(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 555 498**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2010 E 10795562 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2513162**

(54) Título: **Procedimiento de polimerización para fabricar polietileno de baja densidad**

(30) Prioridad:

18.12.2009 US 641985

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.01.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BERBEE, OTTO J.;
DEN DOELDER, CORNELIS F.J.;
NIJHOF, EGBERT;
DEMIRORS, MEHMET y
DE VRIES, SJOERD A.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 555 498 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

Procedimiento de polimerización para fabricar polietileno de baja densidad

Campo de la invención

Esta invención se refiere a polímeros basados en etileno, en particular a polietileno de baja densidad (LDPE), y a mejoras en la polimerización para fabricar LDPE. Especialmente, el procedimiento de polimerización implica uno o más reactores autoclaves, preferiblemente hechos funcionar consecutivamente con uno o más reactores tubulares.

Antecedentes de la invención

En la actualidad, se fabrican y comercializan muchos tipos de polietileno. Un tipo en particular es fabricado por diversos proveedores y vendido en grandes cantidades. Este polietileno se denomina polietileno por radicales libres a alta presión (usualmente denominado LDPE, del inglés Low Density Polyethylene) y a menudo se prepara usando un reactor tubular o un reactor autoclave o a veces una combinación. En algunas ocasiones, los usuarios de polímeros mezclan LDPE con otros polímeros, tales como polietileno lineal de baja densidad (LLDPE del inglés Linear Low Density Polyethylene) para tratar de modificar propiedades tales como la fluidez o la procesabilidad.

Los autores de la presente invención han descubierto polímeros de LDPE nuevos con propiedades de revestimiento por extrusión mejoradas y que pueden tener una capacidad de contracción mejorada junto con rigidez, resistencia a la tracción, resistencia del fundido y propiedades ópticas favorables, al tiempo que mantienen otros atributos de rendimiento.

Por ejemplo, S. Goto *et al*; *Journal of Applied Polymer Science*: Applied Polymer Symposium, Vol. 36, pp. 21-40, 1981 (nº. de ref. 1) tiene el siguiente análisis general con respecto a la cinética de reacción. Las resinas de polietileno de baja densidad con densidades superiores (≥ 926 kg/m^3) se producen a una temperatura de polimerización reducida, con el fin de reducir la frecuencia de las ramificaciones de cadena corta y, en consecuencia, aumentar la densidad del producto. Tanto la velocidad de reacción de las etapas de reacción de ramificaciones de cadena corta (también conocidas como retromordida) como las de ramificaciones de cadena larga (también conocidas como transferencia con polímero) son muy dependientes de la temperatura.

La tabla a continuación muestra los resultados cinéticos sobre las etapas de reacción implicadas. A mayor energía de activación, mayor será el impulso de cierta etapa de reacción mediante las temperaturas elevadas o se reducirá mediante temperaturas menos elevadas.

Constantes de velocidad de velocidades de reacción elementales (nº. de ref. 1)			
Etapa de reacción	Factor de frecuencia	Energía de activación, cal/mol	Volumen de activación, cm^3/mol
Propagación	5,63E+11	10.520	-19,7
LCB	1,75E+11	14,080	4,4
SCB	5,63E+12	13.030	-23,5

Es importante la relación entre la velocidad de una cierta etapa de reacción y la velocidad de propagación para las propiedades de los polímeros.

La dependencia de temperatura para las propiedades es expresada por la energía de activación Δ, de manera que:

Frecuencia de SCB en el producto: Energía de activación Δ = 13,03 - 10,52 = 2,51 kcal/mol

Frecuencia de LCB en el producto: Energía de activación Δ = 14,08 - 10,52 = 3,57 kcal/mol

Los resultados anteriores implican que la frecuencia de LCB disminuye más rápido que la frecuencia SCB con temperaturas en descenso. Asimismo, las menores temperaturas de polimerización máximas necesarias para disminuir la frecuencia de SCB también disminuirán la concentración del polímero (/perfil) en el reactor. Puesto que la velocidad de reacción de LCB también depende de la concentración del polímero, la frecuencia de LCB disminuirá además cuando aumenta la densidad del polímero. Esto significa que la frecuencia de LCB disminuye, tanto por la menor temperatura de polimerización como por la menor concentración del polímero en el reactor, cuando aumenta la densidad del LDPE.

