

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 722**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/14** (2006.01)

**C08F 220/28** (2006.01)

**C08F 222/10** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2016 PCT/EP2016/080105**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17102506**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2016 E 16809001 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023 EP 3390467**

54 Título: **Copolímeros de etileno y proceso para la producción de los mismos**

30 Prioridad:

**17.12.2015 EP 15200734**

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

**13.02.2024**

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)  
Plasticslaan 1  
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**CASTANEDA ZUNIGA, DIEGO, MAURICIO;  
DE LOS ANGELES TOLOZA PORRAS,  
CAROLINA;  
NEUTEBOOM, PETER;  
DUCHATEAU, JAN NICOLAAS EDDY;  
VACHON, JEROME y  
SCHREURS, FRANCISCUS PETRUS HERMANUS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones:**

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

ES 2 958 722 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**

Copolímeros de etileno y proceso para la producción de los mismos

5 La presente invención se refiere a copolímeros de etileno. La invención se refiere además a un proceso para la producción de dichos copolímeros de etileno en un reactor tubular.

10 Los copolímeros de etileno son materiales que ofrecen un espectro de propiedades de material que los hace adecuados para una amplia variedad de aplicaciones. Dichas aplicaciones incluyen películas, espumas, disoluciones adhesivas, recubrimientos de hilos y cables y películas de recubrimiento.

15 En las aplicaciones para películas, los copolímeros de etileno se pueden usar para formar películas de una sola capa o para formar una o más capas de películas multicapa. Los copolímeros de etileno se pueden usar en varias capas de dichas películas multicapa, tales como, por ejemplo, como capas intermedias, donde el copolímero de etileno, entre otros, tiene una función adhesiva para unir las capas sobre cualquier cara, o como capas superficiales. En dichas aplicaciones, se desea que los materiales a partir de los cuales se producen las capas puedan soldarse térmicamente y tener elevada transparencia.

20 Un campo de aplicación adicional donde los copolímeros de etileno encuentran su uso es en las películas de recubrimiento, también denominados recubrimientos por extrusión. En dichos procesos de recubrimiento por extrusión, se puede formar un recubrimiento de copolímero de etileno sobre un material de sustrato aplicando una cantidad de copolímero de etileno fundido sobre una o más de las capas de superficie del material de sustrato por medio de extrusión del fundido del copolímero de etileno sobre la superficie del sustrato. Materiales de sustrato adecuados que se pueden someter a recubrimiento por extrusión con copolímeros de etileno incluyen papel, cartón, láminas metálicas, tales como láminas de aluminio, y películas poliméricas.

25 Para ser adecuados para su uso en dichas aplicaciones, los copolímeros de etileno necesitan proporcionar una cierta combinación de propiedades. Es en particular deseable para su uso en dichas aplicaciones que los copolímeros de etileno tengan una baja temperatura de fusión. Una baja temperatura de fusión permite el procesamiento a temperaturas de procesamiento comparativamente altas, que da como resultado un ahorro de energía durante el procesamiento de los copolímeros de etileno.

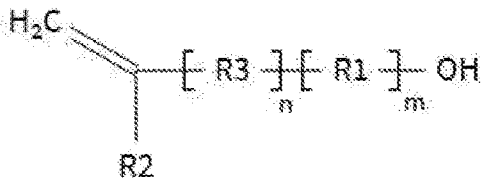
35 Además, se desea que los copolímeros de etileno tengan un bajo grado de cristalinidad. Se entiende que un bajo grado de cristalinidad contribuye, entre otras cosas, a buenas propiedades ópticas y propiedades superficiales. Una propiedad óptica que es particularmente relevante es la claridad. El tener alta claridad es deseable en muchas aplicaciones, ya que permite aplicar los copolímeros de etileno en aplicaciones donde se requiere transparencia de la capa del polímero. Una propiedad superficial que es particularmente relevante es el ángulo de contacto. Los copolímeros de etileno que tienen un bajo ángulo de contacto tienen buenas propiedades adhesivas. Las buenas propiedades adhesivas son particularmente deseables para las aplicaciones de recubrimiento por extrusión, aplicaciones para películas y en disoluciones adhesivas.

40 Además, es particularmente deseable que los copolímeros de etileno tengan buena procesabilidad del fundido, indicada por, por ejemplo, un cierto caudal másico del fundido.

45 Existe una clara necesidad de copolímeros de etileno que proporcionen un equilibrio de una temperatura de fusión, un bajo grado de cristalinidad y buenas propiedades adhesivas en un caudal másico del fundido deseado.

Este objeto se ha logrado ahora según la presente invención por un copolímero de etileno que comprende:

- 50 (i)  $\geq 78,0$  y  $\leq 99,9$  % en moles de unidades recurrentes derivadas de etileno;  
 (ii)  $\geq 0,10$  y  $\leq 20,0$  % en moles de unidades recurrentes derivadas de un comonomero A según la fórmula (I):



Fórmula (I)

55 en donde

R1 es un resto que comprende 1-30 átomos de carbono;  
 R2 se selecciona de -H o -CH<sub>3</sub>;  
 R3 se selecciona de -O-, -(CO)-(NH)- o -(CO)-O-;  
 n = 0 o 1; y m ≥ 1 y ≤ 10; y

5 (iii) ≥ 0,01 y ≤ 0,50 % en moles de unidades recurrentes derivadas de un comonomero B que es un compuesto seleccionado de la lista que consiste en dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dodecanodiol, diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de poli(etilenglicol), dimetacrilato de poli(propilenglicol), dimetacrilato de poli(etilenpropilenglicol), trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de poli(etilenglicol), divinil éter de di(etilenglicol), 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno y 1,13-tetradecadieno.

15 Dichos copolímeros de etileno tienen una baja temperatura de fusión, una baja cristalinidad y buenas propiedades adhesivas, combinadas con un bajo caudal másico del fundido. En el presente contexto, la entalpía de fusión se usa como indicador de la cristalinidad; se debe entender que una reducción de la entalpía de fusión refleja una reducción del grado de cristalinidad.

20 Se prefiere que R1 en la fórmula (I) sea un resto que comprende 1-20 átomos de carbono, más preferentemente que comprende 1-10 átomos de carbono.

