

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 914 079**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08J 3/24** (2006.01)

**C08F 4/659** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2014 PCT/US2014/022605**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14164498**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2014 E 14716675 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2022 EP 2970529**

54 Título: **Resinas acopladas radicalariamente y procedimientos para fabricar y utilizar las mismas**

30 Prioridad:

**13.03.2013 US 201313799471**

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

**07.06.2022**

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP  
(100.0%)  
10001 Six Pines Drive  
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**YANG, QING;  
MCDANIEL, MAX, P.;  
MARTIN, JOEL, L.;  
CRAIN, TONY, R.;  
WHARRY, STEVE M.;  
CRUZ, CARLOS A.;  
BARR, JARED, L. y  
YU, YOU LU**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 914 079 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

Resinas acopladas radicalmente y procedimientos para fabricar y utilizar las mismas

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a polímeros novedosos y procedimientos para fabricar y utilizar los mismos. Más específicamente, la presente divulgación se refiere a polímeros que tienen procesabilidad mejorada.

10 **Antecedentes**

Los polímeros, tales como los homopolímeros y copolímeros de polietileno, se utilizan para la producción de un amplio abanico de artículos. El uso de un polímero particular en una aplicación particular dependerá del tipo de propiedades físicas y/o mecánicas que presente el polímero. Por tanto, hay una necesidad continua de desarrollar polímeros que presenten propiedades físicas y/o mecánicas novedosas y procedimientos para producir estos polímeros.

**Breve resumen**

20 El objeto de la invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

**Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares de las muestras del Ejemplo 3.  
 25 La figura 2 es una gráfica de la variación del índice de fluidez y el índice de fluidez a cargas altas con la carga de peróxido de las muestras del Ejemplo 3.  
 La figura 3 es el análisis mediante SEC-MALS de las muestras del Ejemplo 3  
 La figura 4 es una gráfica de la viscosidad dinámica del fundido de las muestras del Ejemplo 3  
 30 La figura 5 es una gráfica de la viscosidad dinámica del fundido frente a la frecuencia de las muestras del Ejemplo 3  
 La figura 6 es una comparación del peso molecular de una muestra del Ejemplo 3 con resinas de LDPE comerciales.  
 La figura 7 es una comparación de la viscosidad dinámica del fundido de una muestra del Ejemplo 3 con resinas de LDPE comerciales.  
 35 La figura 8 es una comparación de la gráfica de la viscosidad a cizalla cero en función del peso molecular medio ponderado de una muestra del Ejemplo 3 y resinas de LDPE comerciales.  
 La figura 9 es una gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares de muestras del Ejemplo 4.  
 La figura 10 es una gráfica de la variación del índice de fluidez y el índice de fluidez a cargas altas con la carga de peróxido de muestras del Ejemplo 4.  
 40 La figura 11 es una gráfica de la viscosidad dinámica del fundido de muestras del Ejemplo 3.  
 La figura 12 es una gráfica de la viscosidad dinámica del fundido frente a la frecuencia de muestras del Ejemplo 4.  
 La figura 13 es una gráfica del perfil de distribución de pesos moleculares de muestras del Ejemplo 5.  
 La figura 14 es una gráfica de la variación del índice de fluidez con la carga de peróxido de las muestras del Ejemplo 5.  
 45 La figura 15 es una gráfica de la viscosidad dinámica del fundido de muestras del Ejemplo 5.  
 La figura 16 es el análisis mediante SEC-MALS de muestras del Ejemplo 5.  
 La figura 17 es una comparación del peso molecular medio ponderado de muestras del Ejemplo 5 y resinas de LDPE comerciales.  
 La figura 18 es una comparación de la reología dinámica del fundido de muestras del Ejemplo 5 y resinas de LDPE comerciales.  
 50 La Figura 19 es una gráfica del peso molecular medio ponderado y la viscosidad a cizalla cero que compara muestras del Ejemplo 5 con muestras de LDPE comerciales.

**Descripción detallada**

55 En esta invención se dan a conocer polímeros, composiciones poliméricas y procedimientos para fabricar y utilizar los mismos. El procedimiento de la presente divulgación comprende la extrusión reactiva de un polímero precursor (PARPOL) para producir una resina acoplada radicalmente (RCR). En una realización, la RCR presenta una estructura polimérica caracterizada por una frecuencia elevada de variaciones topológicas que dan como resultado un polímero que tiene características reológicas y procesabilidad mejoradas en un amplio intervalo de densidades. En una realización, las variaciones topológicas comprenden ramificación de cadena larga. Los polímeros del tipo dado a conocer en esta invención (es decir, la RCR) pueden estar caracterizados por una estructura polimérica que da como resultado características reológicas del tipo dado a conocer en esta invención.

Para definir con más claridad los términos utilizados en esta invención, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique de otro modo, las siguientes definiciones son aplicables a esta divulgación. Si se utiliza un término en esta divulgación, pero no se define específicamente en esta invención, se puede aplicar la definición del Compendio de terminología química de la IUPAC, 2ª edición (1997), siempre que esa definición no entre en conflicto con ninguna otra divulgación o definición aplicadas en esta invención, o haga que cualquier reivindicación a la que se aplique esa definición resulte imprecisa o inviable. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionados por cualquier documento dado a conocer en esta invención entre en conflicto con la definición o el uso proporcionados en esta invención, prevalecerá la definición o el uso proporcionados en esta invención.

Los grupos de elementos de la tabla se indican utilizando el esquema de numeración indicado en la versión de la tabla periódica de los elementos publicada en Chemical and Engineering News, 63(5), 27, 1985. En algunos casos, un grupo de elementos puede indicarse utilizando un nombre común asignado al grupo; por ejemplo, metales alcalinotérreos (o metales alcalinos) para los elementos del Grupo 1, metales alcalinotérreos (o metales alcalinos) para los elementos del Grupo 2, metales de transición para los elementos de los Grupos 3-12 y halógenos para los elementos del Grupo 17.

Un «grupo» químico se describe según la forma en que ese grupo se obtiene formalmente a partir de un compuesto de referencia o «precursor», por ejemplo, mediante el número de átomos de hidrógeno eliminados formalmente del compuesto precursor para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esta manera. Estos grupos pueden utilizarse como sustituyentes o coordinarse o unirse a átomos metálicos. A modo de ejemplo, un «grupo alquilo» se puede obtener formalmente eliminando un átomo de hidrógeno de un alcano, mientras que un «grupo alquileno» se puede obtener formalmente eliminando dos átomos de hidrógeno de un alcano. Además, puede utilizarse un término más general para abarcar un abanico de grupos que se obtienen formalmente eliminando cualquier número («uno o más») de átomos de hidrógeno de un compuesto precursor, que en este ejemplo puede describirse como un «grupo alcano», y que abarca un «grupo alquilo», un «grupo alquileno» y materiales que tienen tres o más átomos de hidrógeno, según sea necesario para la situación, eliminados del alcano. A lo largo de la presente, la divulgación de que un sustituyente, un ligando u otro resto químico puede constituir un «grupo» particular implica que se siguen las reglas conocidas de estructura química y formación de enlaces cuando ese grupo se emplea como se describe. Cuando se describe un grupo como «obtenido mediante», «obtenido a partir de», «formado mediante» o «formado a partir de», dichos términos se utilizan en un sentido formal y no están destinados a reflejar ningún procedimiento o método sintéticos específicos, a menos que se especifique de otro modo o el contexto lo requiera de otro modo.

El término «sustituido», cuando se utiliza para describir un grupo, por ejemplo, cuando se hace referencia a un análogo sustituido de un grupo o particular, está destinado a describir cualquier resto distinto del hidrógeno que sustituye formalmente a un átomo de hidrógeno en ese grupo, y no está destinado a ser limitante. También puede hacerse referencia a un grupo o grupos en esta invención como «insustituido» o mediante términos equivalentes, tales como «no sustituido», que se refiere al grupo original en el que un resto distinto del hidrógeno no sustituye a un átomo de hidrógeno en ese grupo. «Sustituido» no está destinado a ser limitante e incluye sustituyentes inorgánicos o sustituyentes orgánicos.

A menos que se especifique de otro modo, cualquier grupo que contiene carbono para el que no se especifica el número de átomos de carbono puede tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30 átomos de carbono, o cualquier intervalo o combinación de intervalos entre estos valores. Por ejemplo, a menos que se especifique de otro modo, cualquier grupo que contiene carbono puede tener de 1 a 30 átomos de carbono, de 1 a 25 átomos de carbono, de 1 a 20 átomos de carbono, de 1 a 15 átomos de carbono, de 1 a 10 átomos de carbono o de 1 a 5 átomos de carbono, y similares. Además, pueden utilizarse otros identificadores o términos calificativos para indicar la presencia o ausencia de un sustituyente particular, una regioquímica y/o estereoquímica particulares, o la presencia o ausencia de una estructura o cadena principal subyacentes ramificadas.

En esta divulgación prevalecerán las reglas de nomenclatura orgánica habituales. Por ejemplo, cuando se hace referencia a compuestos o grupos sustituidos, las referencias a patrones de sustitución se toman para indicar que el uno o más grupos indicados están situados en la posición indicada y que todas las demás posiciones no indicadas son hidrógeno. Por ejemplo, la referencia a un grupo fenilo sustituido en 4 indica que hay un sustituyente distinto del hidrógeno situado en la posición 4 y átomos de hidrógeno situados en las posiciones 2, 3, 5 y 6. A modo de otro ejemplo, la referencia a un grupo naft-2-ilo sustituido en 3 indica que hay un sustituyente distinto del hidrógeno situado en la posición 3 y átomos de hidrógeno situados en las posiciones 1, 4, 5, 6, 7 y 8. Las referencias a compuestos o grupos que tienen sustituciones en otras posiciones, además de la posición indicada, se indicarán utilizando «que comprende» o alguna otra expresión alternativa. Por ejemplo, una referencia a un grupo fenilo que comprende un sustituyente en la posición 4 se refiere a un grupo que tiene un átomo distinto del hidrógeno en la posición 4 e hidrógeno o cualquier grupo distinto del hidrógeno en las posiciones 2, 3, 5 y 6.

Las realizaciones dadas a conocer en esta invención pueden proporcionar los materiales enumerados como adecuados para satisfacer una característica particular de la realización acotada por el término «o». Por ejemplo, una característica particular del objeto divulgado puede darse a conocer como se indica a continuación: la Característica X puede ser A, B o C. También se contempla que, para cada característica, la afirmación también puede expresarse como una lista de alternativas, de modo tal que la afirmación «La Característica X es A, alternativamente B, o

alternativamente C» también es una realización de la presente divulgación, se mencione o no explícitamente la afirmación.

5 En esta invención, el polímero se refiere tanto a un material recogido como el producto de una reacción de polimerización (por ejemplo, una resina virgen o del reactor) como a una composición polimérica que comprende un polímero y uno o más aditivos. El etileno puede polimerizarse utilizando los métodos dados a conocer en esta invención para producir un polímero del tipo dado a conocer en esta invención. El polímero puede comprender un homopolímero. Debe entenderse que puede estar presente una cantidad irrelevante de comonomero en los polímeros dados a conocer en esta invención y el polímero se seguirá considerando un homopolímero. En esta invención, una cantidad irrelevante de un comonomero se refiere a una cantidad que no influye sustancialmente en las propiedades del polímero dado a conocer en esta invención. Por ejemplo, un comonomero puede estar presente en una cantidad inferior a aproximadamente 1,0 % en peso, 0,5 % en peso, 0,1 % en peso o 0,01 % en peso, en base al peso total de polímero.

15 En una realización alternativa, el polímero es un copolímero. Los ejemplos de comonomeros adecuados incluyen, sin limitación, hidrocarburos insaturados que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y mezclas de los mismos. El PARPOL es un polímero de etileno, por ejemplo, polietileno (PE). Los PARPOL se utilizan para formar los polímeros novedosos (por ejemplo, resinas acopladas radicalariamente) de esta divulgación.

20 En una realización, un PARPOL del tipo descrito en esta invención se puede preparar mediante cualquier metodología adecuada, por ejemplo, empleando uno o más sistemas catalíticos, en uno o más reactores, en solución, en suspensión o en fase gaseosa, y/o variando la concentración de monómero en la reacción de polimerización, y/o cambiando cualquiera de/todos los materiales o parámetros implicados en la producción de los PARPOL, como se describirá con más detalle más adelante en esta invención.

25 El PARPOL de la presente divulgación se puede producir utilizando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se emplea en esta invención, «reactor de polimerización» incluye cualquier reactor capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros y/o copolímeros. Los homopolímeros y/o copolímeros producidos en el reactor pueden denominarse resina y/o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen, pero no se limitan a los que pueden denominarse como discontinuos, de suspensión, de fase gaseosa, de solución, de alta presión, tubulares, autoclaves u otro reactor y/o reactores. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales por etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales y/u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender autoclaves y/o reactores tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos continuos y/o discontinuos. Los procedimientos continuos pueden utilizar descargas o transferencias de productos intermitentes y/o continuas. Los procedimientos también pueden incluir el reciclado directo, parcial o total, de monómero sin reaccionar, comonomero sin reaccionar, catalizador y/o cocatalizadores, diluyentes y/u otros materiales del procedimiento de polimerización.

40 Los sistemas de reactor de polimerización de la presente divulgación pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo o diferente tipo, que se hacen funcionar en cualquier configuración adecuada. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización independientes interconectados mediante un sistema de transferencia que posibilita transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia, ya sea manual o automática, de polímero de un reactor al reactor o reactores subsiguientes para polimerización adicional. Alternativamente, la polimerización multietapa o en múltiples etapas puede tener lugar en un único reactor, donde las condiciones se cambian de modo tal que tiene lugar una reacción de polimerización diferente.

50 Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser las mismas o diferentes de las condiciones de funcionamiento del resto de reactores implicados en el procedimiento general para producir el polímero de la presente divulgación. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, reactores múltiples de bucles, reactores múltiples de fase gaseosa, una combinación de reactores de fase gaseosa y de bucles, reactores múltiples de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con reactores de bucles y/o fase gaseosa. Los reactores múltiples se pueden hacer funcionar en serie o en paralelo. En una realización, se puede emplear cualquier disposición y/o cualquier combinación de reactores para producir el polímero de la presente divulgación.

60 Según una realización, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucles. Dichos reactores pueden comprender bucles verticales u horizontales. El monómero, el diluyente, el sistema catalítico y, opcionalmente, cualquier comonomero pueden alimentarse de manera continua a un reactor de suspensión de bucles, en el que se produce la polimerización. Generalmente, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y/o un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede vaporizar para eliminar los líquidos que comprenden el diluyente del polímero, monómero y/o comonomero sólido. Se pueden utilizar diversas tecnologías para esta etapa de separación, que incluyen, pero no se limitan a, vaporización, que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión;

separación por acción ciclónica en un ciclón o un hidrociclón; separación por centrifugación; u otro procedimiento apropiado de separación.

5 Los procedimientos adecuados de polimerización en suspensión (también denominados procedimientos en forma de partículas) se dan a conocer en las patentes de Estados Unidos n.º 3 248 179, 4 501 885, 5 565 175, 5 575 979, 6 239 235, 6 262 191 y 6 833 415, por ejemplo.

10 Los diluyentes adecuados utilizados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se está polimerizando y los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden producirse en masa, en condiciones en las que no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se da a conocer en la patente de Estados Unidos n.º 5 455 314.

15 Según otra realización más, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente continua de reciclado que contiene uno o más monómeros recirculados de manera continua a través de un lecho fluidizado, en presencia del catalizador, en condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado puede retirarse del lecho fluidizado y reciclarse de vuelta al reactor. Simultáneamente, el producto de polímero se puede retirar del reactor y se puede agregar un monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en varias etapas, en el que las olefinas se polimerizan en fase gaseosa en al menos dos zonas independientes de polimerización en fase gaseosa mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se da a conocer en las patentes de Estados Unidos n.º 4 588 790, 5 352 749 y 5 436 304.

25 Según otra realización más, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómeros, iniciadores o catalizadores nuevos. El monómero puede arrastrarse en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden arrastrarse en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. Puede emplearse apropiadamente calor y presión para obtener condiciones óptimas de la reacción de polimerización óptimas.

30 Según otra realización, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución, donde el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Puede emplearse un vehículo que comprenda un diluyente orgánico o un exceso de monómero. Si se desea, el monómero puede ponerse en contacto en fase de vapor con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

45 Los reactores de polimerización adecuados para la presente divulgación pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de material de partida, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes del catalizador y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Los sistemas de reactores adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas de purificación de la materia prima, almacenamiento y preparación de catalizador, extrusión, refrigeración del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del procedimiento.

50 Las condiciones que se controlan para conseguir la eficiencia de la polimerización y para proporcionar las propiedades del polímero incluyen, pero no se limitan a, la temperatura, la presión, el tipo y la cantidad de catalizador o cocatalizador y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede influir en la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de pesos moleculares. Las temperaturas de polimerización adecuadas pueden ser cualquier temperatura inferior a la temperatura de despolimerización, según la ecuación de energía libre de Gibbs. Habitualmente, esto incluye de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo, y/o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, en función del tipo de reactor de polimerización y/o procedimiento de polimerización.