La distribución de pesos moleculares del polietileno se ve fuertemente afectada por la frecuencia de LCB. Una alta frecuencia de LCB lleva a resinas con una amplia distribución de pesos moleculares (MWD, del inglés Molecular Weight Distribution), mientras que una baja frecuencia de LCB lleva a resinas con una MWD estrecha. Esto significa

que se torna cada vez más difícil y en algún momento imposible producir resinas de polietileno con una MWD amplia cuando aumenta la densidad del polímero. Se necesita una MWD de polietileno amplia para una variedad de aplicaciones de extrusión, específicamente para controlar la reología en estado fundido. Un ejemplo es la necesidad de un bajo estrechamiento durante el revestimiento por extrusión.

Compendio de la invención

La invención proporciona un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

A. Inyectar una primera alimentación que comprende etileno y que comprende un sistema de agente de transferencia de cadena (sistema de CTA) en una primera zona del reactor autoclave, funcionando en condiciones de polimerización para producir un producto de reacción de la primera zona, siendo la actividad de transferencia de la primera alimentación Z1 ; y

B. (1) Transferir al menos parte del producto de reacción de la primera zona a la segunda zona del reactor, seleccionada de una segunda zona del reactor autoclave o una zona del reactor tubular funcionando en condiciones de polimerización, e 2) inyectar una segunda alimentación de nueva aportación en la segunda zona del reactor para producir un producto de reacción de la segunda zona, con la condición de que la segunda zona del reactor contenga un sistema de CTA que tenga una actividad de transferencia Z2; y

con la condición de que la relación de Z1/Z2 sea inferior a 1.

En una realización la invención es un polímero basado en etileno preparado mediante el procedimiento de la invención. En una realización la invención es un polímero basado en etileno que tiene una densidad de 0,926 a 0,935 g/cm^3, y un índice de fluidez en masa fundida superior a (>) 3 g/10 min, y una elasticidad del fundido, en centiNewtons, igual o superior a (8,1 x (índice de fluidez en masa fundida)$^{-0,98}$). En una realización la invención es una composición que comprende el polímero basado en etileno de la invención. En una realización la invención es un artículo, p. ej., una película, que comprende la composición de la invención.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1, es un diagrama del logaritmo de elasticidad del fundido (ME del inglés Melt Elasticity) frente al logaritmo de índice de fluidez en masa fundida (MI del inglés Melt Index) para el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo 2.

La Figura 2, es un diagrama de brillo y turbidez para el Ejemplo 2c y el Ejemplo Comparativo 1b.

La Figura 3, es un diagrama de estiramiento (metros por minuto (mpm)) y estrechamiento (milímetros (mm)) para el Ejemplo 2c y el Ejemplo Comparativo 1b.

La Figura 4, es un diagrama de brillo y turbidez para el Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo 3.

Descripción de las realizaciones de la invención

Resumen

Como se analizó previamente, la invención proporciona un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

A. Inyectar una primera alimentación que comprende etileno y un sistema de agente de transferencia de cadena (sistema de CTA) en una primera zona del reactor autoclave, funcionando en condiciones de polimerización para producir un producto de reacción de la primera zona, teniendo el sistema de CTA una actividad de transferencia Z1 ; y

B. (1) Transferir al menos parte del producto de reacción de la primera zona a la segunda zona del reactor, seleccionada de una segunda zona del reactor autoclave o una zona del reactor tubular funcionando en condiciones de polimerización, e 2) inyectar una segunda alimentación de nueva aportación en la segunda zona del reactor para producir un producto de reacción de la segunda zona; con la condición de que la segunda zona del reactor contenga un sistema de CTA que tenga una actividad de transferencia Z2; y

con la condición de que la relación de Z1/Z2 sea inferior a 1.

En una realización, el procedimiento además comprende una o más etapas de transferir un producto de reacción de zona producido en una (i-ésima - 1) zona de reacción a una (i-ésima) zona de reacción, donde $3 \leq i \leq n$, y $n \geq 3$, cada zona funcionando en condiciones de polimerización, y añadir una (i-ésima) alimentación que comprende un sistema de CTA a una (i-ésima) zona de reacción, teniendo el sistema de CTA de la (i-ésima) zona de reacción una actividad de transferencia de Zi; y

con la condición de que la relación de $Z1/Zi \leq 1$ para todos $i<n$ y $Z1<Zn$.

En una realización, el procedimiento en la etapa A la primera alimentación comprende un sistema de CTA que tiene una actividad de transferencia de Z1.

En una realización, el procedimiento en la etapa B en el cual el producto de reacción de la primera zona del reactor y/o la alimentación inyectada de nueva aportación comprenden un sistema de CTA que da como resultado un sistema de CTA de la segunda zona del reactor que tiene una actividad de transferencia Z2.

En una realización, una segunda alimentación se inyecta en la segunda zona del reactor, y la segunda alimentación comprende etileno.