25 El copolímero de etileno según la presente invención puede comprender, por ejemplo, ≥ 0,10 y ≤ 20,0 % en moles, preferentemente ≥ 0,50 y ≤ 10,0 % en moles, más preferentemente ≥ 1,00 y ≤ 5,0 % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero A, sumando el % total en moles de unidades recurrentes derivadas de etileno, comonomero A y comonomero B el 100 %.

30 Preferentemente, esta cantidad ≤ 1,00 % en moles y más preferentemente ≤ 0,50 % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero B, sumando el % total en moles de unidades recurrentes derivadas de etileno, comonomero A y comonomero B el 100 %.

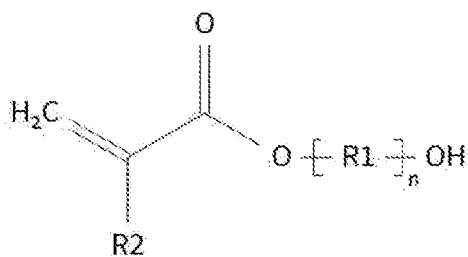
35 Más preferentemente, el copolímero de etileno según la presente invención comprende ≥ 0,50 y ≤ 10,0 % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero A y ≥ 0,01 y ≤ 1,00 % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero B, incluso más preferentemente ≥ 1,00 y ≤ 5,0 % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero A y ≥ 0,01 y ≤ 0,50 % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero B, sumando el % total en moles de unidades recurrentes derivadas de etileno, comonomero A y comonomero B el 100%.

40 Se entiende que la presencia de dichas cantidades de unidades derivadas del comonomero A y comonomero B contribuye a la combinación deseada de baja temperatura de fusión y entalpía de fusión, en combinación con un caudal másico del fundido deseado.

En una realización preferida adicional, la invención se refiere a un copolímero de etileno en donde:

- 45 - en la fórmula (I):  
 R1 es un resto seleccionado del grupo que consiste en:
- CH<sub>2</sub>-;
  - 50 - [CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, en donde x ≥ 1 y ≤ 10;
  - -CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>]<sub>q</sub>-, en donde q ≥ 1 y ≤ 10, y cada R<sub>4</sub> se selecciona individualmente de CH<sub>3</sub> y H; y
  - 55 - CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-.

El comonomero A puede ser, por ejemplo, un compuesto según la fórmula (III):



Fórmula (III)

en donde

5 R1 es un resto seleccionado del grupo que consiste en:

- CH<sub>2</sub>-;
- [CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, en donde x ≥ 1 y ≤ 10;
- CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>]<sub>q</sub>-, en donde q ≥ 1 y ≤ 10, y cada R<sub>4</sub> se selecciona individualmente de CH<sub>3</sub> y H; y
- CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-;

15 n ≥ 1 y ≤ 10; y

R2 se selecciona de -H o -CH<sub>3</sub>.

20 Se prefiere que R1 en la fórmula (III) sea -CH<sub>2</sub>- y n ≥ 2 y ≤ 5. Se prefiere además que R2 en la fórmula (III) sea -CH<sub>3</sub>.

Se cree que la presencia de dicho comonomero A en dichas cantidades contribuye a las propiedades respectivas del copolímero de etileno.

25 En una realización preferida de la invención, la relación molar entre las unidades recurrentes en el copolímero de etileno derivado de comonomero A y las unidades recurrentes derivadas del comonomero B es ≥ 10 y ≤ 100, más preferentemente ≥ 20 y ≤ 90, incluso más preferentemente ≥ 40 y ≤ 80.

30 La presencia de unidades recurrentes derivadas del comonomero A es tal que la relación con respecto a las unidades recurrentes derivadas del comonomero B proporciona un equilibrio óptimo de bajo caudal másico del fundido y baja entalpía de fusión.

35 La cantidad de unidades recurrentes derivadas de etileno, comonomero A y comonomero B en un copolímero de etileno según la invención se puede determinar, por ejemplo, por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (método de RMN) para obtener los espectros de RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C.

40 El comonomero A puede ser, por ejemplo, un compuesto seleccionado de la lista que consiste en acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2,3-dihidroxi-propilo, metacrilato de 2,3-dihidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo, monoacrilato de poli(propilenglicol), monometacrilato de poli(propilenglicol), monoacrilato de poli(etilenglicol), monometacrilato de poli(etilenglicol), monometacrilato de poli(etilenglicol) y 2-hidroxi-etil vinil éter.

45 Preferentemente, el comonomero A se selecciona de acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, monoacrilato de poli(propilenglicol), monometacrilato de poli(propilenglicol), monoacrilato de poli(etilenglicol) y monometacrilato de poli(etilenglicol). Incluso más preferentemente, el comonomero A se selecciona de metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, monometacrilato de poli(propilenglicol) y monometacrilato de poli(etilenglicol). El comonomero A puede ser, por ejemplo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo o metacrilato de 2-hidroxi-propilo. Alternativamente, el comonomero A puede ser, por ejemplo, monometacrilato de poli(propilenglicol) o monometacrilato de poli(etilenglicol).

55 El comonomero B es un compuesto seleccionado de la lista que consiste en dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dodecanodiol, diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de poli(etilenglicol), dimetacrilato de poli(propilenglicol),

dimetacrilato de poli(etilenpropilenglicol), trimetacrilato de trimetilopropano, triacrilato de trimetilopropano, divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de poli(etilenglicol), divinil éter de di(etilenglicol), 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno y 1,13-tetradecadieno.

5 Preferentemente, el comonomero B se selecciona de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de poli(etilenglicol) y dimetacrilato de poli(propilenglicol).

Se prefiere además que el copolímero de etileno comprenda:

- 10 (i)  $\geq 78,0$  y  $\leq 99,9$  % en moles de unidades recurrentes derivadas de etileno;  
 (ii)  $\geq 0,10$  y  $\leq 20,0$  % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero A en donde el comonomero A se selecciona de la lista que consiste en acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, monometacrilato de poli(propilenglicol), acrilato de poli(etilenglicol), metacrilato de poli(etilenglicol) y  
 15 monometacrilato de poli(etilenpropilenglicol); y  
 (iii)  $\geq 0,01$  y  $\leq 0,50$  % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero B en donde el comonomero B se selecciona de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de poli(etilenglicol),  
 20 dimetacrilato de poli(propilenglicol);

estando el % en moles de cada uno de (i), (ii) y (iii) relacionado con la suma del % en moles de (i), (ii) y (iii), sumando la suma del % en moles de (i), (ii) y (iii) el 100 % en moles.