60 Las presiones adecuadas también variarán en función del reactor y el procedimiento de polimerización. La presión para la polimerización en fase líquida en un reactor de bucles es habitualmente inferior a 6895 kPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa suele ser de aproximadamente 1379-3447 kPa (200-500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclaves se realiza generalmente de aproximadamente 137 895 a 517 106 kPa (20 000 a 75 000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden hacer funcionar en una región supercrítica que se presenta a temperaturas y presiones generalmente superiores. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

65 La concentración de diversos reactivos se puede controlar para producir polímeros con determinadas propiedades

físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que formará el polímero y el procedimiento para formar ese producto se pueden modificar para determinar las propiedades deseadas del producto final. Las propiedades mecánicas incluyen, pero no se limitan a, la resistencia a la tracción, el módulo de flexión, la resistencia al impacto, la fluencia, la relajación de la tensión y las pruebas de dureza. Las propiedades físicas incluyen, pero no se limitan a, la densidad, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la temperatura de fusión, la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización del fundido, la densidad, la estereorregularidad, la propagación de grietas, la ramificación de cadena corta, la ramificación de cadena larga y las mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y donantes de electrones son generalmente importantes para producir propiedades específicas del polímero. Puede utilizarse comonómero para controlar la densidad del producto. Puede utilizarse hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Pueden utilizarse cocatalizadores para alquilar, eliminar con trampa venenos y/o controlar el peso molecular. La concentración de venenos se puede minimizar, ya que los venenos pueden afectar a las reacciones y/o afectar de otro modo a las propiedades del producto de polímero. Pueden utilizarse modificadores para controlar las propiedades del producto, y los donantes de electrones pueden afectar a la estereorregularidad.

En una realización, un procedimiento para preparar un PARPOL comprende poner en contacto un monómero de etileno con un sistema catalítico en condiciones adecuadas para la formación de un polímero del tipo descrito en esta invención. En una realización, el sistema catalítico comprende un complejo de metal de transición. Los términos «composición catalítica», «mezcla catalítica», «sistema catalítico», y similares, no dependen del producto o la composición reales resultantes del contacto o la reacción de los componentes de las mezclas, la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del cocatalizador, el catalizador, cualquier monómero de olefina utilizado para preparar una mezcla previa, o el soporte del activador, después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos «composición catalítica», «mezcla catalítica» y «sistema catalítico» pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

En una realización, un sistema catalítico adecuado para la preparación de un PARPOL comprende un catalizador que contiene metaloceno. Los ejemplos no limitantes de catalizadores que contienen metaloceno adecuados para su uso en esta divulgación se describen con más detalle en las patentes de Estados Unidos n.º 4 939 217; 5 191 132; 5 210 352; 5 347 026; 5 399 636; 5 401 817; 5 420 320; 5 436 305; 5 451 649; 5 496 781; 5 498 581; 5 541 272; 5 554 795; 5 563 284; 5 565 592; 5 571 880; 5 594 078; 5 631 203; 5 631 335; 5 654 454; 5 668 230; 5 705 478; 5 705 579; 6 187 880; 6 509 427; 7 026 494, y la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 20100190926 A1. Otros procedimientos para preparar compuestos de metaloceno adecuados para su uso en esta divulgación se han descrito en la bibliografía, tal como en: Koppl, A. Alt, H. G. J. Mol. Catal. A. 2001, 165, 23; Kajigaeshi, S.; Kadowaki, T.; Nishida, A.; Fujisaki, S. The Chemical Society of Japan, 1986, 59, 97; Alt, H. G.; Jung, M.; Kehr, G. J. Organomet. Chem. 1998, 562, 153-181 y Alt, H. G.; Jung, M. J. Organomet. Chem. 1998, 568, 87-112. Los siguientes tratados también describen dichos procedimientos: Wailes, P. C.; Coutts, R. S. P.; Weigold, H. in Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium, Academic; Nueva York, 1974; Cardin, D. J.; Lappert, M. F.; y Raston, C. L.; Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds; Halstead Press; Nueva York, 1986.

En una realización, un sistema catalítico adecuado para la preparación de un PARPOL comprende un catalizador de Ziegler-Natta. Los ejemplos no limitantes de catalizadores de Ziegler-Natta adecuados para su uso en esta divulgación se describen con más detalle en las patentes de Estados Unidos n.º 6 174 971 y 6 486 274.

En una realización, un sistema catalítico adecuado para la preparación de un PARPOL comprende un catalizador a base de cromo. Los ejemplos no limitantes de catalizadores a base de cromo adecuados para su uso en esta divulgación se describen con más detalle en las solicitudes de patente de Estados Unidos n.º 20100113851 A1 y 20110201768 A1. Los catalizadores de cromo se utilizan en todo el mundo para la polimerización de polietileno. Los fabricantes de catalizadores preparan los catalizadores, a menudo colocando el cromo sobre un soporte sólido, tal como alúmina, sílice, aluminofosfato, sílice-alúmina, sílice-titanía, sílice-zirconia, arcilla, etc. El soporte ayuda a estabilizar la actividad del cromo y permite que el catalizador se envíe en una forma inactiva al comprador. Una vez que el catalizador llega a una planta de fabricación de polímeros, debe activarse para su uso en el procedimiento de polimerización. Habitualmente, los catalizadores de cromo se activan calcinando o calentando cantidades grandes del catalizador en aire seco, en alguna clase de aparato de activación de tipo recipiente, tal como un activador de lecho fluidizado. Las siguientes referencias se incorporan como ejemplos de catalizadores de cromo que son adecuados para su uso en la presente divulgación: patentes de Estados Unidos n.º 3 887 494, 3 119 569, 4 081 407, 4 152 503, 4 053 436, 4 981 831, 4 364 842, 4 444 965, 4 364 855, 4 504 638, 3 900 457, 4 294 724, 4 382 022, 4 151 122, 4 247 421, 4 248 735, 4 277 587, 4 177 162, 4 735 931, 4 820 785 y 4 966 951.

El PARPOL puede comprender aditivos. Los ejemplos de aditivos incluyen, pero no se limitan a, agentes antiestáticos, colorantes, estabilizantes, nucleadores, modificadores superficiales, pigmentos, agentes de deslizamiento, antibloqueantes, agentes de pegajosidad, aditivos de procesamiento de polímeros y combinaciones de los mismos. En una realización, la composición polimérica comprende negro de humo. Dichos aditivos pueden utilizarse individualmente o en combinación y pueden incluirse en la composición polimérica antes, durante o después de la preparación de la composición del PARPOL, como se describe en esta invención. Dichos aditivos pueden añadirse mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo, durante una etapa de extrusión o preparación de compuestos, tal

como durante la granulación o el procesamiento posterior para fabricar un artículo de uso final. Dichos aditivos pueden añadirse al polímero antes, durante y/o después del procedimiento de extrusión reactiva descrito en esta invención (por ejemplo, pueden añadirse aditivos al PARPOL antes de la extrusión reactiva, pueden añadirse aditivos al PARPOL durante la extrusión reactiva, pueden añadirse aditivos a la forma de resina acoplada radicalariamente (es decir, RCR) resultante de la extrusión reactiva, o combinaciones de los mismos).

Un PARPOL (así como una RCR resultante) puede describirse además por referencia a uno o más parámetros, tales como la densidad, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la modalidad, el índice de fluidez, el índice de fluidez a cargas altas, el parámetro «a» de Carreau-Yasuda, la viscosidad a cizalla cero, el tiempo de relajación, el grado de ramificación (por ejemplo, ramificación de cadena corta y/o larga) y el grado de insaturación. Aunque todos estos parámetros se describen de forma general, se entiende que cada uno de dichos parámetros y las combinaciones de los mismos son aplicables a cualquier PARPOL particular del tipo dado a conocer en esta invención, tal como, a modo de ejemplos no limitantes, homopolímeros de poliolefina (por ejemplo, homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno y propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, etc.).

En una realización, un PARPOL del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizado por un peso molecular medio ponderado ( $M_w$ ) inferior a aproximadamente 100 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 350 g/mol a aproximadamente 50 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 1000 g/mol a aproximadamente 40 000 g/mol; alternativamente de aproximadamente 10 000 g/mol a aproximadamente 40 000 g/mol; o alternativamente de aproximadamente 25 000 g/mol a aproximadamente 40 000 g/mol; un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de aproximadamente 100 g/mol a aproximadamente 40 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 5000 g/mol a aproximadamente 40 000 g/mol; alternativamente de aproximadamente 100 g/mol a aproximadamente 20 000 g/mol; alternativamente de aproximadamente 100 g/mol a aproximadamente 16 000 g/mol; o alternativamente de aproximadamente 500 g/mol a aproximadamente 16 000 g/mol; alternativamente de aproximadamente 1250 g/mol a aproximadamente 16 000 g/mol; y un peso molecular medio z ( $M_z$ ) de aproximadamente 1400 g/mol a aproximadamente 15 000 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 400 000 g/mol a aproximadamente 1 500 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 1400 g/mol a aproximadamente 750 000 g/mol; alternativamente de aproximadamente 4 000 g/mol a aproximadamente 600 000 g/mol; alternativamente de aproximadamente 40 000 g/mol a aproximadamente 600 000 g/mol; o alternativamente de aproximadamente 100 000 g/mol a aproximadamente 600 000 g/mol. El  $M_w$  describe el tamaño promedio de una composición polimérica y puede calcularse según la ecuación 1:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1)$$

donde  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ . Todos los promedios de pesos moleculares se expresan en gramos por mol (g/mol) o Daltons (Da). El  $M_n$  es el promedio habitual de los pesos moleculares de los polímeros individuales calculado midiendo el peso molecular  $M_i$  de las moléculas de polímero  $N_i$ , sumando los pesos y dividiendo por el número total de moléculas de polímero, según la ecuación 2:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (2)$$

El  $M_z$  es un promedio de pesos moleculares de orden superior que se calcula según la ecuación 3:

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (3)$$

donde  $N_i$  es el número de moléculas de peso molecular  $M_i$ .

La distribución de pesos moleculares (MWD) del PARPOL puede estar caracterizada por la relación del  $M_w$  al  $M_n$ , que también se denomina índice de polidispersidad (PDI) o, sencillamente, polidispersidad. Un PARPOL del tipo dado a conocer en esta invención puede tener un PDI de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, o alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 3.

La relación del  $M_z$  al  $M_w$  es otro indicio de la amplitud de la distribución de pesos moleculares de un polímero. Un PARPOL del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizado además por una relación ( $M_z/M_w$ ) de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 15, alternativamente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 12, o alternativamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10.

Un PARPOL del tipo descrito en esta invención puede ser un polímero multimodal. En este documento, la «modalidad» de un polímero se refiere a la forma de su curva de distribución de pesos moleculares, es decir, al aspecto de la gráfica de la fracción en peso del polímero, la frecuencia o el número en función de su peso molecular, como puede presentarse mediante, por ejemplo, cromatografía de permeación en gel (GPC). La fracción en peso de polímero se refiere a la fracción en peso de moléculas de un tamaño dado. Un polímero que tiene una curva de distribución de pesos moleculares que presenta un único pico puede denominarse polímero unimodal, un polímero que tiene una curva que presenta dos picos distintos puede denominarse polímero bimodal o seudobimodal, un polímero que tiene una curva que presenta tres picos distintos pueden denominarse polímero trimodal, etc. Los polímeros que tienen curvas de distribución de pesos moleculares que presentan más de un pico pueden denominarse colectivamente polímeros o resinas multimodales. Se reconoce que, en algunos casos, un polímero multimodal puede parecer que tiene un único pico mediante, por ejemplo, análisis por GPC, cuando en realidad el propio polímero es multimodal. En dichos casos, la superposición de picos puede ocultar la presencia de otros picos y puede sugerir unimodalidad, cuando en realidad la multimodalidad es una representación más exacta de la naturaleza del polímero o los polímeros.

En una realización, el PARPOL está caracterizado como polímero bimodal. Dicho PARPOL bimodal puede presentar dos picos distintos atribuibles a un componente de peso molecular superior (HMW) y un componente de peso molecular inferior (LMW). En una realización, el componente de peso molecular inferior tiene un  $M_w$  que varía de aproximadamente 350 g/mol a aproximadamente 100 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 1000 g/mol a aproximadamente 40 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 10 000 g/mol a aproximadamente 40 000 g/mol, o alternativamente de aproximadamente 25 000 g/mol a aproximadamente 40 000 g/mol y está presente en la composición de PARPOL en una cantidad de aproximadamente 0 por ciento en peso (% en peso) a menos de aproximadamente 100 % en peso, alternativamente de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 100 % en peso, o alternativamente de aproximadamente 75 % a aproximadamente 100 % en peso, en base al peso total de polímero. En una realización, el componente HMW tiene un  $M_w$  que varía de aproximadamente 40 000 g/mol a aproximadamente 100 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 50 000 g/mol a aproximadamente 100 000 g/mol, o alternativamente de aproximadamente 75 000 g/mol a aproximadamente 100 000 g/mol y está presente en la composición de PARPOL en una cantidad superior a aproximadamente 0 % en peso a menos de aproximadamente 100 % en peso, alternativamente de aproximadamente 25 % en peso a aproximadamente 100 % en peso, o alternativamente de aproximadamente 50 % a aproximadamente 100 % en peso, en base al peso total de polímero.

Un PARPOL del tipo descrito en esta invención está caracterizado por un índice de fluidez, MI, mayor o igual a aproximadamente 200 dg/min. El índice de fluidez (MI) se refiere a la cantidad de un polímero que puede forzarse a través del orificio de un reómetro de extrusión de 2,1 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2160 gramos en diez minutos a 190 °C, como se determina según la norma ASTM D1238.

En una realización, un PARPOL del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizado por un índice de fluidez a cargas altas, HLMI, mayor o igual a aproximadamente 100 dg/min; alternativamente en el intervalo de aproximadamente 100 dg/min a aproximadamente 5000 dg/min; alternativamente de aproximadamente 500 dg/min a aproximadamente 5000 dg/min, o alternativamente de aproximadamente 750 dg/min a aproximadamente 5000 dg/min. El HLMI representa la velocidad de flujo de un polímero fundido a través de un orificio de 2,1 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21 600 gramos a 190 °C, como se determina según la norma ASTM D1238.

En una realización, un PARPOL del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizado por una respuesta a cizalla en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 500, alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 50, o alternativamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20. La respuesta a cizalla se refiere a la relación del índice de fluidez a cargas altas al índice de fluidez (HLMI/MI).

En una realización, un PARPOL del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizado por un parámetro «a» de Carreau-Yasuda en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 2,0, alternativamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,0, o alternativamente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,8. El parámetro «a» de Carreau-Yasuda (CY-a) se define como el parámetro de amplitud reológica. La amplitud reológica se refiere a la amplitud de la región de transición entre la velocidad de cizalla newtoniana y de tipo ley de potencia para un polímero o a la dependencia de la viscosidad del polímero de la frecuencia. La amplitud reológica es función de la distribución de tiempos de relajación de un polímero, que a su vez es función de la estructura o arquitectura molecular del polímero. El parámetro «a» de CY se puede obtener adoptando la regla de Cox-Merz y calcular ajustando las curvas de flujo generadas en los experimentos oscilatorios dinámicos de barrido de frecuencia en la región viscoelástica lineal con un modelo de Carreau-Yasuda (CY) modificado, que se representa mediante la ecuación 4:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta_0 \left[ 1 + (\tau_y \omega)^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (4)$$

donde

$\eta^*(\omega)$  = magnitud de la viscosidad compleja a cizalla (Pa·s)

$\eta_0$  = viscosidad a cizalla cero (Pa·s) [define la meseta newtoniana]

$\omega$  = frecuencia angular de deformación a cizalla oscilatoria (es decir, velocidad de cizalla (1/s))

$\alpha$  = parámetro de amplitud reológica

5  $\tau_n$  = tiempo de relajación viscosa (s) [describe la ubicación en el tiempo de la región de transición]

$n$  = constante de la ley de potencia [define la pendiente final de la región de velocidad de cizalla alta].

Para facilitar el ajuste del modelo, la constante de la ley de potencia  $n$  se mantiene a un valor constante (es decir, 0,1818). Las viscosidades dinámicas de cizalla pueden medirse experimentalmente, y los datos pueden ajustarse a la ecuación 4 de CY para determinar los valores de  $\eta_0$  y otros parámetros reológicos. Los detalles de la importancia y la interpretación del modelo de CY y los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber and H. H. Chiang, Rheol. Acta, 28, 321 (1989); C.A. Hieber and H.H. Chiang, Polym. Eng. Sci., 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong and O. Hassager, Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics, 2ª edición, John Wiley & Sons (1987), cada uno de ellos incorporado por referencia en su totalidad en esta invención.

La viscosidad a cizalla cero se refiere a la viscosidad del polímero a una velocidad de cizalla cero y es indicativa de la estructura molecular de los materiales. Además, para los fundidos de polímero, la viscosidad a cizalla cero es a menudo un indicador útil de los atributos de procesamiento, tales como la resistencia del fundido, en las tecnologías de moldeo por soplado y espumado, y la estabilidad de las burbujas en el soplado de películas. Por ejemplo, cuanto mayor es la viscosidad a cizalla cero, mejor es la resistencia del fundido o la estabilidad de las burbujas. En una realización, un PARPOL del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizado por una viscosidad a cizalla cero ( $\eta_0$ ), definida por la ecuación 4, en el intervalo de aproximadamente 1,0E+00 Pa·s a aproximadamente 1,0E+06 Pa·s, alternativamente de aproximadamente 1,0E+00 Pa·s a aproximadamente 1,0E+05 Pa·s, o alternativamente de aproximadamente 1,0E+00 Pa·s a aproximadamente 1,0E+03 Pa·s.

En una realización, un PARPOL del tipo descrito en esta invención tiene un tiempo de relajación ( $\tau_n$ ), definido por la ecuación 4, en el intervalo de aproximadamente 1,0E-03 s a aproximadamente 1,0E+08 s, alternativamente de aproximadamente 1,0E-02 s a aproximadamente 1,2E+04 s, o alternativamente de aproximadamente 1,0E-02 s a aproximadamente 1,0E+03 s. La velocidad de relajación se refiere a los tiempos de relajación viscosa del polímero y es indicativa de una distribución de tiempos de relajación asociada a la distribución amplia de pesos moleculares.