En una realización, una segunda alimentación de la realización precedente además comprende un sistema de CTA.

En una realización, la segunda alimentación se inyecta en la segunda zona del reactor, y la segunda alimentación comprende etileno pero no comprende un sistema de CTA.

En una realización, la primera alimentación según cualquiera de las realizaciones precedentes comprende al menos un comonómero.

En una realización, la segunda alimentación según cualquiera de las realizaciones precedentes comprende al menos un comonómero.

En una realización, la i-ésima alimentación según cualquiera de las realizaciones precedentes además comprende etileno.

En una realización, la i-ésima alimentación según cualquiera de las realizaciones precedentes además comprende al menos un comonómero.

En una realización, el al menos un comonómero según cualquiera de las realizaciones precedentes se inyecta en uno o más de (i) una succión a un hipercompresor, (ii) una descarga del hipercompresor, y (iii) una o más zonas del reactor autoclave o tubular.

En una realización, el al menos un comonómero según cualquiera de las realizaciones precedentes es acrilato, silano, éster vinílico, ácido carboxílico insaturado, y monóxido de carbono.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, las etapas (B)(1) y (B)(2) se llevan a cabo de manera simultánea.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, las etapas (B)(1) y (B)(2) se llevan a cabo en momentos diferentes.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, al menos parte del producto de reacción de la primera zona se transfiere a una segunda zona del reactor autoclave.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, la segunda zona del reactor autoclave es adyacente a la primera zona del reactor autoclave.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, la segunda zona del reactor autoclave se separa de la primera zona del reactor autoclave mediante una o más zonas del reactor.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, al menos parte del producto de reacción de la primera zona se transfiere a una zona del reactor tubular.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, la zona del reactor tubular es adyacente a la primera zona del reactor autoclave.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, la zona del reactor tubular se separa de la primera zona del reactor autoclave mediante uno o más zonas del reactor.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, cada alimentación a cada zona del reactor contiene el mismo sistema de CTA. En una realización más, el sistema de CTA de cada alimentación contiene un solo CTA.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, al menos una de las alimentaciones a al menos una de las zonas del reactor contiene un CTA que es diferente a al menos uno de los CTA a las otras zonas del reactor.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, cada CTA es independientemente uno de una olefina, un aldehído, una cetona, un alcohol, un hidrocarburo saturado, un éter, un tiol, una fosfina, un amino, una amina, una amida, un éster, y un isocianato.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, cada CTA es independientemente metil etil cetona (MEK, del inglés methyl ethyl ketone), propionaldehído, 1-buteno, acetona, isopropanol o propileno.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, al menos un CTA tiene una constante de transferencia de cadena Cs superior a 0,001.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, todas las zonas autoclave se sitúan en el mismo reactor autoclave.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, las zonas autoclave se sitúan en dos o más reactores autoclave diferentes.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, las zonas autoclave son aproximadamente del mismo tamaño.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, dos o más de las zonas autoclave son de diferentes tamaños.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, las condiciones de polimerización en cada zona del reactor se hacen funcionar a la misma temperatura y la misma presión.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, al menos una condición de polimerización en al menos una zona del reactor es diferente de las otras condiciones de polimerización.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, cada una de las condiciones de polimerización en las zonas del reactor, independientemente, comprende una temperatura igual a, o mayor que 100°C, y una presión igual a, o mayor que 100 MPa.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, cada una de las condiciones de polimerización en las zonas del reactor, independientemente, comprende una temperatura inferior a 400°C, y una presión inferior a 500 MPa.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, la relación $Z1/Zi \leq l$ para todos $i<n$ y la relación $Z1/Zn$ es inferior a 0,95.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, la relación $Z1/Zi \leq l$ para todos $i<n$ y la relación $Z1/Zn$ es inferior a 0,90.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, la relación $Z1/Zi \leq l$ para todos $i<n$ y la relación $Z1/Zn$ es igual o mayor que 0.

En una realización del procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes, la relación $Z1/Zi \leq l$ para todos $i<n$ y la relación $Z1/Zn$ es superior a 0.

En una realización, la invención es un procedimiento en el que la segunda alimentación se inyecta en la segunda zona de reacción, y la segunda alimentación comprende un sistema de CTA.

En una realización, la invención es un procedimiento en el que la segunda alimentación se inyecta en la segunda zona de reacción, y la segunda alimentación no comprende un sistema de CTA.

En una realización, un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno fabricado mediante el procedimiento según cualquiera de las realizaciones precedentes.

En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.