25 Más preferentemente, el copolímero de etileno comprende (i)  $\geq 78,0$  y  $\leq 99,9$  % en moles de unidades recurrentes derivadas de etileno, (ii)  $0,50$  y  $\leq 10,0$  % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero A en donde el comonomero A se selecciona de metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, monometacrilato de poli(propilenglicol) y monometacrilato de poli(etilenglicol), y (iii)  $\geq 0,01$  y  $\leq 0,50$  % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero B en donde el comonomero B se selecciona de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de poli(etilenglicol) y dimetacrilato de poli(propilenglicol), en donde el % en moles de cada uno de (i), (ii) y (iii) está relacionado con la suma del % en moles de (i), (ii) y (iii), sumando la suma del % en moles de (i), (ii) y (iii) el 100 % en moles.

35 El copolímero de etileno según la presente invención puede tener, por ejemplo, un caudal másico del fundido como se determina según ISO 1133-1 (2011), a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg, de  $\geq 0,1$  y  $\leq 150,0$  g/10 min, más preferentemente de  $\geq 1,0$  y  $\leq 100,0$  g/10 min, incluso más preferentemente de  $\geq 5,0$  y  $\leq 50,0$  g/10 min.

Los copolímeros de etileno que tienen dicho caudal másico del fundido son adecuados para películas, espumas, disoluciones adhesivas, recubrimientos de hilos y cables y recubrimientos por extrusión.

40 El copolímero de etileno según la presente invención puede tener, por ejemplo, una temperatura de fusión pico de  $\leq 110$  °C, preferentemente  $\leq 105$  °C, más preferentemente  $\leq 100$  °C. La temperatura de fusión pico se determina según ISO 11357-3 (2011). Los copolímeros de etileno que tienen dicha temperatura de fusión pico son deseables para aplicaciones tales como recubrimiento por extrusión o películas multicapa, ya que el consumo de energía requerido para procesar dichos polímeros por el procesamiento del fundido es deseablemente bajo.

45 El copolímero de etileno según la invención puede tener, por ejemplo, una entalpía de fusión de  $\leq 120$  J/g, preferentemente  $\leq 110$  J/g, más preferentemente  $\leq 100$  J/g. La entalpía de fusión se determina según ISO 11357-3 (2011). Los copolímeros de etileno que tienen dicha entalpía de fusión tienen una baja cristalinidad y una alta claridad.

50 Preferentemente, el copolímero de etileno según la presente invención tiene una temperatura de fusión pico como se determina según ISO 11357-3 (2011) de  $\leq 110$  °C y una entalpía de fusión del pico de fusión como se determina según ISO 11357-3 (2011) de  $\leq 120$  J/g.

55 Los copolímeros de etileno según la invención se producen preferentemente en un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión. Una ventaja de la polimerización en dicho proceso por radicales libres a alta presión es que la polimerización se puede realizar sin la necesidad de que esté presente un catalizador. Esto permite el uso de ciertos comonomeros, tales como comonomeros polares que no son adecuados como comonomeros en la producción de copolímeros de etileno por procesos catalíticos, tales como usando catalizadores de tipo Ziegler-Natta, debido a la  
 60 interferencia con dicho catalizador.

Una ventaja adicional de la preparación de los copolímeros de etileno según la invención en un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión es que dicha polimerización da como resultado copolímeros de etileno que tienen un cierto grado de ramificación de cadena larga. Para poder optar a ciertas aplicaciones, que incluyen la aplicación de recubrimiento por extrusión, se requiere que los copolímeros de etileno tengan un cierto grado de ramificación de cadena larga. Se entiende que la presencia de dicha ramificación de cadena larga contribuye a las  
 65

propiedades de procesamiento del fundido deseadas. Por consiguiente, se prefiere que los copolímeros de etileno según la presente invención se preparen por un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión. La presión en dicho proceso de polimerización por radicales libres a alta presión está preferentemente en el intervalo de  $\geq 180$  MPa y  $\leq 350$  MPa, preferentemente  $\geq 200$  MPa y  $\leq 300$  MPa. La temperatura en dicho proceso de polimerización por radicales libres a alta presión está preferentemente en el intervalo de  $\geq 100$  y  $\leq 350$  °C, preferentemente  $\geq 150$  y  $\leq 310$  °C.

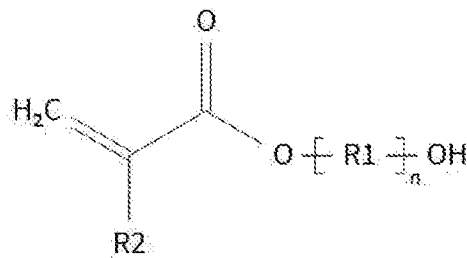
Dicho proceso de polimerización por radicales libres a alta presión se puede realizar, por ejemplo, en un reactor tubular. Dicho reactor tubular puede ser, por ejemplo, un reactor, tal como se describe en el informe de Nexant PERP 2013-2, 'Low Density Polyethylene', páginas 31-48. Dicho reactor tubular puede funcionar, por ejemplo, a presiones que varían desde 150 hasta 300 MPa. El reactor tubular puede tener una longitud de tubo de, por ejemplo,  $\geq 1000$  m y  $\leq 5000$  m. El reactor tubular puede tener, por ejemplo, una relación entre la longitud y el diámetro interno de  $\geq 1000:1$ , alternativamente  $\geq 10000:1$ , alternativamente  $\geq 25000:1$ , tal como  $\geq 10000:1$  y  $\leq 50000:1$ , alternativamente  $\geq 25000:1$  y  $\leq 35000:1$ . El tiempo de residencia en el reactor tubular puede ser, por ejemplo,  $\geq 30$  s y  $\leq 300$  s, alternativamente  $\geq 60$  s y  $\leq 200$  s. Dichos reactores tubulares pueden tener, por ejemplo, un diámetro tubular interno de  $\geq 0,01$  m y  $\leq 0,20$  m, alternativamente  $\geq 0,05$  m y  $\leq 0,15$  m. El reactor tubular puede tener, por ejemplo, una o más entrada(s) y una o más salida(s). La composición de alimentación puede ser alimentada, por ejemplo, al reactor tubular en la entrada del reactor tubular. La corriente que sale del reactor tubular de la salida puede comprender, por ejemplo, el copolímero de etileno. La corriente que sale del reactor tubular de la salida puede comprender, por ejemplo, composición de alimentación no reaccionada. Dichas composiciones de alimentación no reaccionada se pueden recircular en el reactor tubular por una o más entradas.