Un PARPOL del tipo dado a conocer en esta invención puede estar caracterizado además por el grado y la naturaleza de la ramificación presente en los componentes individuales de la composición polimérica y/o en la composición polimérica en su conjunto. La ramificación de cadena corta (SCB) se conoce por sus efectos sobre propiedades de los polímeros tales como la rigidez, las propiedades de tracción, la resistencia al calor, la dureza, la resistencia a la permeación, la contracción, la resistencia a la fluencia, la transparencia, la resistencia al agrietamiento por esfuerzo, la flexibilidad, la resistencia al impacto y las propiedades en estado sólido de polímeros semicristalinos tales como el polietileno. A los efectos de esta divulgación, SCB se define como una ramificación que comprende cadenas que tienen un número de átomos de carbono que varía de aproximadamente 1 átomo de carbono a aproximadamente 20 átomos de carbono, alternativamente de aproximadamente 1 átomo de carbono a aproximadamente 10 átomos de carbono, o alternativamente de aproximadamente 1 átomo de carbono a aproximadamente 6 átomos de carbono.

El contenido de SCB puede determinarse como el número de SCB por 1000 átomos de carbono (SCB/10<sup>3</sup> carbonos). En una realización, un PARPOL del tipo descrito en esta invención puede presentar ramificación de cadena corta (para la composición en su conjunto) por 1000 átomos de carbono en el intervalo de aproximadamente 0 carbonos a aproximadamente 40 carbonos, alternativamente de aproximadamente 0 carbonos a aproximadamente 35 carbonos, o alternativamente de aproximadamente 0 carbonos a aproximadamente 25 carbonos. La ramificación de cadena corta puede determinarse utilizando cualquier metodología adecuada, tal como cromatografía de permeación de gases o cromatografía de exclusión por tamaño acoplada a espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier.

En una realización, un PARPOL del tipo descrito en esta invención puede caracterizarse como un polímero ramificado donde el grado de ramificación de cadena larga (LCB) presente en el polímero es bajo. A los efectos de esta divulgación, LCB se define como una ramificación que comprende cadenas que tienen un número de átomos de carbono que varía de aproximadamente 50 átomos de carbono a aproximadamente 11 000 átomos de carbono, alternativamente de aproximadamente 75 átomos de carbono a aproximadamente 9000 átomos de carbono, o alternativamente de aproximadamente 100 átomos de carbono a aproximadamente 7200 átomos de carbono. La ramificación de la cadena polimérica puede medirse utilizando cualquier metodología adecuada, tal como resonancia magnética nuclear (RMN) o la técnica de cromatografía de exclusión por tamaño-dispersión de luz multiángulo (SEC-MALS). Los procedimientos para la determinación de la distribución de la ramificación de cadena larga se describen con más detalle en Polymer (2005) Volumen 46, Edición 14, páginas 5165-5182.

En una realización, un PARPOL del tipo dado a conocer en esta invención puede estar caracterizado por un grado alto de insaturación en comparación con las resinas de polietileno obtenidas con Ziegler o cromo. Sin desear limitarnos a la teoría, en general, hay cuatro tipos de grupos olefínicos presentes en concentraciones suficientes en los polímeros de polietileno para justificar su consideración, uno o más de los cuales se pueden encontrar habitualmente en cualquier polietileno: (i) insaturación de vinilo, R-CH=CH<sub>2</sub>, que también puede denominarse insaturación terminal; (ii)

insaturación trans-vinileno, R-CH=CH-R', que también puede denominarse insaturación trans interna o insaturación trans; (iii) insaturación de cis-vinilideno e (iv) insaturación de vinilideno o metileno pendiente, RR'C=CH<sub>2</sub>. La insaturación de vinilo se puede expresar como el número de grupos de vinilo presentes por 1000 átomos de carbono y se determina según la norma ASTM D6248. Las insaturaciones cis y trans se pueden expresar como el número de grupos de trans-vinilideno presentes por 1000 átomos de carbono y se determinan según la norma ASTM D6248. La insaturación de vinilideno se puede expresar como el número de grupos de cis- o trans-vinilideno presentes por 1000 átomos de carbono y se determina según la norma ASTM D3124. El grado total de instauración de un polímero puede calcularse como se indica a continuación: instauración total = instauración de vinilo + instauración cis + instauración trans + instauración de vinilideno. La insaturación total representa el número total de grupos insaturados presentes por 1000 átomos de carbono.

En una realización, un PARPOL del tipo dado a conocer en esta invención puede estar caracterizado por una insaturación de vinilo por 1000 átomos de carbono de aproximadamente 0 a aproximadamente 10, alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 5, o alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 2. En una realización, un PARPOL del tipo dado a conocer en esta invención puede estar caracterizado por una instauración trans de aproximadamente 0 a aproximadamente 3, alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 2, o alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 1. En una realización, un PARPOL del tipo dado a conocer en esta invención puede estar caracterizado por una insaturación de vinilideno de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,5, alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,4, o alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,3. En una realización, un PARPOL del tipo dado a conocer en esta invención puede estar caracterizado por una insaturación total de aproximadamente 0 a aproximadamente 14, alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 7, o alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 3.

Un PARPOL del tipo descrito en esta invención se somete a uno o más procedimientos para aumentar el grado de ramificación de cadena larga y/o insaturación. Un procedimiento para aumentar el grado de ramificación de cadena larga en un PARPOL comprende el acoplamiento radicalario. Una resina acoplada radicalariamente (RCR) se produce mediante extrusión reactiva de una mezcla que comprende un PARPOL del tipo dado a conocer en esta invención, un compuesto de acoplamiento y un coagente opcional.

La mezcla comprende un compuesto de acoplamiento. Los compuestos de acoplamiento adecuados para su uso en la mezcla comprenden peróxidos orgánicos, azidas, compuestos azoicos, silanos o combinaciones de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de peróxidos orgánicos adecuados para su uso en esta divulgación incluyen peróxidos de dialquilo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-*t*-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(*t*-butilperoxi)hexano (DHBP), peróxidos de diacilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peroxiésteres, peroxi-2-etilhexanoato de *t*-butilo, peroxicarbonato de *OO*-(*t*-butil)-*O*-(2-etilhexilo), peroxi-3,5,5-trimetilhexilhexanoato de *t*-butilo, peroxibenzoato de *t*-butilo, diperoxicetales, peróxidos de diacilo, peróxidos de *t*-amilo, valerato de *n*-butil-4,4-di-(peroxi-*t*-butilo) y similares, o combinaciones de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de azidas adecuadas para su uso en esta divulgación incluyen R-N<sub>3</sub>, R-C(O)-N<sub>3</sub>, R-O-C(O)-N<sub>3</sub>, (RO<sub>2</sub>)-(PO)-N<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>P(O)-N<sub>3</sub>, R<sub>3</sub>-Si-N<sub>3</sub>, R-SO<sub>2</sub>-N<sub>3</sub>, o combinaciones de las mismas, donde R puede ser un alquilo, arilo, éter, siloxano, silano, heterociclo, haloalquilo, haloarilo, no sustituidos o sustituidos de forma inerte, o cualquier combinación de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de compuestos azoicos adecuados para su uso en esta divulgación incluyen compuestos de R<sup>1</sup>-N<sub>2</sub>-R<sup>2</sup>, donde cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> puede ser independientemente un alquilo, arilo, éter, siloxano, silano, heterociclo, haloalquilo, haloarilo, no sustituidos o sustituidos de forma inerte, o cualquier combinación de los mismos.

En una realización, el compuesto de acoplamiento está presente en la mezcla en una cantidad de aproximadamente 0,001 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, o alternativamente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 3 % en peso, en base al peso total de la mezcla.

En una realización, la mezcla comprende un coagente. Sin desear limitarnos a la teoría, un coagente es un compuesto que facilita la formación de una concentración superior de sitios reactivos. Muchas reacciones improductivas, tales como la escisión del polímero u otras reacciones perjudiciales, se ven favorecidas cinéticamente y, habitualmente, solo una concentración muy alta de sitios reactivos (por ejemplo, sitios de radicales) en la cadena principal del polímero permite que se produzca la formación efectiva del producto. En general, el coagente aumenta la concentración local de grupos muy reactivos (por ejemplo, radicales). En una realización, el coagente comprende un coagente de Tipo I, un coagente de Tipo II o combinaciones de los mismos.

En esta invención, un coagente de Tipo I se refiere a compuestos polares de peso molecular bajo (por ejemplo, inferior a aproximadamente 500 g/mol) que forman radicales mediante reacciones de adición. En una realización, el coagente de Tipo I comprende acrilatos multifuncionales, metacrilatos multifuncionales, dimaleimidados o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de coagentes de Tipo I adecuados para su uso en la presente divulgación incluyen, sin limitación,

triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de etilenglicol, N,N'-m-fenilendimaleimida, diacrilato de zinc y dimetacrilato de zinc.

En esta invención, un coagente de Tipo II se refiere a materiales que forman radicales principalmente mediante abstracción de hidrógeno. Los coagentes de Tipo II adecuados para su uso en la presente divulgación incluyen, sin limitación, cianuratos que contiene alquilo, isocianuratos, ftalatos, homopolímeros de dienos, copolímeros de dienos, compuestos aromáticos de vinilo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de coagentes de Tipo II adecuados para su uso en la presente divulgación incluyen, sin limitación, cianurato de trialilo (TAC), isocianurato de trialilo, triacrilato de pentaeritriol, p-benzoquinona, vinil-poli(butadieno), copolímero de vinilo y estireno-butadieno.

En una realización, el coagente opcional está presente en la mezcla en una cantidad de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 5 % en peso, alternativamente de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 1 % en peso, o alternativamente de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 0,5 % en peso, en base al peso total de la mezcla.

La extrusión reactiva es una técnica de procesamiento de polímeros que implica el uso de una extrusora de polímeros como reactor químico en el que los componentes individuales pueden unirse mediante una reacción química mientras están dentro de la extrusora. Las extrusoras reactivas típicas consisten en uno o dos tornillos horizontales que pueden girarse mediante el uso de un motor fijado a un extremo de un tornillo. La extrusora reactiva puede programarse con un termostato a una determinada temperatura en toda su longitud, o se le puede aplicar un gradiente de temperatura en toda su longitud, según un perfil de temperatura deseado. Sin desear limitarnos a la teoría, el tiempo de residencia de una extrusora reactiva puede definirse como el tiempo que pasan dentro de la extrusora los componentes que se alimentan a la extrusora reactiva.

En una realización, el perfil de temperatura (es decir, el gradiente de temperatura aplicado en toda su longitud) durante el procedimiento de extrusión reactiva varía de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 300 °C, alternativamente de aproximadamente 145 °C a aproximadamente 250 °C, alternativamente de aproximadamente 145 °C a aproximadamente 230 °C, o alternativamente de aproximadamente 190 °C a aproximadamente 215 °C.

En una realización, el tiempo de residencia durante el procedimiento de extrusión reactiva varía de aproximadamente 1 s a aproximadamente 10 min, alternativamente de aproximadamente 5 s a aproximadamente 5 min, alternativamente de aproximadamente 10 s a aproximadamente 3 min, o alternativamente de aproximadamente 10 s a aproximadamente 2 min.

En general, se cree que la extrusión reactiva de mezclas del tipo dado a conocer en esta invención da como resultado la formación de radicales libres. Los radicales libres pueden formarse en la cadena de PARPOL mediante escisión homolítica de un enlace C-H. Sin desear limitarnos a la teoría, la escisión homolítica u homólisis de un enlace covalente implica la distribución equitativa de los 2 electrones que forman el enlace covalente a cada uno de los dos átomos que formaban originalmente el enlace covalente, formando así dos radicales libres. Por tanto, someter una mezcla del tipo dado a conocer en esta invención a extrusión reactiva puede dar como resultado la formación de radicales de átomos de carbono, C•, en la cadena principal del PARPOL mediante un mecanismo de escisión homolítica. La extrusión reactiva de una mezcla del tipo dado a conocer en esta invención puede dar como resultado la formación de radicales de átomos de carbono en la cadena principal del PARPOL que reaccionan con otras especies similares en una reacción de acoplamiento carbono-carbono para formar un polímero ramificado que tiene un peso molecular superior al del PARPOL.

Durante el tiempo de residencia de la mezcla sometida al procedimiento de extrusión reactiva se puede producir reiteradamente la escisión homolítica, seguida de reacciones de acoplamiento carbono-carbono, de los polímeros de radicales libres. El producto del procedimiento de extrusión reactiva (es decir, la resina acoplada radicalmente) puede presentar una estructura muy ramificada con un peso molecular que es superior al del PARPOL, como se representa en los datos de SEC-MALS (véase más adelante). En una realización, la RCR tiene un  $M_w$  que es superior al del PARPOL de aproximadamente 20 % a aproximadamente 1000 %, alternativamente de aproximadamente 50 % a aproximadamente 800 %, alternativamente de aproximadamente 75 % a aproximadamente 700 %, o alternativamente de aproximadamente 100 % a aproximadamente 600 %, en base al peso molecular del PARPOL.

En una realización, el PARPOL es un homopolímero de polietileno y el producto RCR es una resina de homopolímero acoplada radicalmente y se denomina  $RCR_{homo}$ . En otra realización, el PARPOL es un copolímero (por ejemplo, un copolímero de etileno y 1-hexeno) y el producto RCR es una resina de copolímero acoplada radicalmente y se denomina  $RCR_{cop}$ . En otra realización más, el PARPOL tiene un peso molecular superior a aproximadamente 20 000 g/mol y el producto RCR es una resina de peso molecular superior acoplada radicalmente  $RCR_{HMW}$ . Debe entenderse que la  $RCR_{homo}$ , la  $RCR_{cop}$  y la  $RCR_{HMW}$  se denominan colectivamente RCR.

En una realización, una RCR del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizada por un  $M_w$  de aproximadamente 50 000 g/mol a aproximadamente 250 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 60 000 g/mol a aproximadamente 175 000 g/mol; alternativamente de aproximadamente 65 000 g/mol a aproximadamente 160 000 g/mol; o alternativamente de aproximadamente 70 000 g/mol a aproximadamente

- 150 000 g/mol; un  $M_n$  de aproximadamente 2000 g/mol a aproximadamente 62 500 g/mol, alternativamente de aproximadamente 2400 g/mol a aproximadamente 43 750 g/mol; alternativamente de aproximadamente 2600 g/mol a aproximadamente 40 000 g/mol; o alternativamente de aproximadamente 2800 g/mol a aproximadamente 37 500 g/mol y un  $M_z$  de aproximadamente 200 000 g/mol a aproximadamente 3 750 000 g/mol, alternativamente de aproximadamente 240 000 g/mol a aproximadamente 2 625 000 g/mol; alternativamente de aproximadamente 260 000 g/mol a aproximadamente 2 400 000 g/mol; o alternativamente de aproximadamente 280 000 g/mol a aproximadamente 2 250 000 g/mol.
- 5
- En una realización, una RCR del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizada por un PDI de aproximadamente 4 a aproximadamente 40, alternativamente de aproximadamente 4 a aproximadamente 20, o alternativamente de aproximadamente 6 a aproximadamente 18.
- 10
- En una realización, la RCR es una  $RCR_{homo}$  y está caracterizada por un PDI de aproximadamente 4 a aproximadamente 30, alternativamente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25, o alternativamente de aproximadamente 14 a aproximadamente 25.
- 15
- En otra realización, la RCR es una  $RCR_{cop}$  y está caracterizada por un PDI de aproximadamente 4 a aproximadamente 20, alternativamente de aproximadamente 4 a aproximadamente 15, o alternativamente de aproximadamente 4 a aproximadamente 10.
- 20
- En otra realización, la RCR es una  $RCR_{cop}$  y está caracterizada por una densidad de aproximadamente 0,94 g/cc a aproximadamente 0,975 g/cc, alternativamente de aproximadamente 0,95 g/cc a aproximadamente 0,975 g/cc, o alternativamente de aproximadamente 0,96 g/cc a aproximadamente 0,975 g/cc.
- 25
- En una realización, la RCR es una  $RCR_{homo}$  y está caracterizada por un índice de fluidez, MI, de aproximadamente 0 dg/min a aproximadamente 150 dg/min, alternativamente de aproximadamente 0 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, alternativamente de aproximadamente 0 dg/min a aproximadamente 75 dg/min, o alternativamente de aproximadamente 0,4 dg/min a aproximadamente 45 dg/min.
- 30
- En una realización, una RCR del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizada por un índice de fluidez a cargas altas, HMLI, en el intervalo de aproximadamente 0,1 dg/min a aproximadamente 500 dg/min, alternativamente de aproximadamente 10 dg/min a aproximadamente 500 dg/min, o alternativamente de aproximadamente 25 dg/min a aproximadamente 500 dg/min.
- 35
- En una realización, una RCR del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizada por una respuesta a cizalla (HLM/MI) en el intervalo de aproximadamente 25 a aproximadamente 600, alternativamente de aproximadamente 50 a aproximadamente 500, alternativamente de aproximadamente 75 a aproximadamente 400, o alternativamente de aproximadamente 90 a aproximadamente 250.
- 40
- En una realización, una RCR del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizada por un parámetro «a» de Carreau-Yasuda en el intervalo de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 2,00, alternativamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,00, alternativamente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,80, o alternativamente de aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,50.
- 45
- En una realización, una RCR del tipo descrito en esta invención puede estar caracterizada por una viscosidad a cizalla cero ( $\eta_0$ ) en el intervalo de aproximadamente  $1,0E+01$  Pa-s a aproximadamente  $9,0E+10$  Pa-s, alternativamente de aproximadamente  $1,0E+02$  Pa-s a aproximadamente  $5,0E+08$  Pa-s, alternativamente de aproximadamente  $1,0E+03$  Pa-s a aproximadamente  $3,0E+07$  Pa-s, o alternativamente de aproximadamente  $1,0E+03$  Pa-s a aproximadamente  $2,0E+06$  Pa-s.
- 50
- En una realización, una RCR del tipo descrito en esta invención tiene un  $M_w$  de aproximadamente 50 kDa a aproximadamente 250 kDa, alternativamente de aproximadamente 60 kDa a aproximadamente 175 kDa, alternativamente de aproximadamente 65 kDa a aproximadamente 160 kDa, o alternativamente de aproximadamente 70 kDa a aproximadamente 150 kDa, y una viscosidad a cizalla cero que sigue una función cuadrática descrita por la ecuación:  $y = 2E+09x^2 - 1E+12x + 6E+13$ , en la que x es el  $M_w$ . La función cuadrática se obtiene a partir de una línea hipotética de la gráfica de Janzen-Colby.
- 55
- En una realización, una RCR del tipo descrito en esta invención puede tener un  $M_w$  de aproximadamente 50 kDa a aproximadamente 250 kDa, alternativamente de aproximadamente 60 kDa a aproximadamente 175 kDa, alternativamente de aproximadamente 65 kDa a aproximadamente 160 kDa, o alternativamente de aproximadamente 70 kDa a aproximadamente 170 kDa, y puede estar caracterizada por un valor de  $\tan\theta$  que sigue una función logarítmica descrita por ( $y = -0,072\ln(x) + 0,40161$ ), donde x es el  $M_w$ . La función logarítmica se desarrolló representando gráficamente la tangente de delta frente al peso molecular medio ponderado para la  $RCR_{HMW}$ .
- 60
- $\lambda$ , como se mide mediante SEC-MALS para una RCR del tipo dado a conocer en esta invención, está en el intervalo de  $0,001$  LCB/ $10^3$  carbonos a  $1,5$  LCB/ $10^3$  carbonos, alternativamente de aproximadamente  $0,01$  LCB/ $10^3$  carbonos a
- 65

aproximadamente 1,0 LCB/10<sup>3</sup> carbonos, alternativamente de aproximadamente 0,1 LCB/10<sup>3</sup> carbonos a aproximadamente 0,8 LCB/10<sup>3</sup> carbonos, o alternativamente de aproximadamente 0,1 LCB/10<sup>3</sup> carbonos a aproximadamente 0,5 LCB/10<sup>3</sup> carbonos.