En una realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno que tiene una elasticidad del fundido, en centiNewtons, de más de 8,1 x (índice de fluidez en masa fundida)$^{-0,98}$.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno que tiene una elasticidad del fundido, en centiNewtons, de más de 9,3 x (índice de fluidez en masa fundida)$^{-0,98}$.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno que tiene un índice de fluidez en masa fundida superior a 3,0 g/10 min.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno que tiene una elasticidad del fundido, en centiNewtons, de más de 8,1 x (índice de fluidez en masa fundida)$^{-0,98}$ y un índice de fluidez en masa fundida superior a 3,0 g/l0 min.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno que tiene una densidad de 0,926 a 0,935 g/cm^3.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno que tiene una elasticidad del fundido, en centiNewtons, de más de 8,1 x (índice de fluidez en masa fundida)$^{-0,98}$ y una densidad de 0,926 a 0,935 g/cm^3.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno que tiene una elasticidad del fundido, en centiNewtons, de más de 8,1 x (índice de fluidez en masa fundida)$^{-0,98}$), un índice de fluidez en masa fundida superior a 3,0 g/10 min, y una densidad de 0,926 a 0,935 g/cm.

En una realización, el polímero basado en etileno según cualquiera de las realizaciones precedentes, es un homopolímero de polietileno.

En una realización, el polímero basado en etileno según cualquiera de las realizaciones precedentes, es un interpolímero basado en etileno.

En una realización, el polímero basado en etileno según cualquiera de las realizaciones precedentes, es un LDPE.

Un polímero de la invención basado en etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones, como se describe en la presente memoria.

En una realización, la invención es una composición que comprende el polímero basado en etileno según cualquiera de las realizaciones precedentes.

En una realización, la composición además comprende otro polímero basado en etileno.

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

En una realización, la invención es un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición según cualquiera de las realizaciones de composición precedentes.

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

En una realización, la invención es una película que comprende al menos una capa formada a partir de la composición según cualquiera de las realizaciones de composición precedentes.

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

En una realización, la invención es un revestimiento que comprende al menos un componente formado a partir de la composición según cualquiera de las realizaciones de composición precedentes.

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

Polimerizaciones

Para un procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión, se conocen dos tipos básicos de reactores. En el primer tipo, se usa un depósito autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción: el reactor autoclave. En el segundo tipo, un tubo encamisado se usa como reactor, cuyo tubo tiene una o más zonas de reacción: el reactor tubular. El procedimiento a alta presión de la presente invención para producir homo o copolímeros de polietileno que tengan las propiedades ventajosas como se encontró según la invención, se puede llevar a cabo en un reactor autoclave que tenga al menos 2 zonas de reacción o en una combinación de un reactor autoclave y un reactor tubular.

La temperatura en cada zona de los reactores autoclave y tubular del procedimiento es típicamente de 100 a 400, más típicamente de 150 a 350 y aún más típicamente de 160 a 320°C. "Alta presión" como se usa en la presente memoria, significa que la presión en cada zona de los reactores autoclave y tubular del procedimiento es de al menos 100 MPa, y es típicamente de 100 a 400, más típicamente de 120 a 360 y aún más típicamente de 150 a 320 MPa. Los valores de alta presión usados en el procedimiento de la invención tienen un efecto directo sobre la cantidad de agente de transferencia de cadena, por ejemplo, MEK o propionaldehído, incorporado en el polímero. Cuanto mayor es la presión de reacción, más unidades derivadas de agente de transferencia de cadena se incorporan en el producto.

En una realización del procedimiento de la invención, se usa una combinación de un reactor autoclave que comprende al menos dos zonas de reacción y un reactor tubular convencional que tiene al menos una zona de reacción. En una realización más, este reactor tubular convencional se enfría mediante un camisa de agua externa y tiene al menos un punto de inyección para el iniciador y/o monómero. De manera adecuada, pero sin limitación, las longitudes del reactor pueden estar entre 500 y 1.500 metros. El reactor autoclave normalmente tiene varios puntos de inyección para el iniciador y/o monómero. La particular combinación de reactores usada permite velocidades de conversión superiores a 20 por ciento, lo cual es significativamente mayor que las velocidades de conversión obtenidas mediante reactores autoclave normales, que permiten velocidades de conversión de aproximadamente 16-18 por ciento, expresadas como conversión de etileno, para la producción del tipo de polímeros de baja densidad.

Ejemplos de sistemas de reactor adecuados se describen en los documentos de patente US 3.913.698 y 6.407.191.