En una realización adicional, la invención se refiere a un proceso para la producción de copolímeros de etileno en un reactor tubular en donde:

- el proceso se realiza a una presión de  $\geq 200$  y  $\leq 350$  MPa, y una temperatura de  $\geq 100$  y  $\leq 350$  °C;
- el proceso se realiza en presencia de uno o más iniciadores de radicales libres seleccionados de peróxidos orgánicos y/o azocompuestos;
- una mezcla de reactantes se introduce en el reactor que comprende:

(a)  $\geq 78,0$  y  $\leq 99,9$  % en moles de etileno;

(b)  $\geq 0,1$  y  $\leq 20,0$  % en moles de un comonomero A según la fórmula (III):



Fórmula (III)

en donde

R1 es un resto seleccionado del grupo que consiste en:

- CH<sub>2</sub>-;
- [CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, en donde  $x \geq 1$  y  $\leq 10$ ;
- CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>]<sub>q</sub>-, en donde  $q \geq 1$  y  $\leq 10$ , y cada R<sub>4</sub> se selecciona individualmente de CH<sub>3</sub> y H; y
- CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-;

$n \geq 1$  y  $\leq 10$ ; y

R2 se selecciona de -H o -CH<sub>3</sub>;

(c)  $\geq 0,01$  y  $\leq 0,50$  % en moles de un comonomero B que es un compuesto seleccionado de la lista que consiste en dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dodecanodiol, diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de poli(etilenglicol), dimetacrilato de poli(propilenglicol), dimetacrilato de poli(etilenpropilenglicol), trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de poli(etilenglicol), divinil éter de di(etilenglicol), 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno y 1,13-tetradecadieno;

10. 10.

con respecto a la cantidad molar total de la mezcla de reactantes;

estando el % en moles de cada uno de (a), (b) y (c) relacionado con la suma del % en moles de (a), (b) y (c), sumando la suma del % en moles de (a), (b) y (c) el 100 % en moles.

Preferentemente, la mezcla de reactantes comprende:

(a)  $\geq 83,5$  y  $\leq 99,45$ , más preferentemente  $\geq 94,5$  y  $\leq 98,90$ , % en moles de etileno;

(b)  $\geq 0,5$  y  $\leq 15,0$ , más preferentemente  $\geq 1,0$  y  $\leq 5,0$ , % en moles de un comonomero A según la fórmula (III); y

(c)  $\geq 0,05$  y  $\leq 0,50$ , más preferentemente  $\geq 0,10$  y  $\leq 0,50$ , % en moles de un comonomero B

con respecto a la cantidad molar total de la mezcla de reactantes;

estando el % en moles de cada uno de (a), (b) y (c) relacionado con la suma del % en moles de (a), (b) y (c), sumando la suma del % en moles de (a), (b) y (c) el 100 % en moles.

En dicho proceso, se entiende que el comonomero A actúa de comonomero a partir del cual se incorporan grupos hidroxilo en la estructura de polímero del copolímero de etileno. Se entiende que el comonomero B actúa de agente de reticulación.

El uso de dichos comonomeros también contribuye a una reducción de la formación de ceras, que se desea desde la perspectiva de operación estable y continua del proceso de polimerización, al reducirse la acumulación de dichas ceras en el equipo de proceso.

Se prefiere que, en el proceso para la producción de los copolímeros de etileno según la presente invención, el comonomero A se seleccione de metacrilato de 2-hidroxietilo, monometacrilato de poli(etilenglicol) y monometacrilato de poli(propilenglicol), y el comonomero B se seleccione de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de poli(etilenglicol) y dimetacrilato de poli(propilenglicol).

El proceso de polimerización se puede realizar, por ejemplo, en presencia de un iniciador. Dicho iniciador puede ser, por ejemplo, una composición de iniciador que comprende uno o más seleccionadas de peróxidos orgánicos o azocompuestos. Los peróxidos orgánicos adecuados pueden incluir, por ejemplo, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, peroximonocarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxicetales, peroxiésteres, peróxidos cíclicos, hidroperóxidos. Los azocompuestos adecuados pueden incluir, por ejemplo, 2,2'-azodi(isobutironitrilo), 2,2'-azodi(2-metilbutironitrilo), 1,1'-azodi(hexahidrobenzonitrilo).

Los ejemplos de peróxidos de diacilo adecuados son peróxido de diisobutirilo, peróxido de di(3,5,5-trimetilhexanoílo), peróxido de dilauroílo, peróxido de didecanoílo, diperóxido de benzoílo.

Ejemplos de peróxidos de dialquilo adecuados son peróxido de dicumilo, di(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de terc-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de di-isononanoílo, peróxido de di-terc-amilo, peróxido de didecanoílo.

Ejemplos de peroximonocarbonatos adecuados son peroxi 2-etilhexil carbonato de terc-amilo, peroxi isopropil carbonato de terc-butilo, peroxi 2-etilhexil carbonato de terc-butilo.

Ejemplos de peroxidicarbonatos adecuados son peroxidicarbonato de di(3-metoxibutilo), peroxidicarbonato de di-sec-butilo, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di(4-terc-butilciclohexilo), peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de dibutilo, peroxi dicarbonato de diacetilo, peroxidicarbonato de dimiristilo, peroxidicarbonato de diciclohexilo.

Ejemplos de peroxicetales adecuados son 1,1-di(terc-butilperoxi)-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(terc-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-di(terc-butilperoxi)butano, 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato de butilo, 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato de n-etilo, 3,3-di(terc-butilperoxi)butirato de etilo, 3,3-di(terc-amilperoxi)butirato de etilo.