- 5 *R<sub>g</sub>* y *M<sub>w</sub>* tienen una relación de ley de potencia, es decir,  $R_g = K \cdot M_w^a$ , en la que *K* y *a* son constantes. El parámetro para un polímero lineal siempre es mayor que para un polímero ramificado del mismo tipo. En las condiciones experimentales, el parámetro para el control lineal es aproximadamente 0,6. El parámetro es <0,6 para los polímeros ramificados. En una realización, una RCR del tipo dado a conocer en esta invención, con un *M<sub>w</sub>* en el intervalo de aproximadamente 50 kDa a aproximadamente 250 kDa, cuando se somete a análisis por SEC-MALS presenta un parámetro «a» que varía de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,55, alternativamente de aproximadamente 0,30 a aproximadamente 0,52, o alternativamente de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,49.

15 En una realización, la RCR comprende al menos dos tipos de ramificaciones de cadena corta. La RCR puede comprender ramificaciones de cadena corta de etilo, butilo, hexilo, 4-metilpenilo u octilo. En una realización, la RCR es una RCR<sub>homo</sub>. En dicha realización, la RCR<sub>homo</sub> puede estar caracterizada por ramificación de cadena corta por cada 1000 átomos de carbono en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 40, alternativamente de aproximadamente 0 carbonos a aproximadamente 35, alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 30, o alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 25.

20 En otra realización, la RCR comprende una RCR<sub>cop</sub>. En dichas realizaciones, la RCR<sub>cop</sub> puede estar caracterizada por ramificación de cadena corta en el intervalo de aproximadamente 0 % molar de carbonos a aproximadamente 10 % molar, alternativamente de aproximadamente 0 % molar de carbonos a aproximadamente 8 % molar, alternativamente de aproximadamente 0 % molar de carbonos a aproximadamente 5 % molar, o alternativamente de aproximadamente 0 % molar de carbonos a aproximadamente 2 % molar, en base a la espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C.

25 En otra realización más, la RCR comprende una RCR<sub>HMW</sub>. En dicha realización, la RCR<sub>HMW</sub> puede estar caracterizada por ramificación de cadena corta en el intervalo de aproximadamente 1 % molar de carbonos a aproximadamente 10 % molar, alternativamente de aproximadamente 2 % molar de carbonos a aproximadamente 10 % molar, alternativamente de aproximadamente 3 % molar de carbonos a aproximadamente 10 % molar, o alternativamente de aproximadamente 4 % molar de carbonos a aproximadamente 10 % molar, en base a la espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C.

30 Como apreciará un experto en la materia, la SCB de los polímeros de etileno es habitualmente el resultado de la incorporación de comonómeros. Los comonómeros empleados habitualmente en la formación de polímeros de etileno contienen un número par de átomos de carbono (por ejemplo, 1-hexeno, 1-octeno). Las RCR del tipo dado a conocer en esta invención están caracterizadas por SCB que es el resultado de un procedimiento de acoplamiento radicalario que produce ramificaciones que pueden contener un número impar de átomos de carbono. En una realización, una RCR del tipo dado a conocer en esta invención contiene SCB que tiene un número impar de átomos de carbono en una cantidad inferior a 10 %, alternativamente inferior a 7 %, alternativamente inferior a 5 % o alternativamente inferior a 3 %.

40 En una realización, una RCR del tipo dado a conocer en esta invención, que tiene un *M<sub>w</sub>* que varía de aproximadamente 50 kDa a aproximadamente 250 kDa, puede estar caracterizada por un grado de insaturación de vinilo por 1000 átomos de carbono que varía de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,6, alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,4, o alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,3. En una realización, una RCR del tipo dado a conocer, que tiene un *M<sub>w</sub>* que varía de aproximadamente 50 kDa a aproximadamente 250 kDa, puede estar caracterizada por un grado de insaturación trans por 1000 átomos de carbono que varía de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,08, alternativamente de aproximadamente 0, o alternativamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,05.

50 En una realización, las RCR del tipo dado a conocer en esta invención presentan una energía de activación de aproximadamente 30 kJ·mol<sup>-1</sup> a aproximadamente 85 kJ·mol<sup>-1</sup>, alternativamente de aproximadamente 35 kJ·mol<sup>-1</sup> a aproximadamente 80 kJ·mol<sup>-1</sup>, alternativamente de aproximadamente 35 kJ·mol<sup>-1</sup> a aproximadamente 75 kJ·mol<sup>-1</sup>, o alternativamente de aproximadamente 38 kJ·mol<sup>-1</sup> a aproximadamente 65 kJ·mol<sup>-1</sup>. En otra realización, las RCR del tipo dado a conocer en esta invención presentan una energía de activación de aproximadamente 28 kJ·mol<sup>-1</sup> a aproximadamente 85 kJ·mol<sup>-1</sup>, alternativamente de aproximadamente 35 kJ·mol<sup>-1</sup> a aproximadamente 60 kJ·mol<sup>-1</sup>, alternativamente de aproximadamente 37 kJ·mol<sup>-1</sup> a aproximadamente 55 kJ·mol<sup>-1</sup>, o alternativamente de aproximadamente 37 kJ·mol<sup>-1</sup> a aproximadamente 45 kJ·mol<sup>-1</sup>. La energía de activación se refiere al comportamiento termorreológico del complejo y puede calcularse a partir de experimentos reológicos que miden diversos parámetros, tales como las viscosidades a cizalla cero a diferentes temperaturas.

60 Una RCR del tipo dado a conocer en esta invención puede utilizarse en cualquier aplicación adecuada. Por ejemplo, las RCR del tipo dado a conocer en esta invención pueden ser útiles en aplicaciones de óptica no lineal, nanomateriales para la encapsulación de huésped-hospedador, fabricación de híbridos inorgánicos-orgánicos, recubrimientos, lubricantes, adhesivos, compatibilizantes, modificadores de la reología, aditivos de curado, vehículos de colorante, dispersantes, producción de artículos, aplicaciones de película colada y soplada.

65

## Ejemplos

Una vez descrita la divulgación en términos generales, se proporcionan los siguientes ejemplos como realizaciones particulares de la divulgación y para demostrar la puesta en práctica y las ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se proporcionan a modo ilustrativo y no están destinados a limitar la memoria descriptiva ni las reivindicaciones de ninguna manera.

## Caracterización

### 10 Medición por SEC-MALS

SEC-MALS es un procedimiento combinado de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), también conocida como cromatografía de permeación en gel (GPC), con dispersión de luz multiángulo (MALS). Se fijó un fotómetro de dispersión de luz multiángulo DAWN EOS (Wyatt Technology) a un sistema de GPC Waters 150-CV plus mediante una línea de transferencia controlada térmicamente a 145 °C. A un caudal programado de 0,7 mL/min, se eluyó la fase móvil, 1,2,4-triclorobenceno (TCB), que contenía 0,5 g/L de 2,6-di-terc-butil-1,4-metilfenol (BHT) a través de tres (3) columnas A-LS mixtas 20M de 7,5 mm x 300 mm (Polymer Labs, actualmente una empresa de Agilent). Se prepararon soluciones de PE con concentraciones nominales de 1,0 mg/mL a 150 °C durante 3-4 h antes de transferirlas a viales de inyección para SEC que se encontraban en un carrusel calentado a 145 °C. Además de un cromatograma de la concentración, se obtuvieron diecisiete (17) cromatogramas de la dispersión de luz a diferentes ángulos de dispersión para cada inyección. En cada corte cromatográfico, se obtuvo tanto el peso molecular absoluto ( $M$ ) como el radio cuadrático medio, habitualmente conocido como radio de giro,  $R_g$ , a partir del diagrama de Debye. El control de PE lineal empleado en este estudio fue un polietileno de alta densidad (HDPE) con una distribución de pesos moleculares (MWD) amplia (Marlex™ 9640 de CPChem). El incremento del índice de refracción  $dn/dc$  utilizado en este estudio es 0,097 mL/g para PE en TCB a 135 °C.

El sistema DAWN EOS se calibró con tolueno puro a temperatura ambiente para convertir el voltaje medido en intensidad de luz dispersada. Durante la calibración, se filtró tolueno con un filtro de 0,02  $\mu\text{m}$  (Whatman) y se pasó directamente a través de la celda de flujo del detector MALS. A temperatura ambiente, la relación de Rayleigh en las condiciones dadas fue de  $1,406 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Se empleó un patrón estrecho de poliestireno (PS) (American Polymer Standards) de peso molecular de 30 000 g/mol y una concentración de 5-10 mg/mL en TCB para normalizar el sistema a 145 °C. En las condiciones cromatográficas dadas, se estimó que el radio de giro ( $R_g$ ) del poliestireno (PS) era 5,6 nm utilizando la ecuación de Fox-Flory junto con su exponente de Mark-Houwink en las condiciones cromatográficas. Se puede encontrar una descripción más detallada del procedimiento de SEC-MALS en otra parte de este documento.

Los procedimientos para la determinación de la distribución de la ramificación de cadena corta y la ramificación de cadena larga se describen con más detalle en Polymer (2005) Volumen 46, Edición 14, páginas 5165-5182.

### 40 Mediciones reológicas

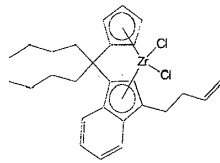
Las muestras para la medición de la viscosidad del fundido se moldearon por compresión a 182 °C durante un total de tres minutos. Se permitió que las muestras se fundieran a una presión relativamente baja durante un minuto y a continuación se sometieron a una presión de moldeo alta durante dos minutos adicionales. Las muestras moldeadas se templaron a continuación en una prensa fría (a temperatura ambiente). Se troquelaron discos de 2 mm x 25,4 mm de diámetro de las placas moldeadas para la caracterización reológica. Las muestras de material granulado se estabilizaron con BHT al 0,1 % en peso dispersado en acetona y se secaron al vacío antes del moldeo. Las mediciones de cizalla oscilatoria para deformaciones pequeñas se realizaron en un reómetro ARES (Rheometrics Inc., actualmente TA Instruments) utilizando geometría de placas paralelas. La cámara de prueba del reómetro se inertizó con nitrógeno con el fin de minimizar la degradación oxidativa. Tras cargar las muestras y haber alcanzado el equilibrio térmico en el horno, las muestras se comprimieron entre las placas hasta un espesor de 1,6 mm y se recortó el exceso. Las viscosidades dinámicas de cizalla se midieron en un intervalo de frecuencia angular de 0,03-100 rad/s. Estos datos se ajustaron a la ecuación de Carreau-Yasuda (C-Y) para determinar la viscosidad a cizalla cero ( $\eta_0$ ) y otros parámetros reológicos.

Las Polimerizaciones se realizaron en un reactor de acero inoxidable de 2,2 L equipado con un agitador marino que rotaba a 400 rpm. El reactor estaba rodeado de una camisa de acero inoxidable a través de la cual circulaba una corriente de agua caliente que permitía el control preciso de la temperatura con una precisión de medio grado centígrado. El reactor se cargó con la cantidad prescrita de SSA, 0,5 mL de TiBA y una solución de 1 mg/mL de catalizador en tolueno, y se llenó con 1,2 L de isobutano líquido, en ese orden, bajo una corriente de vapores de isobutano a 45 °C. Por último, se añadió etileno al reactor para alcanzar la presión deseada, que se mantuvo durante el experimento. En los casos en los que se empleó comonomero, se cargaron 30 mL de 1-hexeno en un cilindro fijado al colector del reactor, bajo vapores de isobutano, y se introdujeron a presión en el reactor con la alimentación de etileno. Después del tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno y el reactor se despresurizó lentamente y se abrió para recuperar el polvo de polímero granular. En todos los casos, el reactor estaba limpio, sin indicios de incrustaciones en las paredes, recubrimientos u otras formas de suciedad. A continuación, se extrajo y pesó el polvo de polímero, y

se determinó la actividad a partir de este peso y el tiempo medido en función de la cantidad de catalizador cargado; estos datos se presentan en la Tabla 1.

**EJEMPLO 1**

- 5 Se obtuvo un PARPOL de PE del tipo dado a conocer en esta invención utilizando un compuesto catalizador de metaloceno que tiene la Estructura I:



Estructura I

- 10 Las condiciones utilizadas para cada reacción de polimerización, junto con el rendimiento y el índice de fluidez de los polímeros de PE resultantes, denominados Muestras P1-P3 y Muestras 1-6, se resumen en la Tabla 1, la Tabla 2 y la Tabla 3.

Tabla 1

N.º de muestra	Catalizado r/ mg	m-SSA/m g	Etileno/p si	T/° C	T/min	Rendimiento o/g	Actividad/kg/g(ca t)/h	Densidad/g· mL <sup>-1</sup>	MI	HL MI
P1	3	72,3	420	95	50	164	65,6	0,9574	>20 0	>50 0
P2	3	74,9	340	80	50	113	45,2	0,9375	>20 0	>50 0
P3	3	102,2	340	80	100	172	34,4	0,9309	>20 0	>50 0

15

Tabla 2

N.º de muestra	MI g/10 min	M <sub>n</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
P1	>200	9,2	19,7	2,2
P2	>200	8,7	20,6	2,4
P3	>200	11,3	25,1	2,2

Tabla 3

N.º de muestra	Metaloceno [mg]	Tiempo [min]	Temp. [°C]	Presión del reactor [psi]	Conc. de etileno [% molar]	Soporte del activador		TIBA [mmol]	PE sólido [g]	MI g/10 min
						Tipo	[mg]			
<b>1</b>	2	30	95	420	14,0	F-SSA	200	0,6	162	>200
<b>2</b>	2	30	95	420	14,0	M-SSA	100	0,4	211	>200
<b>3</b>	2	30	95	420	14,0	S-SSA	100	0,4	66	>200
<b>4</b>	2	60	95	310	5,1	M-SSA	100	0,4	28,0	143,3
<b>5</b>	2,6	30	90	450	19,0	S-SSA	100	0,5	255	>200
<b>6</b>	2	30	80	340	14,4	M-SSA	100	0,4	155,0	68,4

El soporte del activador utilizado con el catalizador de metalloceno fue un soporte de óxido sólido tratado químicamente del tipo dado a conocer en esta invención, en el que F-SSA y M-SSA designan óxido sólido de sílice-alúmina fluorurado y S-SSA designa un óxido sólido sulfatado. El triisobutilaluminio (TIBA) fue el cocatalizador en todos los casos. La Tabla 2 presenta las características de índice de fluidez y peso molecular de las muestras P1-P3.

5 Las muestras 1-6 también se caracterizaron para determinar por la presencia y el tipo de SCB mediante espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C. Los resultados de estas caracterizaciones se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

N.º de muestra	Me (% en peso)	Et (% en peso)	Bu (% en peso)	SCB/1000C
1	0,03	1,2	0,02	3,1
2	0,03	1,2	0,02	3,1
3	0,02	1,19	0	3,1
4	0,08	1,09	0,28	3,4
5	0,01	1,27	0	3,2
6	0,02	1,52	0,13	4,1

10 Los resultados resumidos en la Tabla 4 indican que el tipo de SCB no fue sustancialmente diferente de una muestra a otra. Las SCB de Me y Bu fueron ligeramente elevadas para la Muestra 4 (0,08 % en peso y 0,28 % en peso, respectivamente), en comparación con todas las demás muestras. La Muestra 6 presenta el número de SCB de Et más alto (1,52 % en peso). Una comparación de las SCB totales *in situ* para todas las muestras demostró que el grado de SCB variaba de 3,1 a 4,1 SCB/10<sup>3</sup> carbonos, observándose el grado de ramificación más alto para la Muestra 6. La insaturación de vinilideno es relativamente similar para todas las muestras. La insaturación de vinilo y trans, así como la insaturación total se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5

N.º de muestra	Vinilo/1000C	Vinilideno/1000C	Cis/1000C	Trans/1000C	Total (vinilo + vinilideno + trans)/1000C
1	1,36	0,16	0,00	0,34	1,86
2	1,59	0,17	0,00	0,29	2,05
3	1,09	0,13	0,00	0,29	1,51
4	1,55	0,11	0,00	0,59	2,25
5	0,93	0,18	0,00	0,14	1,25
6	0,79	0,23	0,00	0,15	1,17

20 Se preparó una muestra de PE, denominada Muestra 7, utilizando un catalizador a base de cromo (0,1387 g) que se hizo reaccionar con monómero de etileno a 100 °C y 2 MPa (300 psi) durante 43 minutos. Varias propiedades de la Muestra 7 se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6

N.º de muestra	Carga de catalizador	Rendimiento del polímero [g]	MI g/10 min	M <sub>n</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
7	0,1387	31	67,3	7,5	50,7	6,7

30 El M<sub>w</sub> de la Muestra 7 fue relativamente alto (50,7 kDa) en comparación con el M<sub>w</sub> de los polímeros a base de metalloceno del ejemplo 1 (es decir, las Muestras 1-6). La Muestra 7 también presentó un PDI grande (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> de 6,7), que fue aproximadamente tres veces mayor que los PDI observados para los polímeros a base de metalloceno del ejemplo 1.