Monómero y comonómeros

La expresión copolímero de etileno como se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones, se refiere a polímeros de etileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros adecuados para usar en los polímeros de etileno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados y en especial alfa-olefinas C_{3-20}, compuestos acetilénicos, dienos conjugados y no conjugados, polienos, ácidos carboxílicos insaturados, monóxido de carbono, éster vinílico, y acrilatos de alquilo C_{2-6}.

Iniciadores

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de polimerización por radicales libres.

El tipo de iniciador de radicales libres para usar en el presente procedimiento no es crítico. Los iniciadores de radicales libres que se usan generalmente para este procedimiento son oxígeno, que se puede usar en reactores tubulares en cantidades convencionales de entre 0,0001 y 0,01 por ciento en peso (% en peso) basado en el peso de monómero polimerizable, y peróxidos orgánicos. Los iniciadores típicos preferidos son los peróxidos orgánicos tales como perésteres, percetales, peróxidos de cetonas y percarbonatos, peróxido de di-terc-butilo, perneodecanoato de cumilo, y perpivalato de terc-amilo. Otros iniciadores adecuados incluyen derivados de ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y 1,1,2,2-tetrametiletano. Estos iniciadores de peróxidos orgánicos se usan en cantidades convencionales de entre 0,005 y 0,2 % en peso, basado en el peso de los monómeros polimerizables.

Agentes de transferencia de cadena (CTA)

Los agentes de transferencia de cadena o telógenos se usan para controlar el índice de fluidez en masa fundida en un procedimiento de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de las cadenas de polímero crecientes, limitando así el peso molecular último del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadena son típicamente, donantes de átomos de hidrógeno que reaccionan con una cadena polimérica creciente y detienen la reacción de polimerización de la cadena. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos saturados o hidrocarburos insaturados a aldehídos, cetonas o alcoholes. Al controlar la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas poliméricas, y, por ende, el peso molecular. El índice de fluidez en masa fundida (MFI o I_2) de un polímero, que está relacionado con el peso molecular, se controla de la misma manera.

Los agentes de transferencia de cadena usados en el procedimiento de esta invención incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos y olefínicos, tales como pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexano; cetonas tales como acetona, dietil cetona o diamil cetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; y alcoholes alifáticos saturados tales como metanol, etanol, propanol o butanol. Los agentes de transferencia de cadena preferidos son los que tienen una constante de transferencia de cadena (Cs) de al menos 0,001 (p. ej., propano, isobutano), más preferiblemente de al menos 0,01 (p. ej., propileno, isopropanol, acetona, 1-buteno), y aún más preferiblemente de al menos 0,05 (p. ej., metil etil cetona (MEK), propionaldehído, terc-butanotiol). La Cs se calcula como lo describe Mortimer a 130°C y 1.360 atmósferas (nº. de ref. 1-3 en la Tabla A, a continuación). El máximo valor de Cs no excede típicamente 25, más típicamente no excede 21.

En una realización, la cantidad de agente de transferencia de cadena usada en el procedimiento de la presente invención es de 0,03 a 10,0 por ciento en peso, preferiblemente de 0,1 a 2,0 por ciento en peso, basada en la cantidad de monómero introducida en el sistema de reactor.

La manera y el momento de la introducción del CTA en el procedimiento de la invención pueden variar ampliamente, siempre que el CTA y/o etileno se inyecte de nueva aportación en al menos dos zonas de reacción. Típicamente, el CTA se alimenta a una zona de reacción aguas abajo (2da y/o 3ra y/o 4ta, etc.) junto con etileno y/u otros componentes de reacción, p. ej., comonómeros, iniciadores, aditivos, etc., y adicionalmente algún CTA se pudiera alimentar a la primera zona de reacción. La primera zona de reacción es una autoclave.

En una realización, el CTA de reposición, es decir, el reemplazo de CTA del CTA consumido en la primera zona del reactor se alimenta junto con etileno de nueva aportación, a través de inyección directa y/o junto con la disolución de peróxido inyectada.

En una realización, el etileno (de nueva aportación) adicional sin CTA se alimenta como flujo de reposición de etileno consumido en la primera zona de reacción, bien a la primera zona de reacción autoclave y/o a una o más zonas de reacción aguas abajo.

En una realización, el CTA de reposición es un CTA con una Cs mayor que la Cs del CTA alimentado a la primera zona de reacción. Esto puede aumentar el nivel de conversión en un sistema de reactor.

En una realización, el CTA comprende un grupo monomérico, tal como propileno, 1-buteno, etc. El grupo monomérico mejora la conversión del reactor (éste aumenta el consumo del CTA).