- Ejemplos de peroxiésteres adecuados son peroxineodecanoato de cumilo, peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineoheptanoato de cumilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxiisononanoato de terc-butilo, permaleato de terc-butilo, peroxidietilisobutirato de terc-butilo, peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxineoheptanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peroxipivalato de terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, peroxi-2-etilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-amilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-amilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo.
- Ejemplos de peróxidos cíclicos adecuados son 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxononano, 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano.
- Ejemplos de hidroperóxidos adecuados son hidroperóxido de isopropilcumilo, hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de metil isobutil cetona, hidroxiperóxido de di-isopropilo.
- En una realización, la composición de iniciador de radicales libres puede comprender, por ejemplo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peroxipivalato de terc-butilo y/o peroxi benzoato de t-butilo.
- Dichos iniciadores pueden ser alimentados, por ejemplo, al reactor tubular en una forma pura o como una disolución en un disolvente. Como disolvente, por ejemplo, se puede usar una parafina C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> normal o isoparafina C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>. Por ejemplo, dicha disolución puede comprender  $\geq 2,0\%$  y  $\leq 65,0\%$  en peso de iniciador, alternativamente  $\geq 5,0\%$  y  $\leq 40,0\%$  en peso, alternativamente  $\geq 10,0\%$  y  $\leq 30,0\%$  en peso, en comparación con el peso total de la disolución.
- Dichos iniciadores se pueden introducir, por ejemplo, en el reactor de polimerización en cantidades de  $\leq 300$  ppm, preferentemente  $\leq 200$  ppm, en comparación con el peso total de los materiales alimentados al reactor de polimerización.
- Además, se pueden alimentar modificadores adicionales al reactor tubular. Los ejemplos de dichos modificadores pueden incluir inhibidores, secuestrantes y/o agentes de transferencia de cadenas, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas e hidrocarburos alifáticos. Dichos modificadores pueden ser alimentados, por ejemplo, al reactor tubular en una forma pura o como una disolución en un disolvente.
- Ejemplos de agentes de transferencia de cadenas adecuados incluyen ciclopropano, metano, t-butanol, perfluoropropano, deuterobenceno, etano, óxido de etileno, 2,2-dimetilpropano, benceno, sulfóxido de dimetilo, vinil metil éter, metanol, propano, 2-metil-3-buten-2-ol, acetato de metilo, acetato de t-butilo, formiato de metilo, acetato de etilo, butano, trifenilfosfina, metilamina, benzoato de metilo, benzoato de etilo, N,N-diisopropilacetamida, 2,2,4-trimetilpentano, n-hexano, isobutano, dimetoximetano, etanol, n-heptano, acetato de n-butilo, ciclohexano, metilciclohexano, 1,2-dicloretano, acetronitrilo, N-etilacetamida, propileno, n-decano, N,N-dietilacetamida, ciclopentano, anhídrido acético, n-tridecano, benzoato de n-butilo, isopropanol, tolueno, acetona, 4,4-dimetilpent-1-eno, trimetilamina, N,N-dimetilacetamida, isobutileno, isocianato de n-butilo, butirato de metilo, n-butilamina, N,N-dimetilformamida, sulfuro de dietilo, diisobutileno, tetrahidrofurano, 4-metilpent-1-eno, p-xileno, p-dioxano, trimetilamina, but-2-eno, 1-bromo-2-cloretano, oct-1-eno, 2-metilbut-2-eno, cumeno, but-1-eno, sulfuro de metil vinilo, n-butironitrilo, 2-metilbut-1-eno, etilbenceno, n-hexadeceno, 2-butanona, isotiocianato de n-butilo, 3-cianopropionato de metilo, tri-n-butilamina, 3-metil-2-butanona, isobutironitrilo, di-n-butilamina, cloroacetato de metilo, 3-metilbut-1-eno, 1,2-dibromoetano, dimetilamina, benzaldehído, cloroformo, 2-etilhex-1-eno, propionaldehído, 1,4-diclorobut-2-eno, tri-n-butilfosfina, dimetilfosfina, cianoacetato de metilo, tetracloruro de carbono, bromotriclorometano, di-n-butilfosfina, acetaldehído, hidrógeno y fosfina.
- Preferentemente, la polimerización se realiza en presencia de un agente de transferencia de cadenas seleccionado del grupo que consiste en propionaldehído, n-heptano, propano, isopropanol y acetona.
- En una realización preferida adicional, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de copolímeros de etileno en un reactor tubular en donde:
- el proceso se realiza a una presión de  $\geq 200$  y  $\leq 350$  MPa, y una temperatura de  $\geq 100$  y  $\leq 350$  °C;
  - el proceso se realiza en presencia de uno o más iniciadores de radicales libres que comprenden peroxi pivalato de t-butilo;
  - una mezcla de reactantes se introduce en el reactor que comprende:
    - (a)  $\geq 78,0$  y  $\leq 99,9$  % en moles de etileno;
    - (b)  $\geq 0,10$  y  $\leq 20,0$  % en moles de un comonomero A seleccionado de metacrilato de 2-hidroxietilo, monometacrilato de poli(etilenglicol) y monometacrilato de poli(propilenglicol)

(c)  $\geq 0,01$  y  $\leq 0,50$  % en moles de un comonómero B seleccionado de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de poli(etilenglicol) y dimetacrilato de poli(propilenglicol);

5 estando el % en moles de cada uno de (a), (b) y (c) relacionado con la suma del % en moles de (a), (b) y (c), sumando la suma del % en moles de (a), (b) y (c) el 100 % en moles.

10 - en donde una cantidad adicional de un agente de transferencia de cadenas seleccionado del grupo que consiste en propionaldehído, n-heptano, propano, isopropanol y acetona se alimenta al reactor tubular.