## EJEMPLO 2

35 Se preparó una RCR del tipo dado a conocer en esta invención y se estudiaron las propiedades de la resina. Se alimentó un PARPOL de PE del tipo descrito en el Ejemplo 1, con un MI superior a 200 g/10 min y un M<sub>w</sub> en el intervalo de 17-18 kDa, junto con un compuesto de acoplamiento, 2,5-dimetil-2,5-di-(*t*-butilperoxi)hexano (DHBP), en una extrusora de dos tornillos para preparación de microcompuestos, por ejemplo, la extrusora para preparación de microcompuestos de 5 cc de DACA, o la extrusora para preparación de microcompuestos de 15 cc de DSM-Explore, que tenía un cilindro de extrusión divisible. En todos los ejemplos siguientes, el DHBP fue el compuesto de acoplamiento utilizado en la preparación de la RCR a menos que se indique de otro modo. El perfil de temperatura de extrusión fue de 190 °C a 215 °C, y el tiempo de residencia fue 120 s. Estas condiciones de temperatura y tiempo de residencia garantizaron que más de 97 % del DHBP se descompusiera mientras estaba en la extrusora. La RCR resultante tenía un MI que era inferior a 2 g/10 min y un HLMI superior a 7 g/10 min, con un M<sub>w</sub> que variaba de 68 a 130 kDa. El índice de fluidez a cargas altas (HLMI, g/10 min) se determinó según la norma ASTM D1238, condición E, a 190 °C y con un peso de 21 600 gramos.

Las muestras de polietileno y las cantidades prescritas de peróxido se cargaron en un recipiente pequeño y se

agitaron/mezclaron mecánicamente durante varios minutos para conseguir la impregnación con el peróxido. El material granulado impregnado se cargó en la extrusora para preparación de microcompuestos, utilizada en modo de recirculación, en porciones de 1,0-1,5 g. Una vez finalizado el tiempo de residencia prescrito, el instrumento se cambió al modo de extrusión continua y se extruyó el polímero. Las fibras se recogieron y se granularon. Antes de las recogidas de muestras, y entre experimentos, se extruyeron y utilizaron de 3 a 10 gramos de material para eliminar cualquier contaminante de la extrusora y evitar la contaminación cruzada entre muestras.

### EJEMPLO 3

Se estudiaron las propiedades de una RCR<sub>homo</sub>. Se prepararon cinco muestras de RCR<sub>homo</sub>, denominadas Muestras 8-12, mediante extrusión reactiva de PARPOL, un homopolímero de PE, en presencia de DHBP. La Tabla 7 proporciona la cantidad de DHBP utilizada para preparar cada muestra y diversas propiedades de la muestra. También se presentan a título comparativo los valores de estas propiedades para el PARPOL, denominado C1, utilizado para preparar las muestras.

Tabla 7

N.º de muestra	DHBP [% en peso]	M <sub>n</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Densidad g/ml	MI g/10 min	HLMI g/10 min
C1	-	7,13	17,01	2,39	0,9574	>200	>500
8	1,04	13,43	79,59	5,93	0,9490	1,2	81,7
9	1,20	14,55	75,73	5,20	0,9495	0,7	71,4
10	1,30	14,41	73,82	5,13	0,9490	0,2	42,2
11	1,40	13,88	70,69	5,09	0,9490	0,1	20,9
12	1,50	13,47	68,59	5,09	0,9473	0	14,1

El M<sub>n</sub> de las muestras de RCR<sub>homo</sub> (13-14 kDa) fue independiente de la cantidad de agente de acoplamiento utilizada en el procedimiento de extrusión reactiva y fue aproximadamente el doble del M<sub>n</sub> del PARPOL (7,13 kDa). El M<sub>w</sub> de las muestras de RCR<sub>homo</sub> (69-80 kDa) también fue independiente de la cantidad de agente de acoplamiento utilizada y fue 4-5 veces mayor que el M<sub>w</sub> del PARPOL, muestra C1 (17,01 kDa).

El PDI (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de las muestras de RCR<sub>homo</sub> parecía disminuir ligeramente con un aumento en la cantidad de DHBP utilizada, de un PDI de 5,93, en el caso de la Muestra 8, a un PDI de 5,09, en el caso de la Muestra 12. En todos los casos, el PDI de las muestras de RCR<sub>homo</sub> fue más del doble del PDI del homopolímero precursor (2,39). El perfil de distribución de pesos moleculares de las Muestras 8-12 y C1 se representa gráficamente en la Figura 1. Los resultados demuestran que las muestras de RCR<sub>homo</sub> (es decir, las muestras 8-12) tenían un PDI mayor que el polímero precursor (es decir, la muestra C1). El cambio en el MI del PARPOL a la RCR<sub>homo</sub> se muestra en la Figura 2.

Los perfiles de distribución de LCB de las muestras de RCR<sub>homo</sub> 8-12 se determinaron utilizando las ecuaciones 5 y 6 y se muestran en la Figura 3. Se empleó reología para el estudio adicional de las resinas mostradas en la Figura 4. La relación entre la  $\eta_o$  y el M<sub>w</sub> de las muestras de RCR<sub>homo</sub> se representa gráficamente en la Figura 5. Cabe señalar que la línea negra continua de la Figura 6 es la línea de la ley potencia 3,4. La ley de potencia 3,4 de Arnett se describe mediante la ecuación 5:

$$\eta_o = kM_w^{3,4} \quad (5)$$

en la que

$\eta_o$  = viscosidad a cizalla cero (Pa·s) [define la meseta newtoniana]

$k$  = constante de la ley de Arnett

$M_w$  = peso molecular medio ponderado (Da).

y representa la dependencia prevista de la viscosidad a cizalla cero para polímeros lineales cuando se representa gráficamente frente al peso molecular medio ponderado. Las muestras de RCR<sub>homo</sub> están caracterizadas por un comportamiento reológico que puede describirse como una desviación significativa de la ley de potencia 3,4 de Arnett,

Figura 5. Las viscosidades a cizalla cero del fundido de las muestras de RCR<sub>homo</sub> son varios órdenes de magnitud superiores a las de un polímero lineal no ramificado del mismo M<sub>w</sub>, que es lo que describe la línea de la ley de potencia 3,4 de Arnett.

Una estadística utilizada habitualmente para cuantificar el contenido de LCB es  $\alpha$ , la fracción de los carbonos totales que son vértices de ramificación larga. Puede encontrarse una descripción más detallada de los vértices de ramificación larga,  $\alpha$ , de LCB en J. Janzen and R. H. Colby, J. Mol. Structure, 485-6, página 569 (1999).  $\alpha$  se define mediante la ecuación 6:

$$\alpha = \frac{v_3}{M_w/M_0} \quad (6)$$

en la que

- $u_3$  = número de vértices de ramificación larga
- $M_w$  = peso molecular medio ponderado (Da)
- $M_0$  = peso molecular de la unidad repetitiva (Da).

Para los polímeros lineales o mayoritariamente lineales, cuando  $\alpha = 0$ , es decir, no hay vértices de ramificación larga presentes, se aplica la ley de potencia 3,4 de Arnett, como se observa en la Figura 5. Cuando  $\alpha \neq 0$ , es decir, hay vértices de ramificación larga presentes, la ley de potencia 3,4 de Arnett ya no se aplica y hay una desviación positiva de la ley de potencia 3,4 de Arnett: cuanto mayor es el número de vértices de ramificación larga presentes, mayor es el valor  $\alpha$ , mayor es la desviación. Cuando se alcanza un grado excepcionalmente alto de ramificación de cadena larga, se produce una desviación negativa de la ley de potencia 3,4 de Arnett. En lo que respecta a la Figura 5, cuanto mayor es la carga de peróxido utilizada en la preparación de las muestras de RCR<sub>homo</sub>, mayor es la desviación positiva de la ley de potencia 3,4 de Arnett, lo que significa que mayor es el número de vértices de ramificación larga presentes.

Comparación de RCR<sub>homo</sub> con resinas de polietileno de baja densidad (LDPE) comercializadas

Las propiedades de la muestra 8 de RCR<sub>homo</sub> se compararon con las propiedades de cinco resinas de polietileno de baja densidad (LDPE) comercializadas: LDPE WESTLAKE EF378, LDPE MARFLEX 5430, LDPE MARFLEX 1017, LDPE MARFLEX 4517 y LDPE MARFLEX 4751. El LDPE WESTLAKE EF378, el LDPE MARFLEX 5430 y el LDPE MARFLEX 4571 son resinas de polietileno de baja densidad para aplicaciones de película colada. El LDPE MARFLEX 1017 y el LDPE MARFLEX 4517 son resinas de polietileno de baja densidad de grado de recubrimiento por extrusión. Se propone el LDPE WESTLAKE EF378 para las aplicaciones de película fundida y está disponible en Westlake Chemicals. El LDPE MARFLEX 5430, el LDPE MARFLEX 1017, el LDPE MARFLEX 4517 y el LDPE MARFLEX 4571 están disponibles en Chevron Phillips Chemical Company, LP.

La Figura 6 es una gráfica de los perfiles de distribución de pesos moleculares de la Muestra 8 de RCR<sub>homo</sub> y las cinco resinas de LDPE comerciales. Las curvas de reología dinámica para la Muestra 8 de RCR<sub>homo</sub> y las cinco resinas de LDPE se presentan en la Figura 7. Como se muestra en la Figura 7, los datos para cada una de las muestras se pueden ajustar muy bien a la ecuación de C-Y. Las curvas de ajuste de C-Y son las líneas continuas, mientras que los puntos de datos representan los datos recogidos experimentalmente.

La Figura 8 presenta gráficas de la viscosidad a cizalla cero del fundido en función del  $M_w$  para la Muestra 8 de RCR<sub>homo</sub> y las resinas de LDPE. La evidencia reológica de la presencia de hiperramificación en el polietileno, como es el caso para el LDPE, implica la desviación *negativa* de la ley de potencia 3,4 de Arnett. Dicha desviación indicaría que las cadenas de polímero del fundido se entrelazan extremadamente mal con las cadenas circundantes debido a la presencia de material con muchas ramificación de cadena larga, y daría como resultado viscosidades a cizalla cero del fundido reducidas. En la Figura 6, cuando  $\alpha = 0$ , es decir, se prevé que no haya vértices de ramificaciones largas presentes y que se aplique la ley de potencia 3,4 de Arnett; dos de las muestras de LDPE comerciales para autoclave (es decir, MARFLEX 4517, MARFLEX 4571) se encuentran en esta línea, a pesar de sus grados altos de ramificación de cadena larga. Cuando  $\alpha > 0$ , es decir, hay vértices de ramificaciones largas presentes, la ley de potencia 3,4 de Arnett ya no se aplica y hay una desviación positiva de la ley de potencia 3,4 de Arnett: cuanto mayor es el número de vértices de ramificaciones largas presentes, mayor es el valor  $\alpha$ , mayor es la desviación. Este es el caso de dos de las muestras de LDPE comerciales (es decir, WESTLAKE EF378, MARFLEX 5430) y de la muestra 8 de RCR<sub>homo</sub>. Una de las muestras comerciales (es decir, MARFLEX 1017) presenta la desviación negativa más pronunciada de la potencia 3,4 de Arnett. Para todos los ejemplos de LDPE comercial, la cantidad de LCB, como se mide mediante SEC-MALS, está subestimada en varios órdenes de magnitud. Esta subestimación de la ramificación de cadena larga en la gráfica de Arnett es un signo de hiperramificación, en la que las cantidades altas de LCB limitan el entrelazamiento de las cadenas.

#### EJEMPLO 4

Se prepararon siete muestras de RCR<sub>cop</sub>, denominadas muestras 13 a 19, y se estudiaron sus propiedades. El PARPOL para cada muestra, indicado en la Tabla 8, fue el copolímero 2, que era un copolímero de etileno y 1-hexeno con una densidad de 0,9375 g/mL, o el copolímero 3, que era un copolímero de etileno y 1-hexeno con una densidad de 0,9264 g/mL. El copolímero 2 y el copolímero 3 son resinas experimentales producidas mediante un reactor discontinuo de suspensión, como se describe en el apartado «Reactor de polimerización». Varias propiedades de las muestras de PARPOL y RCR<sub>cop</sub> también se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8

N.º de muestra	Resina de base	DHBP [% en peso]	$M_n/1000$ g/mol	$M_w/1000$ g/mol	$M_w/M_n$ g/mol	Densidad g/ml	MI g/10 min	HLM I g/10 min
<b>C2</b>	-	-	7,53	18,01	2,39	0,9375	>200	>200
<b>C3</b>	-	-	6,33	17,94	2,83	0,9264	>200	>200
<b>13</b>	C2	1,20	14,47	72,19	4,99	0,9373	1,7	56,4

(continuación)

N.º de muestra	Resina de base	DHBP [% en peso]	M <sub>n</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> g/mol	Densidad g/ml	MI g/10 min	HLMI g/10 min
14	C2	1,30	15,16	75,6	4,99	0,9373	0,3	51,2
15	C2	1,40	13,56	71,7	5,29	0,9360	0,3	22,7
16	C2	1,60	14,29	70,56	4,94	0,9371	0	10,4
17	C2	1,70	14,92	75,63	5,07	0,9377	0	7,2
18*	C3	2,00	11,17	69,53	6,22	0,9264	0,8	130,1
19*	C3	2,10	-	-	-	-	0,3	50,3

\* = ejemplos de referencia

El M<sub>n</sub> de las RCR<sub>cop</sub> fue independiente de la cantidad de agente de acoplamiento utilizada en el procedimiento de extrusión reactiva y fue aproximadamente el doble del M<sub>n</sub> del PARPOL (6-7 kDa). El M<sub>w</sub> de las muestras de RCR<sub>cop</sub> también fue independiente de la cantidad de agente de acoplamiento utilizada y fue aproximadamente 4 veces mayor que el M<sub>w</sub> del PARPOL (18 kDa). Los cambios en el peso molecular entre C2 y las muestras 13-17 se representan en la Figura 9.

Los valores del MI y HLMI fueron altos para el PARPOL (>200 g.10 min.) y disminuyeron para las muestras de RCR<sub>cop</sub>. La carga de peróxido durante el procedimiento de extrusión reactiva influyó en los valores del MI y HLMI de manera inversamente proporcional, véase la Tabla 8. Cuanto mayor es la carga de DHBP, menores son los valores del MI y HLMI para las muestras de RCR<sub>cop</sub>. El cambio en el MI y el HLMI con la carga de DHBP para las muestras 13-17 se muestra en la Figura 10. Sin embargo, al comparar las muestras de RCR<sub>homo</sub> del Ejemplo 3, las muestras de RCR<sub>cop</sub> necesitaron cantidades superiores de peróxido para conseguir valores del MI y HLMI similares.

Las curvas de reología dinámica de las Muestras 13-17 de RCR<sub>cop</sub> se presentan en la Figura 11. Como se muestra en la Figura 11, los datos de cada una de las muestras se pueden ajustar muy bien a la ecuación de C-Y. Las curvas de ajuste de C-Y son las líneas continuas, mientras que los puntos de datos representan los datos recogidos experimentalmente. La Figura 12 presenta gráficas de la viscosidad a cizalla cero del fundido en función del M<sub>w</sub> para las Muestras 13-17 de RCR<sub>cop</sub>.

## EJEMPLO 5

Se estudiaron las propiedades de cuatro muestras de RCR<sub>HMW</sub> del tipo dado a conocer en esta invención. Las muestras, denominadas muestras 20-28, se prepararon a partir de un PARPOL que era un polímero de PE con un peso molecular de 26 500 g·mol<sup>-1</sup>, denominado C4. Varias propiedades de las RCR<sub>HMW</sub> se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9

Muestra	DHBP [% en peso]	M <sub>n</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /1000 g/mol	M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub>	Densidad g/cc	MI g/10min	HLMI g/10min
C4	-	6,91	26,50	3,84	0,9737	>200	>200
20	1,40	4,39	79,50	18,11	0,9708	18,1	>200
21	1,50	5,07	81,70	16,10	0,9711	16,1	>200
22	1,90	4,85	95,30	19,65	0,9715	7,3	>200
23	2,00	5,20	98,80	18,99	0,9715	6,3	>200
24	2,30	5,27	108,70	20,65	0,9726	3,8	>200
25	2,50	5,41	95,60	17,66	0,9729	2,9	>200
26	2,80	5,65	94,60	16,74	0,9741	1,9	179,9
27	3,10	6,17	84,30	14,03	0,9740	0,8	121,0
28	3,40	6,91	81,90	13,27	0,9746	0,4	74,6

El M<sub>n</sub> de las muestras de RCR<sub>HMW</sub> (4-5 kDa) fue independiente de la cantidad de agente de acoplamiento utilizada en el procedimiento de extrusión reactiva; sin embargo, el M<sub>n</sub> fue inferior para las muestras de RCR<sub>HMW</sub> que para el PARPOL, muestra C4 (7 kDa).