En una realización, el CTA y/o las condiciones de funcionamiento en las secciones de reciclo se seleccionan de manera que el CTA se condense y/o se separe del etileno de reciclo dando como resultado menos CTA reciclado de vuelta a la entrada del reactor.

En una realización, el CTA es purgado del sistema de reactor en una sección de procedimiento aguas abajo.

En una realización, el sistema de reactor comprende dos zonas de reacción autoclave seguidas de dos zonas de reacción tubulares, y se alimentan monómero de etileno y CTA a ambas zonas de reacción autoclave pero no a cualquiera de las dos zonas de reacción tubulares.

En una realización, el sistema de reactor comprende dos zonas de reacción autoclave seguidas de dos zonas de reacción tubulares, y se alimentan monómero de etileno y CTA a ambas zonas de reacción autoclave pero no a cualquiera de las dos zonas de reacción tubulares, pero el iniciador se alimenta a una o ambas zonas de reacción tubulares.

Polímeros

Se necesita un polietileno con una MWD amplia para una variedad de aplicaciones de extrusión, específicamente para controlar la reología en estado fundido. Un ejemplo es la necesidad de estrechamiento durante el revestimiento por extrusión.

En un aspecto el polímero de esta invención tiene una MWD más amplia que la de otros polímeros fabricados en reactores similares que no usan el concepto de CTA dividido (Z1/Zi=1). Esto se ejemplifica y cuantifica con el equilibrio de la elasticidad del fundido – el índice de fluidez en masa fundida, el cual es un método sensible para mostrar estas diferencias como se muestra a través de los ejemplos y ejemplos comparativos. También, se ejemplifica por medio de la mejora en el rendimiento del revestimiento por extrusión

En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen una densidad típica de 0,910 a 0,940, más típicamente de 0,915 a 0,940 y aún más típicamente de 0,926 a 0,935, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm^3). En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen un típico índice de fluidez en masa fundida (I_2) de 0,1 a 100, más típicamente de 0,5 a 50 y aún más típicamente de 3,0 a 20 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190°C/2,16 kg. En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen una elasticidad del fundido de 1 a 30, típicamente de 1,5-15 centiNewtons (cN). En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen dos o más o de estas propiedades de densidad, índice de fluidez en masa fundida y elasticidad del fundido.

Los polímeros basados en etileno incluyen homopolímero de LDPE (preferido), y los copolímeros a alta presión incluyen etileno/acetato de vinilo (EVA), etileno acrilato de etilo (EEA), etileno ácido acrílico (EAA) (<0,926 g/cm^3) LDPE.

Mezclas

Los polímeros de la invención se pueden combinar con uno o más de otros polímeros tales como, pero no limitados a, etileno acrilato de butilo (EBA) y lineal. Las aplicaciones del producto incluyen película fina retráctil, película para etiquetas, película soplada y moldeada, moldeo por soplado, espuma, formación de compuesto/mezcla madre y moldeo por inyección, etc., tanto para polietileno de baja densidad (LLDPE) de densidad media (>0,926 g/cm^3) como de densidad estándar, copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas tales como, pero no limitados a, propileno, 1-buteno, 1,4-penteno-1-metilpenteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno; polietileno de alta densidad (HDPE, del inglés High Density Polyethylene) tal como HDPE calidades HD 940-970 disponible en The Dow Chemical Company. La cantidad de polímero de la invención en la mezcla puede variar ampliamente, pero es típicamente de 10 a 90, de 10 a 50, o de 10 a 30% en peso, basado en el peso de los polímeros en la mezcla. Si el polímero de la invención tiene una MWD relativamente estrecha (p. ej., por debajo de 6) luego el polímero de la invención constituye típicamente la mayoría de la mezcla, es decir, es rica en LDPE, y contiene 50 o más % en peso del polímero de la invención, basado en el peso de los polímeros en la mezcla. Si el polímero de la invención tiene una MWD

relativamente estrecha (p. ej., de 6 o superior), luego el polímero de la invención constituye típicamente una minoría de la mezcla, es decir, es pobre en LDPE, y contiene menos de 50% en peso del polímero de la invención, basado en el peso de los polímeros en la mezcla. Las mezclas ricas en LDPE típicamente proporcionan buenas propiedades ópticas, y/o son útiles en la preparación de laminados. Las mezclas pobres en LDPE típicamente presentan buena procesabilidad, y/o son útiles en aplicaciones tales como el soplado de películas y el revestimiento por extrusión.