En otra realización preferida, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de copolímeros de etileno en un reactor tubular en donde:

15 - el proceso se realiza a una presión de  $\geq 200$  y  $\leq 350$  MPa, y una temperatura de  $\geq 100$  y  $\leq 350$  °C;

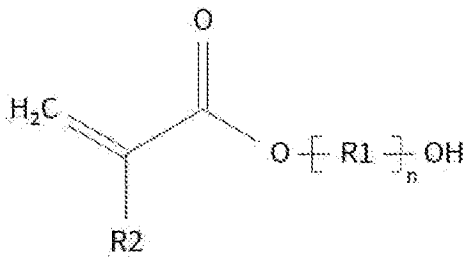
20 - el proceso se realiza en presencia de uno o más iniciadores de radicales libres seleccionados de peróxidos orgánicos y/o azocompuestos;

- una mezcla de reactantes se introduce en el reactor que comprende:

(a)  $\geq 78,0$  y  $\leq 99,9$  % en moles de etileno;

(b)  $\geq 0,1$  y  $\leq 20,0$  % en moles de un comonómero A según la fórmula (III):

25



Fórmula (III)

en donde

30 R1 es un resto seleccionado del grupo que consiste en:

- CH<sub>2</sub>-;
- [CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, en donde  $x \geq 1$  y  $\leq 10$ ;
- CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>]<sub>q</sub>-, en donde  $q \geq 1$  y  $\leq 10$ , y cada R<sub>4</sub> se selecciona individualmente de CH<sub>3</sub> y H; y
- CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-;

40

$n \geq 1$  y  $\leq 10$ ; y

R2 se selecciona de -H o -CH<sub>3</sub>;

45 (c)  $\geq 0,01$  y  $\leq 0,50$  % en moles de un comonómero B que es un compuesto seleccionado de la lista que consiste en dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dodecanodiol, diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de poli(etilenglicol), dimetacrilato de poli(propilenglicol), dimetacrilato de poli(etilenpropilenglicol), trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de poli(etilenglicol), divinil éter de di(etilenglicol), 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno y 1,13-tetradecadieno;

50

con respecto a la cantidad molar total de la mezcla de reactantes;

55

estando el % en moles de cada uno de (a), (b) y (c) relacionado con la suma del % en moles de (a), (b) y (c), sumando la suma del % en moles de (a), (b) y (c) el 100 % en moles.

5 La invención se refiere además al uso de un copolímero de etileno según la invención o producido según la invención en la producción de artículos recubiertos por extrusión, películas, espumas, adhesivos, modificadores de betún, artículos moldeados, artículos impresos en 3D y/o aleaciones de polímeros. Por tanto, la invención se refiere a artículos que comprenden un copolímero de etileno según la invención o producido según el proceso según la invención en donde el artículo es un artículo recubierto por extrusión, una película, una espuma, un adhesivo, un modificador de betún, un artículo moldeado, un artículo impreso en 3D o una aleación de polímero.

10

La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos no limitantes.

### **Ejemplos**

15 Los materiales listados a continuación se usaron como comonómeros en los ejemplos.

HEMA	metacrilato de 2-hidroxietilo, n.º de registro CAS 868-77-9
BDDMA	dimetacrilato de 1,4-butanodiol, n.º de registro CAS 2082-81-7
PPGMA	monometacrilato de poli(propilenglicol), n.º de registro CAS 39420-45-6, que tiene un peso molecular medio numérico de 375 g/mol
PEGMA	monometacrilato de poli(etilenglicol), n.º de registro CAS 25736-86-1, que tiene un peso molecular medio numérico de 360 g/mol
PEGDMA	dimetacrilato de poli(etilenglicol), n.º de registro CAS 25852-47-5, que tiene un peso molecular medio numérico de 550 g/mol
PPGDMA	dimetacrilato de poli(propilenglicol), n.º de registro CAS 25852-49-7, que tiene un peso molecular medio numérico de 560 g/mol
DVB	Divinilbenceno, n.º de registro CAS 1321-74-0, que tiene un peso molecular medio numérico de 130 g/mol

### **Preparación de copolímeros de etileno**

20 En un reactor de polimerización de autoclave con agitación a alta presión, se prepararon copolímeros de etileno haciendo reaccionar una mezcla de alimentación que comprendía etileno y una cantidad de comonómero como se presenta en la Tabla I. Además, se alimentó una cantidad del 1,40 % en moles de isopropanol con respecto a la cantidad molar de etileno. En los Ejemplos IV-IX, se alimentó una cantidad adicional del 0,058 % en moles de propionaldehído con respecto a la cantidad molar de etileno.

25

La reacción se realizó a una presión de 200 MPa. La reacción se inició mediante la adición de una disolución de 4,0 g/l de peroxi pivalato de t-butilo (t-BPP) en heptano, en cantidades como se indica en la Tabla I, se alimentó t-BPP o t-BPB en dicha cantidad para llegar a la deseada. La temperatura de reacción se mantuvo entre la temperatura en °C que se indica en la Tabla I. El tiempo de residencia promedio en todos los ejemplos fue 45 s. Se recogió el polímero de etileno.

30

Tabla I

Ejemplo	Etileno	Comonomero A	Comonomero B	t-BPP	t-BPB	Temperatura
I	99,29	0,70 HEMA	0,010 BDDMA	0,0010		200
II	99,28	0,70 HEMA	0,020 BDDMA	0,0014		215
III	99,29	0,70 HEMA	0,010 BDDMA	0,0023		220
IV	99,79	0,20 PPGMA	0,012 PPGDMA	0,0004		200
V	99,79	0,20 PPGMA	0,012 PPGDMA	0,0013		220
VI	99,79	0,20 PEGMA	0,012 PEGDMA	0,0007		200
VII	99,79	0,20 PEGMA	0,012 PEGDMA	0,0009		220
VIII	99,26	0,70 PEGMA	0,042 PEGDMA	0,0024		200
IX	99,26	0,70 PEGMA	0,042 PEGDMA	0,0035		220
X(C)	99,80	0,20 HEMA		0,0005		220
XI (C)	99,30	0,70 HEMA		0,0008		220
XII (C)	100,00	Sin comonomero		0,0004		220
XIII	99,9	0,10 HEMA	0,049 DVB	0,0069		220
XIV	99,80	0,20 HEMA	0,021 DVB		0,0014	230
XV	99,80	0,20 HEMA	0,051 DVB		0,0040	230
XVI	99,30	0,70 HEMA	0,020 DVB		0,0015	230

5 Las cantidades de comonomero A, comonomero B y etileno se expresan como fracción molar de la suma del comonomero A, comonomero B y etileno, en % en moles, sumando el total el 100 % en moles.

Las cantidades de peroxi pivalato de t-butilo (t-BPP) y peroxi benzoato de t-butilo (t-BPB) se expresan como el % en moles con respecto a la cantidad molar de etileno.