El M<sub>w</sub> de las muestras RCR<sub>HMW</sub> fue dependiente de la cantidad de agente de acoplamiento utilizada, aumentando el M<sub>w</sub> con cantidades crecientes de agente de acoplamiento (es decir, DHBP). El cambio en el M<sub>w</sub> como resultado del procedimiento de acoplamiento radicalario para las Muestras C4 y 20-23 se muestra en la Figura 13.

El PDI (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) de las muestras de RCR<sub>HMW</sub> fue relativamente independiente de la cantidad de DHBP utilizada. El MI y HLMI de la Muestra C4 fue superior (>200 g/10 min) al de las muestras de RCR<sub>HMW</sub>. La cantidad de peróxido utilizada influyó en el MI de una manera inversamente proporcional, como se muestra en la Figura 14. Cuanto mayor es la carga de DHBP, menores son los valores del MI para las muestras de RCR<sub>HMW</sub>. La curva de la Figura 14 indica un aumento exponencial del MI con la disminución de la cantidad de peróxido utilizada.

Las curvas de reología dinámica para las Muestras 20-28 de RCR<sub>HMW</sub> se presentan en la Figura 15. Como se muestra en la Figura 15, los datos de cada una de las muestras se pueden ajustar muy bien a la ecuación de C-Y. Las curvas de ajuste de C-Y son las líneas continuas, mientras que los puntos de datos representan los datos recogidos experimentalmente. La Figura 15 presenta gráficas de la viscosidad a cizalla cero del fundido para las muestras 20-28 de RCR<sub>HMW</sub>.

La cantidad de LCB, medida mediante SEC-MALS, para las RCR<sub>HMW</sub> se muestra en la Figura 16.

Comparación con resinas de polietileno de baja densidad (LDPE) comercializadas

Las propiedades de las muestras de RCR<sub>HMW</sub> se compararon con las propiedades de las resinas de LDPE: LDPE WESTLAKE EF378, LDPE MARFLEX 5430, LDPE MARFLEX 1017, LDPE MARFLEX 4517 y LDPE MARFLEX 4751.

Los perfiles de distribución de pesos moleculares de las Muestras 20-23 y las resinas de LDPE comerciales se representan gráficamente en la Figura 17. Mientras que el  $M_w$  es similar para las Muestras 20-23 y las muestras de LDPE, el perfil de MWD de las resinas de LDPE es más amplio que el de las muestras de RCR<sub>HMW</sub>.

La Figura 18 muestra las curvas de reología dinámica para las muestras 20-23 y los cinco LDPE. Como se muestra en la Figura 18, el comportamiento reológico de todas las muestras de polímero se puede ajustar muy bien con la ecuación de C-Y. Las curvas de ajuste de C-Y son las líneas continuas para las muestras de resina de la Tabla 8 y las líneas discontinuas para los LDPE comercializados, mientras que los puntos de datos representan los datos recogidos experimentalmente. Los valores generales de viscosidad son comparables entre las muestras de RCR<sub>HMW</sub> y la resina LDPE, lo que sugiere que las resinas presentarían una procesabilidad similar.

La Figura 19 presenta una gráfica de Arnett de la viscosidad a cizalla cero del fundido en función del  $M_w$  de las Muestras 20-23 de RCR<sub>homo</sub> y las resinas de LDPE. En lo que respecta a la Figura 19, cuando  $\alpha = 0$ , es decir, se prevé que no haya vértices de ramificaciones largas presentes y que se aplique la ley de potencia 3,4 de Arnett; dos de las muestras de LDPE comerciales para autoclave (es decir, MARFLEX 4517, MARFLEX 4571) se encuentran en esta línea, a pesar de sus grados altos de ramificación de cadena larga. Cuando  $\alpha > 0$ , es decir, hay vértices de ramificaciones largas presentes, la ley de potencia 3,4 de Arnett ya no se aplica y hay una desviación positiva de la ley de potencia 3,4 de Arnett: cuanto mayor es el número de vértices de ramificaciones largas presentes, mayor es el valor  $\alpha$ , mayor es la desviación. Este es el caso de dos de las muestras comerciales de LDPE (es decir, WESTLAKE EF378, MARFLEX 5430) y de las muestras de RCR<sub>HMW</sub> 20-23. Una de las muestras comerciales (es decir, MARFLEX 1017) presenta la desviación negativa más pronunciada de la ley de potencia 3,4 de Arnett. Para las Muestras 20-23, así como para todos los ejemplos de LDPE comercial, la cantidad de LCB, como se mide mediante SEC-MALS y espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C, está subestimada en varios órdenes de magnitud. Esta subestimación de la ramificación de cadena larga en la gráfica de Arnett es un signo de hiperramificación, en la que las cantidades altas de LCB limitan el entrelazamiento de las cadenas.

Se estudió el efecto del tipo de resina (metaloceno frente a Ziegler) sobre el comportamiento de las muestras de RCR<sub>HMW</sub>. Varias propiedades de las muestras de RCR<sub>HMW</sub> producidas utilizando resinas de polietileno a base de metaloceno, denominadas muestras 29-36, y las muestras de RCR<sub>HMW</sub> producidas utilizando resinas de polietileno a base de Ziegler, denominadas muestras 37-44, se presentan en la Tabla 10 y la Tabla 11, respectivamente.

También se presentan los datos para el PARPOL, denominado C5 en la Tabla 10 y C6 en la Tabla 11.

Tabla 10

Muestra	DHBP [% en peso]	$M_n/1000$ g/mol	$M_w/1000$ g/mol	$M_w/M_n$	Densidad g/ml	MI g/10 min	HLMi g/10 min
<b>C5</b>	-	6,16	30,91	5,02	0,9741	>200	>200
<b>29</b>	1,4	6,71	60,62	9,03	0,9729	38,1	>200
<b>30</b>	1,6	6,59	66,21	10,05	0,9730	27,6	>200
<b>31</b>	1,9	6,33	68,64	10,84	0,9730	16,8	>200
<b>32</b>	2,3	6,85	71,78	10,48	0,9734	8,4	>200
<b>33</b>	2,5	6,62	70,57	10,66	0,9744	7,8	>200
<b>34</b>	2,8	6,61	70,27	10,63	0,9745	3,8	>200
<b>35</b>	3,1	6,53	72,94	11,17	0,9751	1,7	187,1
<b>36</b>	3,4	6,55	68,71	10,49	0,9763	1,1	143,1

Tabla 11

Muestra	DHBP [% en peso]	$M_n/1000$ g/mol	$M_w/1000$ g/mol	$M_w/M_n$	Densidad g/ml	MI g/10 min	HLMi g/10 min
<b>C6</b>	-	8,16	49,27	6,04	0,9710	>200	>200
<b>37</b>	1,0	8,76	75,94	8,67	0,9670	4,2	>200
<b>38</b>	1,2	8,52	71,25	8,36	0,9660	2,2	>200

(continuación)

Muestra	DHBP [% en peso]	M <sub>n</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /1000 g/mol	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Densidad g/ml	MI g/10 min	HLMI g/10 min
39	1,3	8,28	71,08	8,58	0,9658	1,4	172,4
40	1,5	8,3	65,28	7,87	0,9672	1,6	151,2
41	1,8	7,75	63,95	8,25	0,9670	0,9	87,5
42	2,1	9,21	80,12	8,70	0,9677	0,4	81,7
43	2,4	8,89	80,36	9,04	0,9681	0,1	44,4
44	2,8	8,52	77,02	9,04	0,9689	0,0	22,1

5 Para las muestras 29-36 de RCR<sub>HMW</sub> (es decir, resinas de metaloceno), se encontró que el M<sub>w</sub> del polímero aumentaba con concentraciones crecientes del agente de acoplamiento, DHBP, mientras que el M<sub>n</sub> permanecía constante cuando se comparaba con la misma propiedad para su PARPOL (es decir, la Muestra C5). Se encontró que los valores del MI para las muestras 29-36 de RCR<sub>HMW</sub> (es decir, PARPOL de resina de metaloceno) disminuían con un aumento en la cantidad de agente de acoplamiento utilizada. Cuando la cantidad de agente de acoplamiento utilizada era alta (>3 % en peso), el HLMI también comenzaba a disminuir al aumentar la cantidad de DHBP. Las propiedades de las muestras 37-44 de RCR<sub>HMW</sub> (es decir, PARPOL de resinas de Ziegler) fueron similares a las observadas para las muestras 29-36 de RCR<sub>HMW</sub>.

### Efecto del coagente

15 Se estudió el efecto del coagente durante el procedimiento de extrusión reactiva sobre las propiedades de las muestras de RCR. El PARPOL era el PE de peso molecular alto que se utilizó también para los datos de la Tabla 9. Para la extrusión reactiva, el PARPOL (C4) se puso en contacto con el agente de acoplamiento DHBP y el coagente cianurato de trialilo (TAC) en las cantidades indicadas en la Tabla 12 para producir las Muestras 45-52.

Tabla 12

N.º de muestra	DHBP [% en peso]	TAC [% en peso]	MI g/10 min	HLMI g/10 min
45	1,40	-	18,1	>200
56	1,40	0,15	9,0	>200
57	1,40	0,30	2,7	>200
58	1,40	0,45	0,7	87,3
49	1,04	-	44,7	>200
50	1,04	0,15	14,5	>200
51	1,04	0,30	7,0	>200
52	1,04	0,45	2,6	153,3

20 Para cada una de las concentraciones de agente de acoplamiento utilizadas, un aumento en la cantidad de coagente condujo a una disminución en el MI de la RCR<sub>HMW</sub>. Cuando la concentración de coagente alcanzó un valor de 0,45 % en peso, el HLMI de las muestras de RCR<sub>HMW</sub> también comenzó a disminuir. Los resultados de la Tabla 11 indican que la presencia de un coagente puede permitir una reducción de 26 % (de 1,40 % en peso a 1,04 % en peso) en la cantidad de compuesto de acoplamiento y a su vez conservar las características deseables de la RCR, tales como un HLMI elevado.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polímero de etileno que es una resina acoplada radicalariamente obtenida mediante extrusión reactiva de una mezcla que comprende un polímero precursor que tiene un índice de fluidez mayor o igual a 200 dg/min, donde el índice de fluidez (MI) se refiere a la cantidad de un polímero que puede forzarse a través del orificio de un reómetro de extrusión de 2,1 mm (0,0825 pulgadas) de diámetro cuando se somete a una fuerza de 2160 gramos en diez minutos a 190 °C, como se determina según la norma ASTM D1238, y un compuesto de acoplamiento, donde la extrusión reactiva da como resultado la formación de radicales libres, teniendo el polímero de etileno una densidad superior a 0,930 g/ml y un grado de ramificación de cadena larga que varía de 0,001 LCB/10<sup>3</sup> carbonos a 1,5 LCB/10<sup>3</sup> carbonos, como se determina mediante SEC-MALS.
- 10
2. El polímero de la Reivindicación 1 que tiene un peso molecular medio ponderado que varía de 25 kg/mol a 250 kg/mol.
- 15 3. El polímero de la Reivindicación 1 o la Reivindicación 2 que tiene un índice de polidispersidad de 4 a 40.
4. El polímero de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 que tiene al menos dos tipos de ramificación de cadena corta seleccionados del grupo que consiste en etilo, butilo, hexilo, 4-metilpentilo y octilo.
- 20 5. El polímero de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 que tiene una energía de activación del flujo de 35 kJ·mol<sup>-1</sup> a 70 kJ·mol<sup>-1</sup>.
- 25 6. Un procedimiento para formar el polímero de una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5 que comprende la extrusión reactiva de una mezcla que comprende el polímero precursor, un compuesto de acoplamiento y un coagente opcional.