Aditivos

Se pueden añadir uno o más aditivos a una composición que comprende un polímero de la invención. Los aditivos adecuados incluyen estabilizantes, cargas, tales como partículas orgánicas o inorgánicas, que incluyen arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en polvo, fibras orgánicas o inorgánicas, que incluyen fibras de carbono, fibras de nitruro de silicio, alambre o malla de acero, y cordones de nailon o poliéster, nanopartículas, arcillas, y demás; agentes de pegajosidad, aceites extensores, que incluyen aceites parafínicos o nafténicos. Además, otros polímeros naturales y sintéticos, que incluyen otros polímeros que se preparan según el procedimiento de la invención, y polímeros que se preparan mediante otros procedimientos, se pueden añadir a una composición de la invención.

Usos

El polímero de esta invención se puede emplear en una variedad de procedimientos de fabricación de termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, que incluyen objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en un película multicapa preparada mediante procedimientos de colada, soplado, calandrado o revestimiento por extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección, o rotomoldeados; extrusiones; fibras; espumas; y telas tejidas o no tejidas. Las composiciones termoplásticas que comprenden el polímero etilénico incluyen mezclas con otros materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes reforzantes, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, extensores, reticulantes, agentes de soplado, y plastificantes.

El polímero de la invención se puede usar en producir fibras para otras aplicaciones. Las fibras que se pueden preparar a partir del polímero de esta invención, o una mezcla que comprende un polímero de esta invención, incluyen fibras cortadas, de remolque, multi-componente, envoltura/núcleo, trenzadas, y monofilamento. De manera adecuada, el procedimiento de formación de fibras incluyen técnicas de unión por hilatura, soplado en fundido, como se describe en los documentos de patente US 4.340.563 (Appel, et al.), 4.663.220 (Wisneski, et al.), 4.668.566 (Nohr, et al.), y 4.322.027 (Reba), fibras hiladas en gel como se describe en el documento de patente 4.413.110 (Kavesh, et al.), telas tejidas y no tejidas, como se describe en el documento de patente 3.485.706 (May), o estructuras formadas a partir de dichas fibras, que incluyen mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, artículos termoconformados, formas extrusionadas, que incluyen extrusiones y co-extrusiones de perfiles, artículos calandrados, y fibras o hilos estirados, trenzados, o rizados.

El polímero de la invención se puede usar en una variedad de películas, que incluyen pero no se limitan a, películas de revestimiento por extrusión aplicadas a diversos sustratos, películas retráctiles transparentes, películas retractiles de colación, películas estiradas por colada, películas de ensilado, películas protectoras estiradas, selladores, y láminas traseras de pañales. El polímero de la invención es también útil en otras aplicaciones directas de uso final. El polímero de la invención es útil para operaciones de revestimiento de alambres y cables, en extrusión de láminas para operaciones formadoras al vacío, y para formar artículos moldeados, que incluyen el uso de procedimientos de moldeo por inyección, moldeo por soplado, o rotomoldeo. Las composiciones que comprenden el polímero de la invención también se pueden conformar en artículos fabricados, usando técnicas convencionales de procesamiento de poliolefinas.

Otra aplicaciones adecuadas para el polímero de la invención incluyen películas y fibras elásticas; artículos de tacto suave, tales como mangos de cepillos de dientes y mangos de aparatos; juntas y perfiles; adhesivos (que incluyen adhesivos termofusibles y adhesivos sensibles a la presión); calzados (que incluyen suelas y forros); partes y perfiles interiores automotrices; productos de espuma (tanto de celda abierta como cerrada); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, u otros polímeros de olefinas; telas revestidas; mangueras; tuberías; burletes; revestimientos de tapas; suelos; y modificadores de índice de viscosidad, también conocidos como modificadores de punto de fluidez, para lubricantes.

Se puede tratar adicionalmente el polímero de esta invención para su aplicación en otros usos finales. Por ejemplo, también se pueden formar dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando los polímeros o formulaciones presentes que comprenden los mismos. También, se pueden formar espumas esponjosas que comprenden el polímero de la invención, como se describe en el documento de patente publicado PCT nº. 2005/021622 (Stryeburg, et al.). El polímero de la invención también se puede reticular por métodos conocidos, tales como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida, u otras técnicas de reticulación. El polímero de la invención también se puede modificar químicamente, tal como por injerto (por ejemplo, mediante el uso de anhídrido maléico (MAH), silanos, u otros agentes de injerto), halogenación, aminación, sulfonación, u otras modificaciones químicas.

Definiciones

A menos de que se indique otra cosa, implícito del contexto, o consuetudinario en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso y todos los métodos de ensayo son actuales a fecha de la presentación de esta divulgación.