10 Los Ejemplos X a XVI se presentaron para fines comparativos.

#### **Propiedades de los copolímeros de etileno**

15 Para cada uno de los copolímeros de etileno que se prepararon usando las mezclas de alimentación y las condiciones de polimerización que se presentan en la Tabla I, las propiedades de material se determinaron como se presenta a continuación en la Tabla II.

Tabla II

Ejemplo	Com. A (% en moles)	Com. B (% en moles)	C2 (% en moles)	MFR (g/10 min)	Conversión (%)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>F</sub>
I	5,46	0,16	94,4	22,9	12,7	99	97
II	5,67	0,08	94,3	40,0	12,3		
III	5,25	0,08	94,7	91,8	13,2	97	95
IV	1,23	0,07	98,7	14,0	11,5	109	114
V	1,04	0,06	98,9	55,0	13,6	107	115
VI	1,32	0,08	98,6	4,90	11,9	110	113
VII	1,42	0,08	98,5	16,0	12,3	108	111
VIII	3,58	0,22	96,2	0,37	12,8	97	52
IX	4,34	0,26	95,4	3,30	16,8	97	55
X (C)	1,25		98,7	6,69	15,9	109	140
XI (C)	3,7		96,3	145	18,6	100	97
XII (C)			100,0	5,20	14,5	114	150
XIII (C)	1,03	0,50	98,47	0,01	9,7		
XIV (C)	1,70	0,18	98,12	0,38	11,7		
XV (C)	1,86	0,47	97,67	0,01	10,7		
XVI (C)	5,26	0,15	94,59	19,0	13,2		

en donde:

5 el contenido de unidades recurrentes derivadas del comonomero A y del comonomero B se determina por RMN, en donde la muestra se disuelve en tetracloroetano deuterado a 120 °C. Los espectros de RMN se registran con un espectrómetro de RMN Bruker Avance 500 equipado con un cabezal de sonda crioenfriada de 10 mm de diámetro, que funcionaba a 125 °C, para obtener tanto los espectros de RMN <sup>1</sup>H como de RMN <sup>13</sup>C, tiempo de medición RMN <sup>13</sup>C 3 horas, RMN <sup>1</sup>H 30 min.

10 Com. A: La cantidad de unidades recurrentes derivadas del comonomero A en % en moles, como se determina por RMN según el método presentado anteriormente;

15 Com. B: La cantidad de unidades recurrentes derivadas del comonomero B en % en moles, como se determina por RMN según el método presentado anteriormente;

20 C2: La cantidad de unidades recurrentes derivadas de etileno en % en moles, como se determina por RMN según el método presentado anteriormente;

25 Las cantidades de unidades recurrentes derivadas del comonomero A, comonomero B y etileno se expresan como fracción molar de la suma de unidades derivadas del comonomero A, comonomero B y etileno, sumando el total el 100 % en moles.

30 MFR: Caudal másico del fundido en g/10 min como se determina según ISO 1133-1 (2011), a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg.

T<sub>m</sub> es la temperatura de fusión pico en °C como se determina por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según ISO 11357-3 (2011) usando un calorímetro diferencial de barrido NETZSCH DSC 200PC.

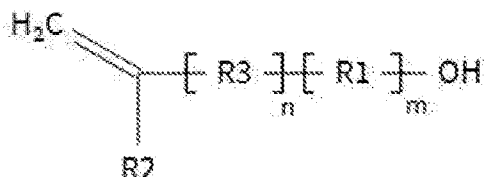
ΔH<sub>F</sub> es la entalpía de fusión del pico de fusión en J/g como se determina según ISO 11357-3 (2011) usando un calorímetro diferencial de barrido NETZSCH DSC 200PC.

Los ejemplos muestran que los copolímeros de etileno según la presente invención tienen una temperatura de fusión pico reducida y entalpía de fusión reducida, que indica que estos copolímeros de etileno tienen un grado de cristalinidad reducido combinado con un caudal másico del fundido deseado.

## REIVINDICACIONES

1. Copolímero de etileno que comprende:

- 5 (i)  $\geq 78,0$  y  $\leq 99,9$  % en moles de unidades recurrentes derivadas de etileno;  
 (ii)  $\geq 0,10$  y  $\leq 20,0$  % en moles de unidades recurrentes derivadas de un comonomero A según la fórmula (I):



Fórmula (I)

10 en donde

R1 es un resto seleccionado del grupo que consiste en:

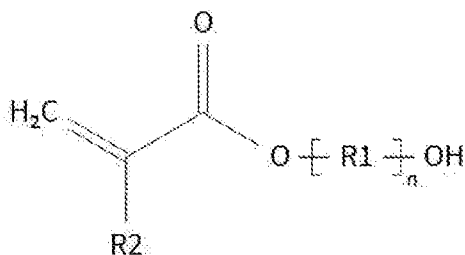
- 15 -CH<sub>2</sub>-;  
 -[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, en donde  $x \geq 1$  y  $\leq 10$ ;  
 -CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>]<sub>q</sub>-, en donde  $q \geq 1$  y  $\leq 10$ , y cada R<sub>4</sub> se selecciona individualmente de CH<sub>3</sub> y H; y

- 20 -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-;  
 R2 se selecciona de -H o -CH<sub>3</sub>;  
 R3 se selecciona de -O-, -(CO)-(NH)- o -(CO)-O-;  
 $n = 0$  o  $1$ ; y  $m \geq 1$  y  $\leq 10$ ; y

- 25 (iii)  $\geq 0,01$  y  $\leq 0,50$  % en moles de unidades recurrentes derivadas de un comonomero B que es un compuesto seleccionado de la lista que consiste en dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dodecanodiol, diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de poli(etilenglicol), dimetacrilato de poli(propilenglicol), dimetacrilato de poli(etilenpropilenglicol), trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de poli(etilenglicol), divinil éter de di(etilenglicol), 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno y 1,13-tetradecadieno;

estando el % en moles de cada uno de (i), (ii) y (iii) relacionado con la suma del % en moles de (i), (ii) y (iii), sumando la suma del % en moles de (i), (ii) y (iii) el 100 % en moles.