Figura 1

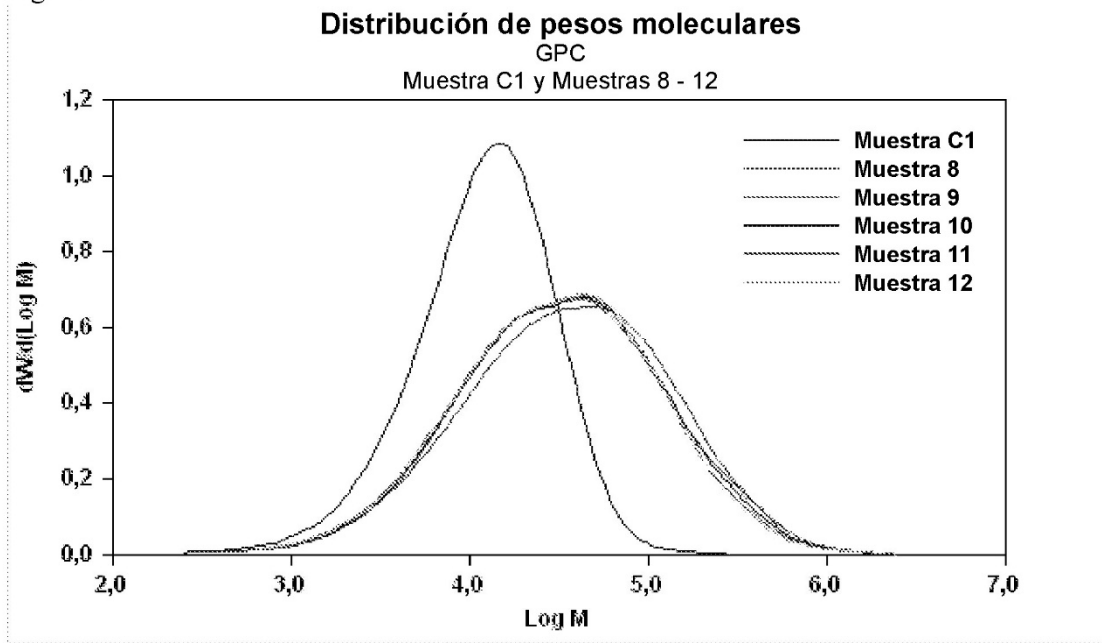


Figura 2

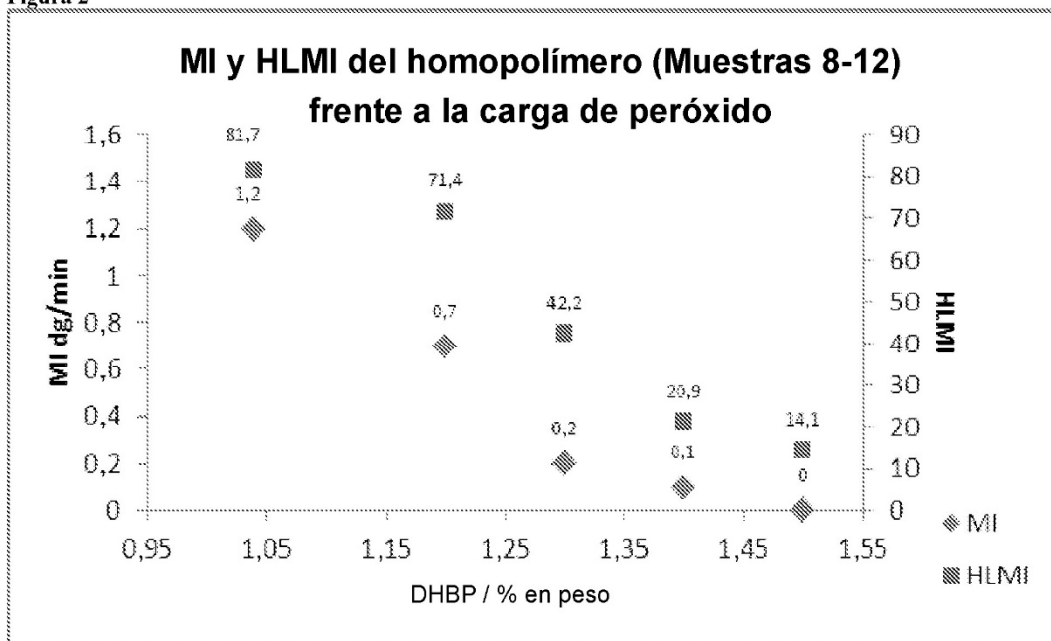


Figura 3

**Distribución de la ramificación de cadena larga**

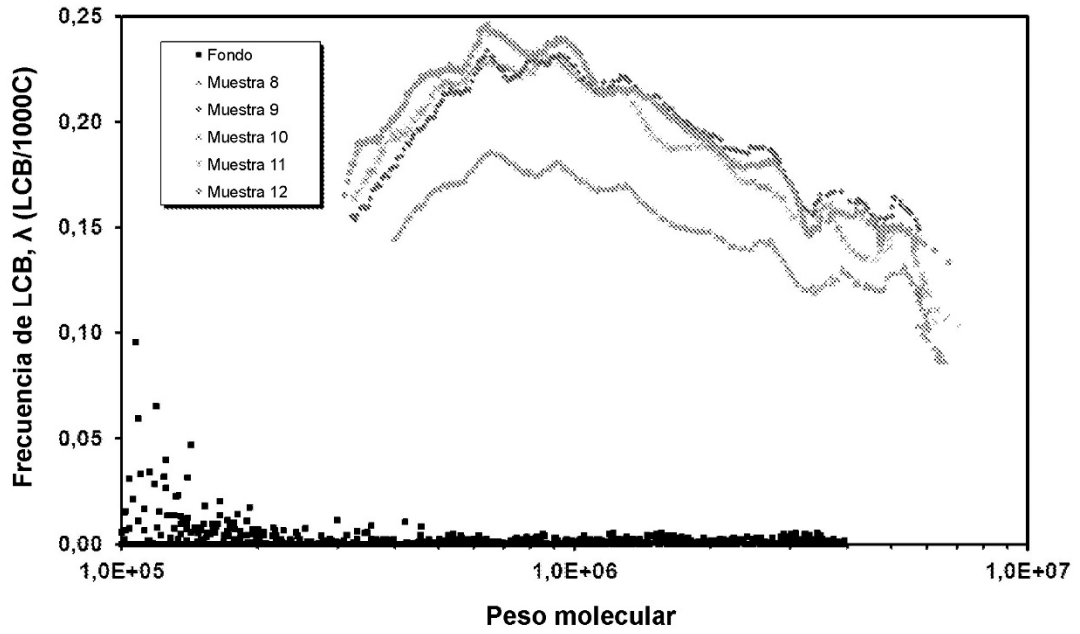


Figura 4

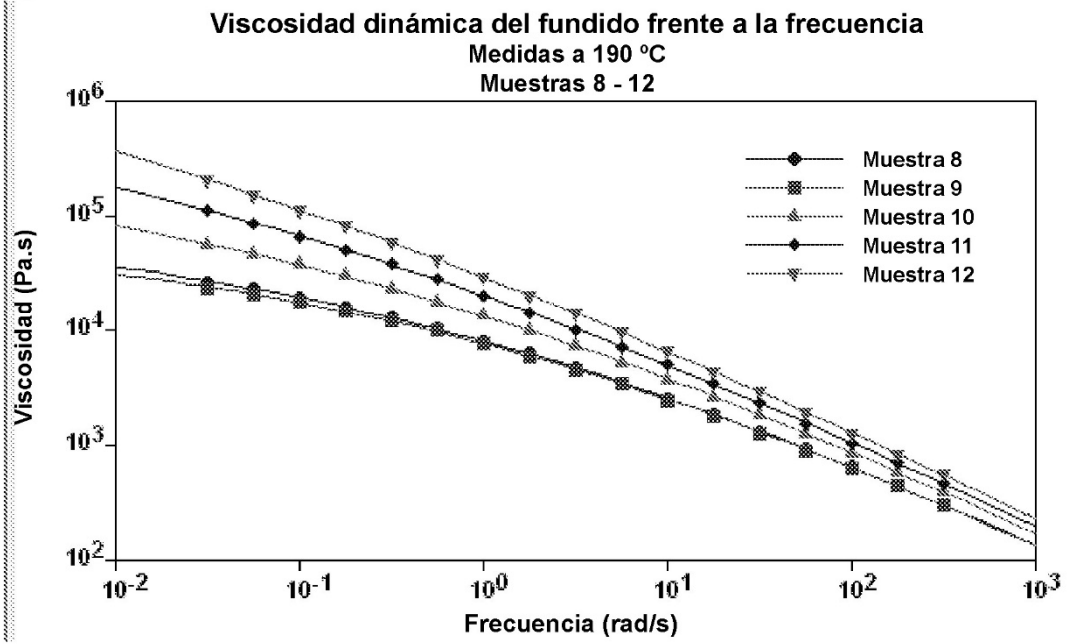


Figura 5

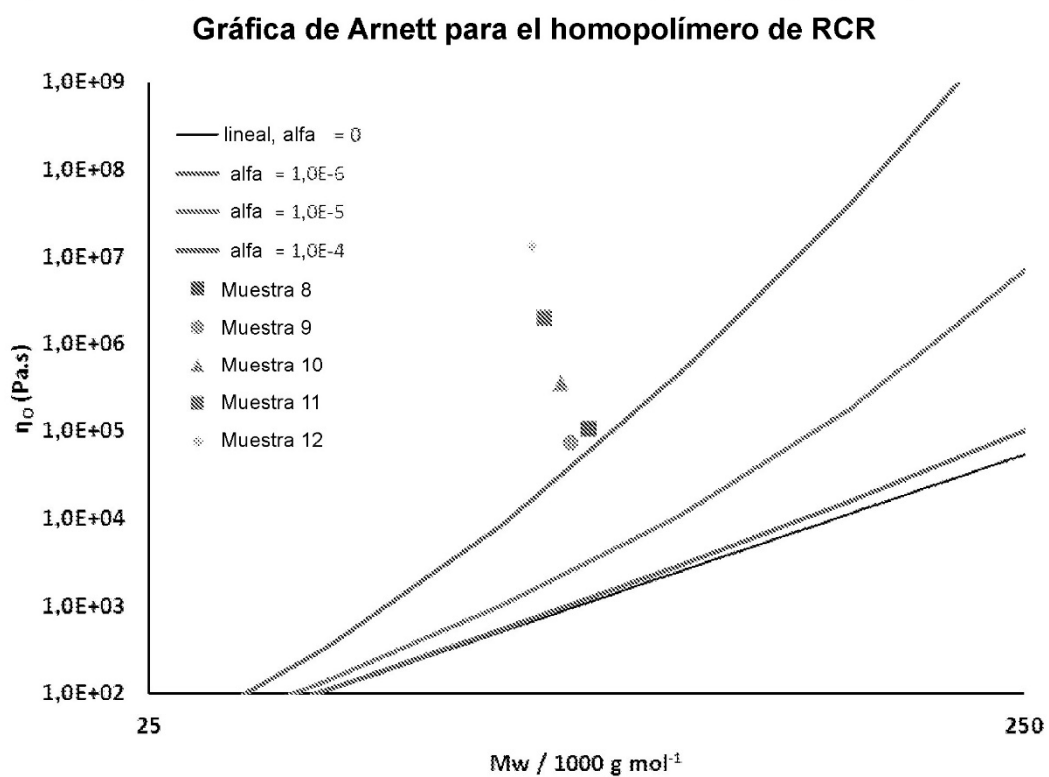


Figura 6

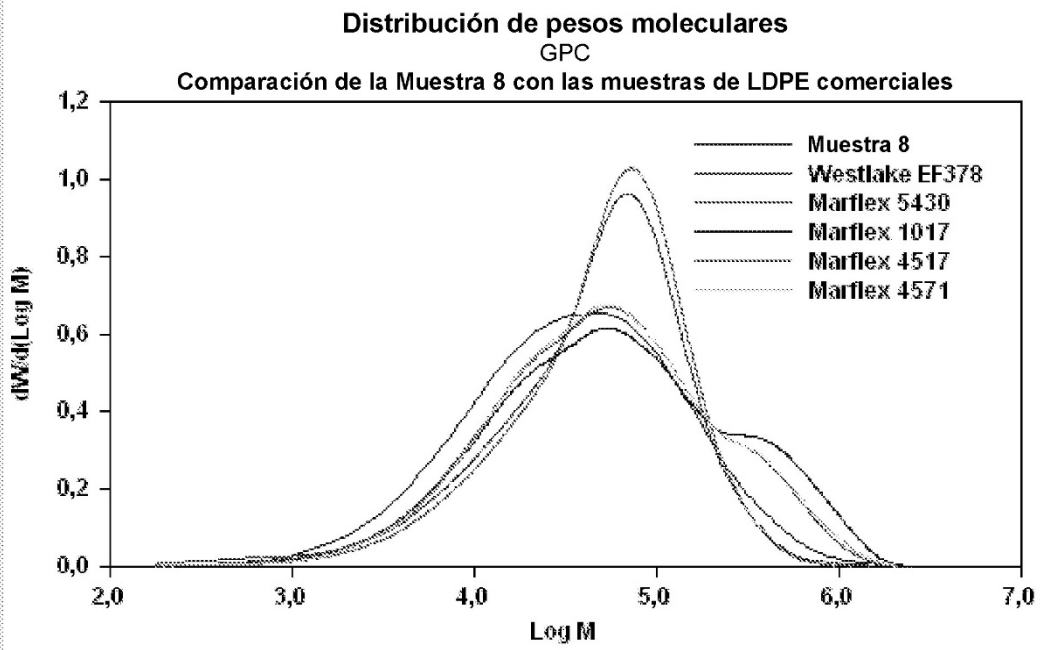


Figura 7

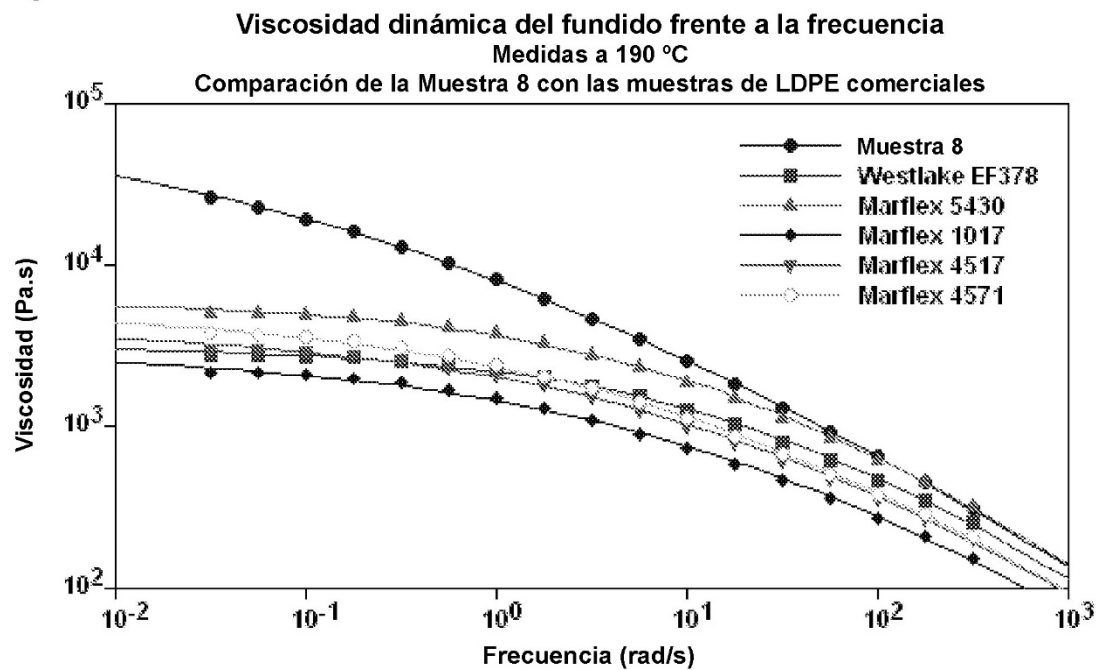


Figura 8

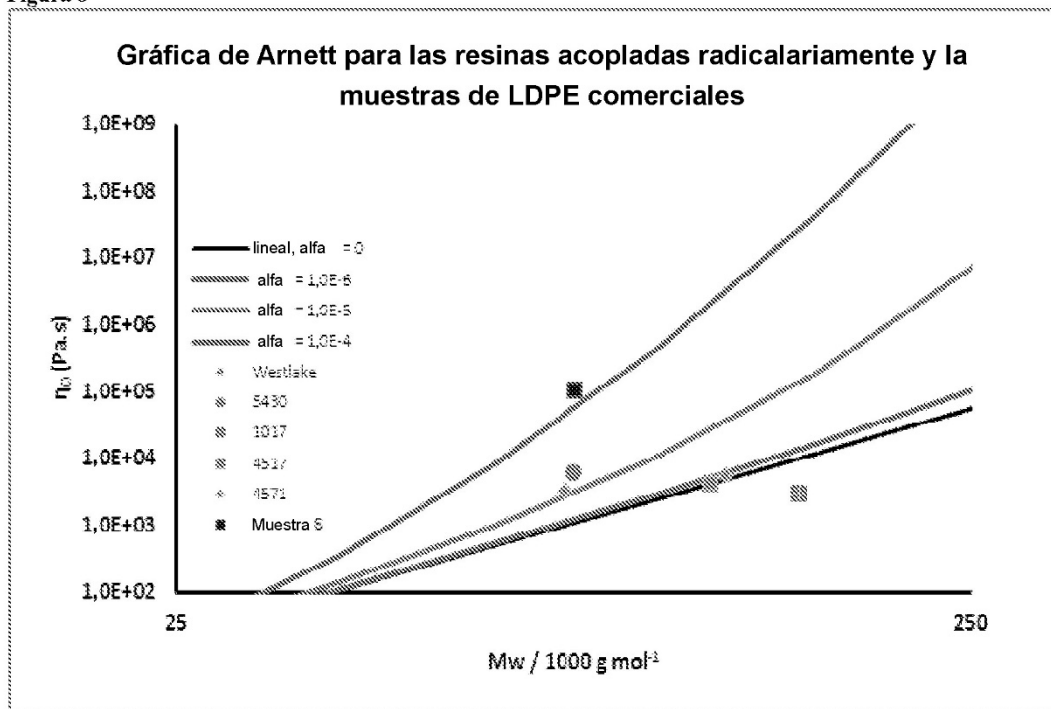


Figura 9

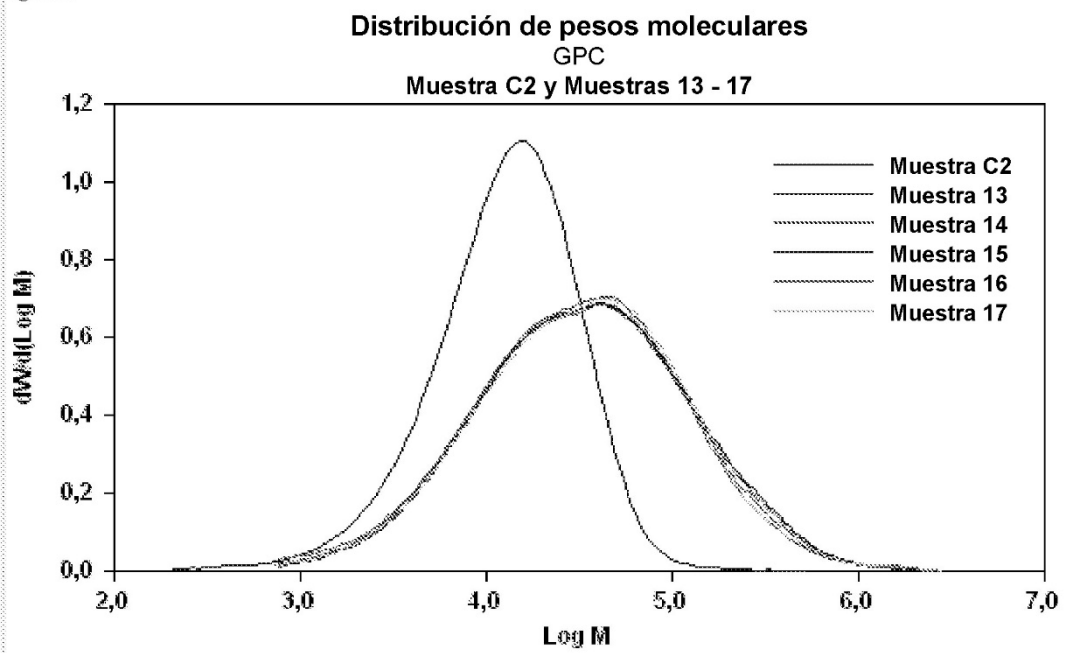


Figura 10

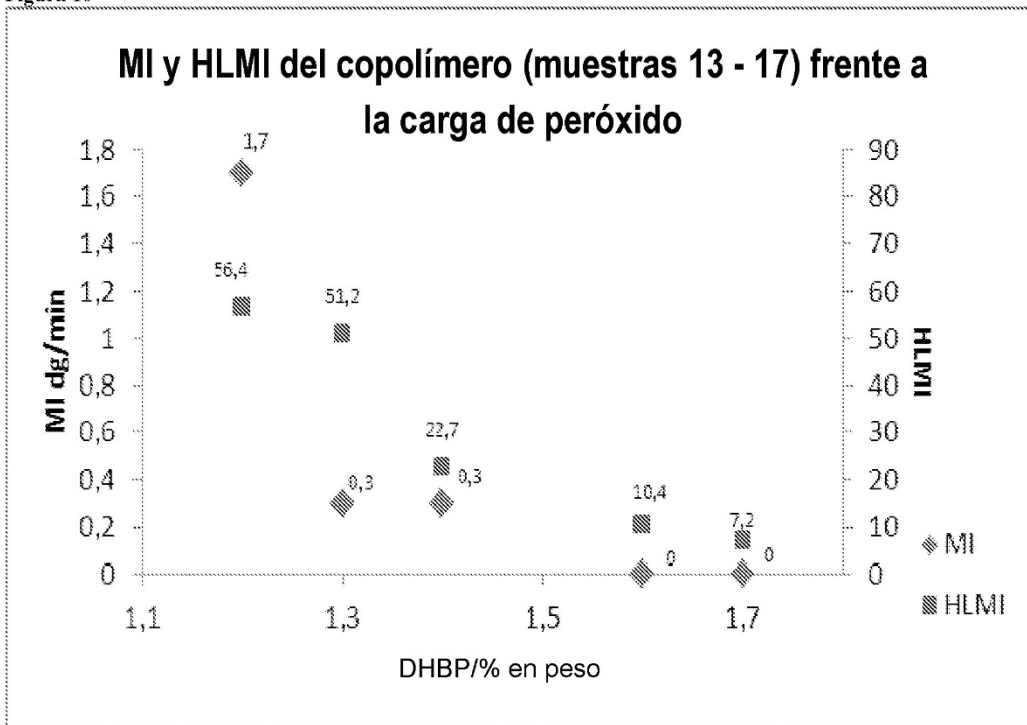


Figura 11

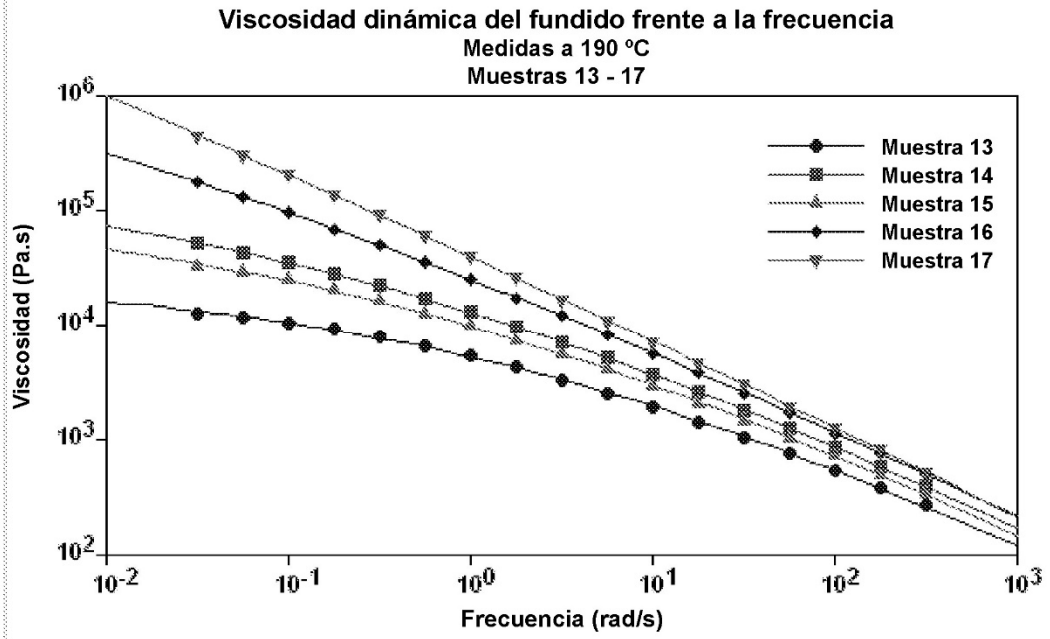


Figura 12

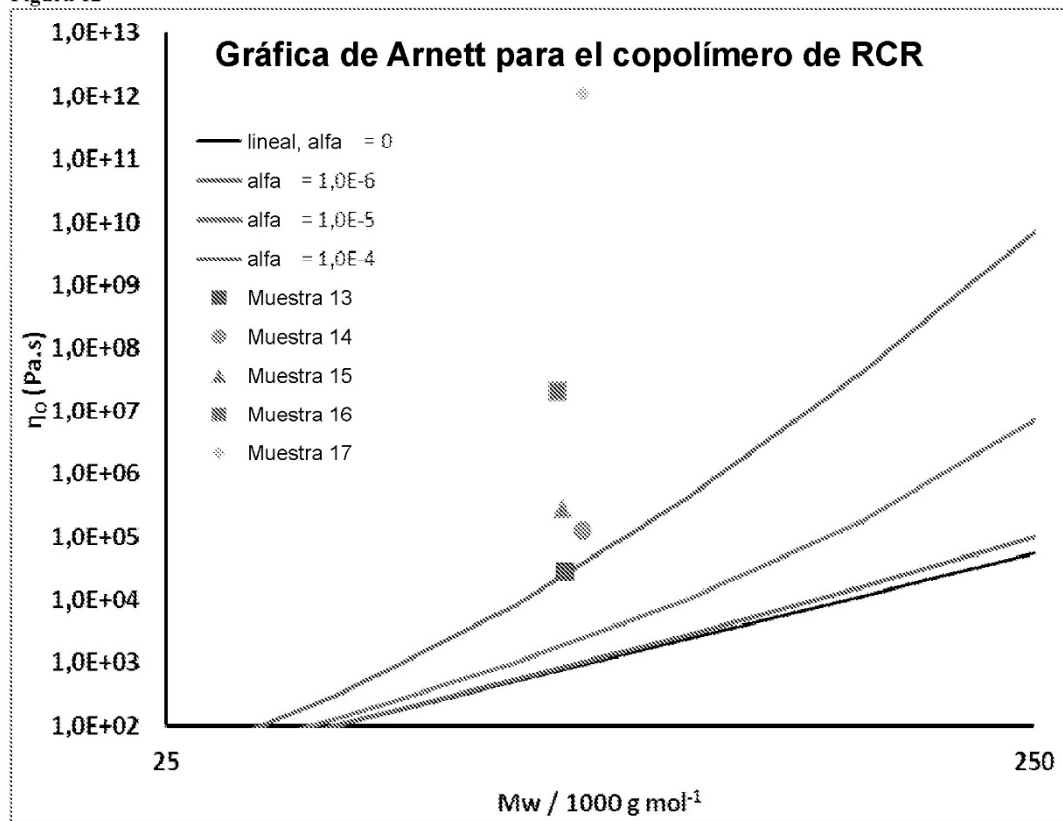


Figura 13

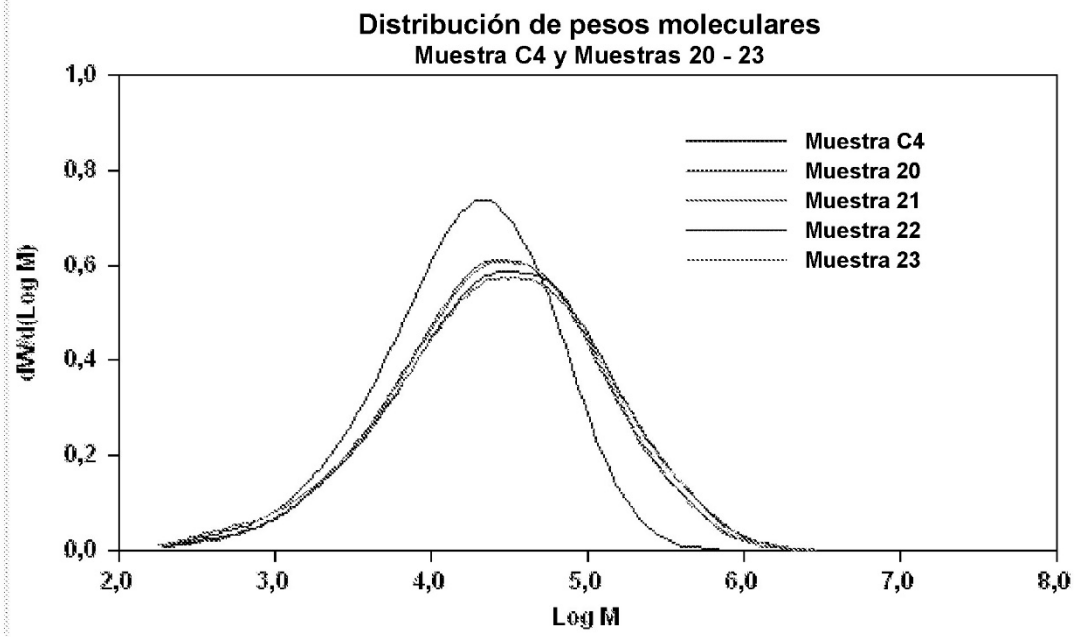


Figura 14

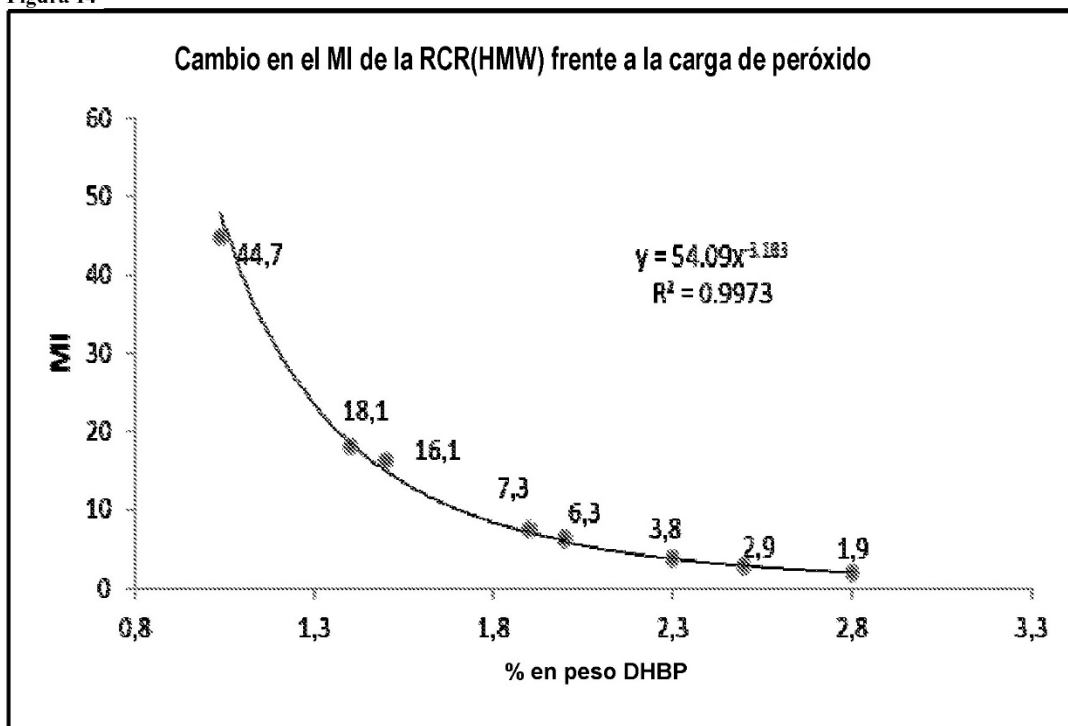


Figura 15

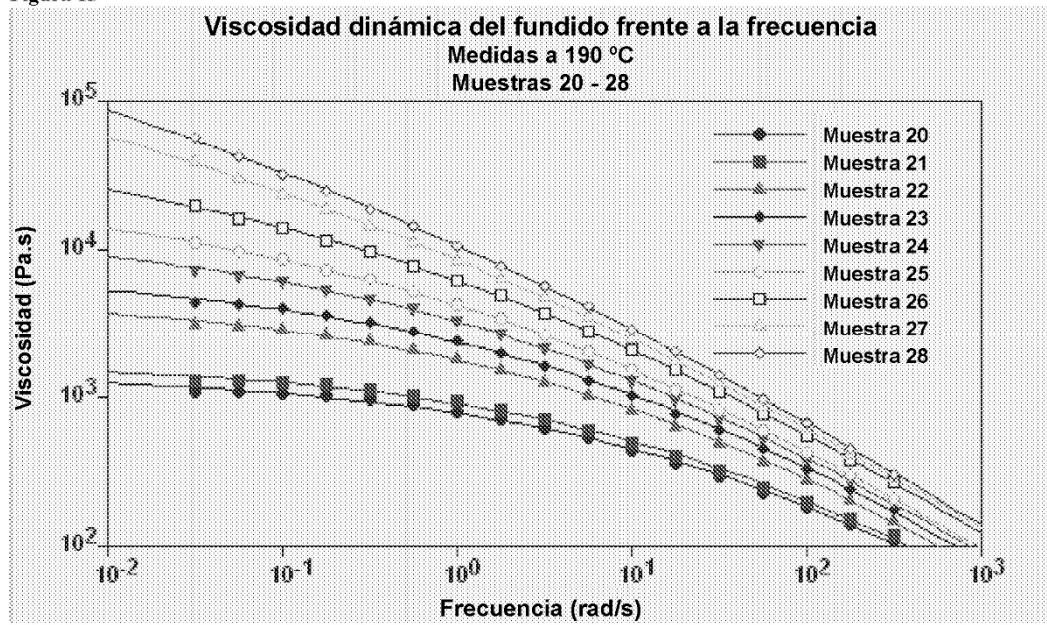


Figura 16

**Distribución de la ramificación de cadena larga**

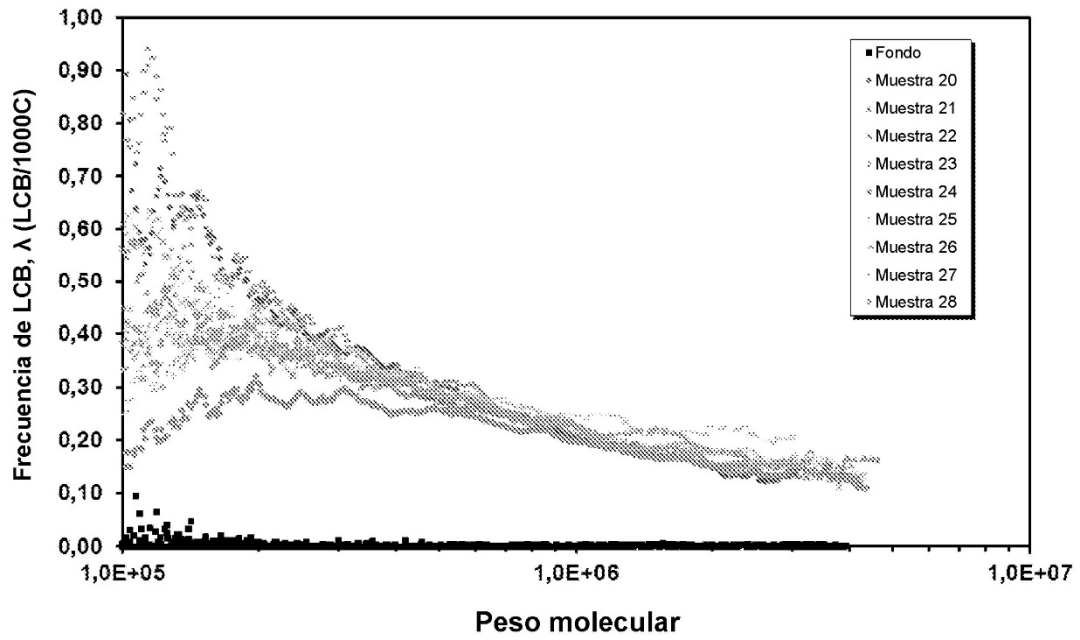


Figura 17

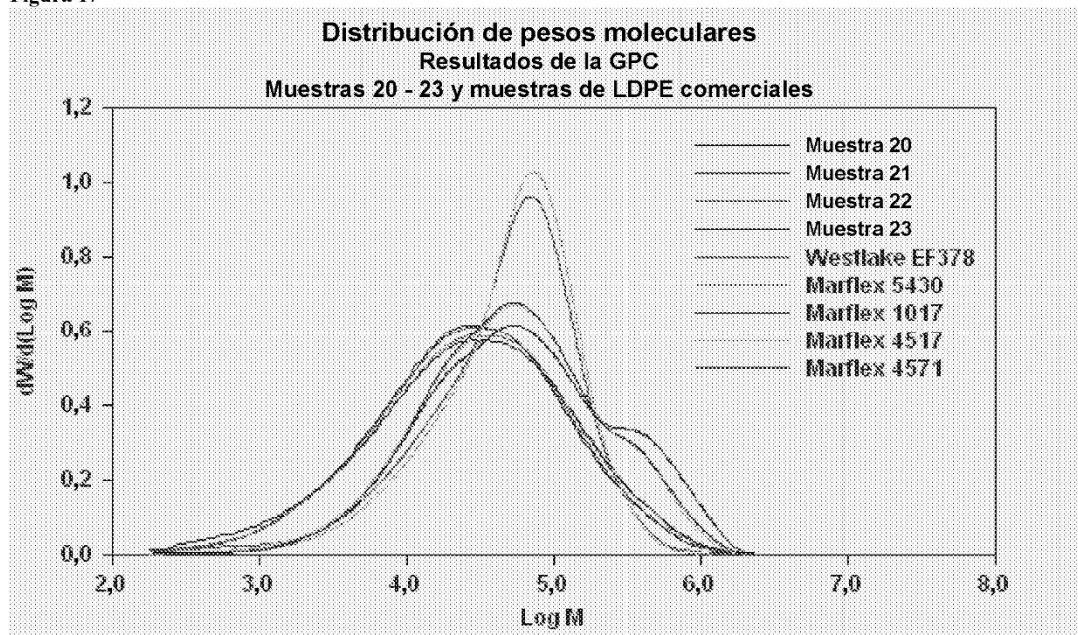


Figura 18

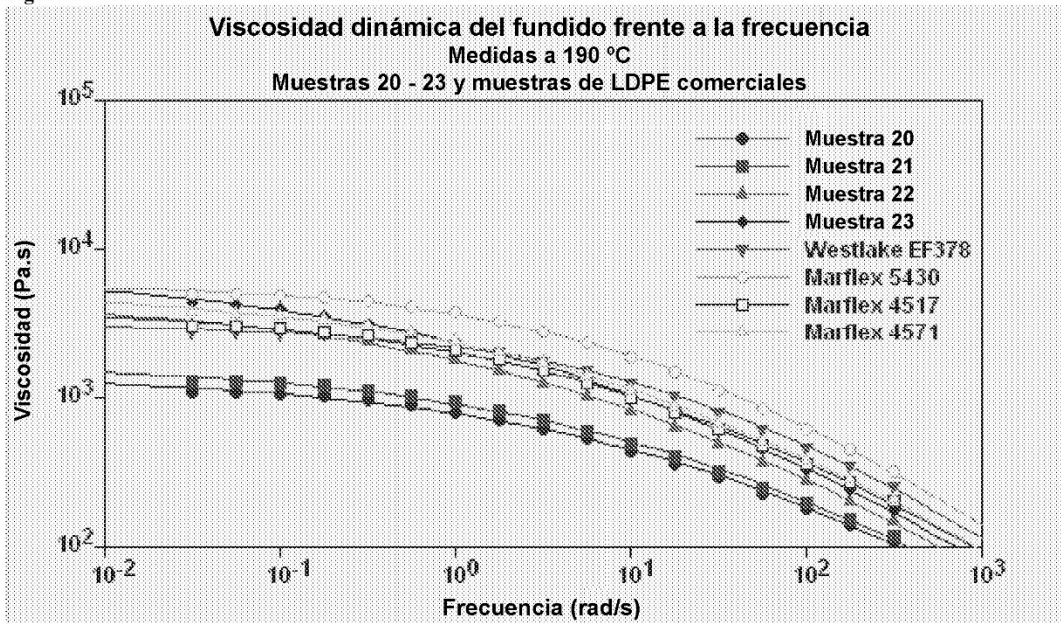


Figura 19