35 2. Copolímero de etileno según la reivindicación 1, en donde el comonomero A es un compuesto según la fórmula (III):



Fórmula (III)

40 en donde

R1 es un resto seleccionado del grupo que consiste en:

- 45 -CH<sub>2</sub>-;  
 -[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, en donde  $x \geq 1$  y  $\leq 10$ ;  
 -CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>]<sub>q</sub>-, en donde  $q \geq 1$  y  $\leq 10$ , y cada R<sub>4</sub> se selecciona individualmente de CH<sub>3</sub> y H; y  
 -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-;

$n \geq 1$  y  $\leq 10$ ; y  
R2 se selecciona de -H o -CH<sub>3</sub>.

5 3. Copolímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde la relación molar entre las unidades recurrentes derivadas del comonomero A y las unidades recurrentes derivadas del comonomero B es  $\geq 10$  y  $\leq 100$ .

10 4. Copolímero de etileno según la reivindicación 1, en donde:  
el comonomero A es un compuesto seleccionado de la lista que consiste en acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, acrilato de 2,3-dihidroxi-propilo, metacrilato de 2,3-dihidroxi-propilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo, metacrilato de 4-hidroxi-butilo, monoacrilato de poli(propilenglicol), monometacrilato de poli(propilenglicol), monoacrilato de poli(etilenglicol), monometacrilato de poli(etilenglicol), monometacrilato de poli(etilenpropilenglicol) y 2-hidroxi-etil vinil éter.

15 5. Copolímero de etileno según la reivindicación 1, en donde el copolímero comprende

20 i.  $\geq 78,0$  y  $\leq 99,9$  % en moles de unidades recurrentes derivadas de etileno;  
ii.  $\geq 0,10$  y  $\leq 20,0$  % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero A en donde el comonomero A se selecciona de la lista que consiste en acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 3-hidroxi-propilo, metacrilato de 3-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo, monometacrilato de poli(propilenglicol), acrilato de poli(etilenglicol), metacrilato de poli(etilenglicol) y monometacrilato de poli(etilenpropilenglicol); y  
25 iii.  $\geq 0,01$  y  $\leq 0,50$  % en moles de unidades recurrentes derivadas del comonomero B en donde el comonomero B se selecciona de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de poli(etilenglicol), dimetacrilato de poli(propilenglicol); estando el % en moles de cada uno de (i), (ii) y (iii) relacionado con la suma del % en moles de (i), (ii) y (iii), sumando la suma del % en moles de (i), (ii) y (iii) el 100 % en moles.

30 6. Copolímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el copolímero de etileno tiene un caudal másico del fundido como se determina según ISO 1133-1 (2011), a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg, de  $\geq 0,1$  y  $\leq 150,0$  g/10 min.

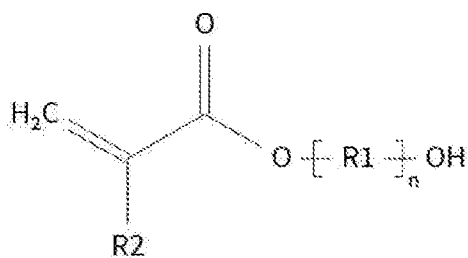
35 7. Copolímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el copolímero de etileno tiene una temperatura de fusión pico como se determina según ISO 11357-3 (2011) de  $\leq 110$  °C y una entalpía de fusión del pico de fusión como se determina según ISO 11357-3 (2011) de  $\leq 120$  J/g.

40 8. Copolímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el copolímero de etileno se produce en un reactor tubular.

9. Proceso para la producción de copolímeros de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 en un reactor tubular en donde:

45 • el proceso se realiza a una presión de  $\geq 200$  y  $\leq 350$  MPa, y una temperatura de  $\geq 100$  y  $\leq 350$  °C;  
• el proceso se realiza en presencia de uno o más iniciadores de radicales libres seleccionados de peróxidos orgánicos y/o azocompuestos;  
• una mezcla de reactantes se introduce en el reactor que comprende:

50 (a)  $\geq 78,0$  y  $\leq 99,9$  % en moles de etileno;  
(b)  $\geq 0,1$  y  $\leq 20,0$  % en moles de un comonomero A según la fórmula (III):



Fórmula (III)

55 en donde

R1 es un resto seleccionado del grupo que consiste en:

-CH<sub>2</sub>-;

-[CH<sub>2</sub>]<sub>x</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, en donde  $x \geq 1$  y  $\leq 10$ ;

5 -CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CHR<sub>4</sub>]<sub>q</sub>-, en donde  $q \geq 1$  y  $\leq 10$ , y cada R<sub>4</sub> se selecciona individualmente de CH<sub>3</sub> y H; y

-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-;

$n \geq 1$  y  $\leq 10$ ; y

R2 se selecciona de -H o -CH<sub>3</sub>;

10

(c)  $\geq 0,01$  y  $\leq 0,50$  % en moles de un comonomero B que es un compuesto seleccionado de la lista que consiste en dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dodecanodiol, diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato diacrilato de glicerol, 1,3-diglicerolato dimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de poli(etilenglicol), 15 dimetacrilato de poli(propilenglicol), dimetacrilato de poli(etilenpropilenglicol), trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de poli(etilenglicol), divinil éter de di(etilenglicol), 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno y 1,13-tetradecadieno;

con respecto a la cantidad molar total de la mezcla de reactivos;

20 estando el % en moles de cada uno de (a), (b) y (c) relacionado con la suma del % en moles de (a), (b) y (c), sumando la suma del % en moles de (a), (b) y (c) el 100 % en moles.

10. Proceso según la reivindicación 9 en donde

25 • el comonomero A se selecciona de metacrilato de 2-hidroxietilo, monometacrilato de poli(etilenglicol) y monometacrilato de poli(propilenglicol); y  
• el comonomero B se selecciona de dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de poli(etilenglicol) y dimetacrilato de poli(propilenglicol).

30 11. Uso de un copolímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o producido según el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 9-10 en la producción de artículos recubiertos por extrusión, películas, espumas, adhesivos, modificadores de betún, artículos moldeados, artículos impresos en 3D y/o aleaciones de polímeros.

35 12. Artículo que comprende un copolímero de etileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o producido según el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 9-10 en donde el artículo es un artículo recubierto por extrusión, una película, una espuma, un adhesivo, un modificador de betún, un artículo moldeado, un artículo impreso en 3D o una aleación de polímero.