Los intervalos numéricos en esta descripción son aproximados, y por ende pueden incluir valores fuera del intervalo, a menos de que se indique otra cosa. Los intervalos numéricos incluyen todos los valores desde e incluyen los valores inferior y superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si una propiedad de composición, física u otra, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, índice de fluidez en masa fundida, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., están expresamente enumerados. En intervalos que contienen valores que son inferiores a uno o que contienen números fraccionarios superiores a uno (p. ej., 1,1, 1,5, etc.), se considera una unidad que es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, como apropiada. Para intervalos que contienen números de un solo digito inferiores a diez (p. ej., 1 a 5), se considera típicamente una unidad que es 0,1, Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado, se han de considerar para lo que se indica expresamente en esta descripción. Los intervalos numéricos se proporcionan dentro de esta descripción para, entre otras cosas, la viscosidad, el índice de fluidez en masa fundida, el peso molecular, las cantidades de reactivos y las condiciones de proceso.

El término "composición," como se usa en la presente memoria significa una combinación de dos o más materiales. Con respectivo al polímero de la invención, una composición es el polímero de la invención en combinación con al menos un otro material, p. ej., un aditivo, carga, otro polímero, catalizador, etc.

El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica," como se usan, significan una mezcla física íntima (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no ser miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Una mezcla puede tener o no tener separación de fases. Una mezcla puede contener o no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina mediante espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede preparar mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, mezclando en fundido resinas o formando compuestos) o a nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado mediante la polimerización de monómeros, sean del mismo tipo o de tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (que se refiere a polímeros que se preparan a partir de un solo tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero), y el término "interpolímero" como se define a continuación.

El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

Las expresiones "polímero basado en etileno" o "polímero de etileno" se refieren a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado basado en el peso del polímero y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

Las expresiones "interpolímero basado en etileno" o "interpolímero de etileno" se refieren a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado basado en el peso del interpolímero, y comprende al menos un comonómero.

La expresión "zona del reactor" se refiere a una sección de un reactor donde tiene lugar una reacción de polimerización por radicales libres inyectando un sistema iniciador, que es capaz de descomponer en radicales en las condiciones del interior de la zona. Una zona del reactor pueden ser una unidad del reactor separada o una parte de una unidad de reactor mayor. En una unidad del reactor tubular de flujo pistón, cada zona empieza donde se inyecta el iniciador de nueva aportación. En una unidad de reactor autoclave, las zonas se forman mediante un dispositivo de separación, p. ej., un deflector, retro mezclamiento preventivo. Cada zona del reactor tiene su propia alimentación de iniciador, al tiempo que se pueden transferir alimentaciones de etileno, comonómero, agente de transferencia de cadena y otros componentes desde una zona de reacción previa, y/o inyectar de nueva aportación (componentes mezclados o separados).

La expresión "producto de reacción de una zona" se refiere al polímero basado en etileno fabricado en condiciones de alta presión (p. ej., una presión de reacción superior a 100 MPa), a través de un mecanismo de polimerización por radicales libres. Debido a la transferencia de hidrógeno intermolecular, se pueden retener moléculas poliméricas muertas existentes, dando como resultado la formación de ramificaciones de cadena larga (LCB) en la cadena principal polimérica (lineal) original. En una zona del reactor, se inician nuevas moléculas poliméricas, y una parte de

las moléculas poliméricas formadas se injertarán en las moléculas poliméricas existentes para formar ramificaciones de cadena larga. El producto de reacción de una zona se define como el polímero presente al final de la zona del reactor.

La expresión "condiciones de polimerización" se refiere a parámetros de proceso bajo los cuales el iniciador que entra en la zona del reactor se descompone parcialmente en radicales, iniciando la polimerización. Las condiciones de polimerización incluyen, por ejemplo, presión, temperatura, concentraciones de reactivos y polímero, tiempo de residencia y distribución, que influencian la distribución de pesos moleculares y la estructura del polímero. La influencia de las condiciones de polimerización sobre el producto polimérico está bien descrita y modelada en S. Goto et al, nº. de ref. 1.

La expresión "sistema de CTA" incluye un solo CTA o una mezcla de CTA. Un sistema de CTA incluye un componente capaz de transferir un átomo de hidrógeno a una molécula de polímero creciente que contiene un radical por el que el radical se transfiere a una molécula de CTA, que puede luego iniciar el comienzo de una nueva cadena polimérica. El CTA también se conoce como telógeno o telómero. En una realización preferida de la invención, cada sistema de CTA comprende un solo CTA.

La expresión "succión a un hipercompresor" se refiere al compresor final antes del reactor, que lleva uno o más flujos de alimentación a la presión del reactor desde una presión menor. La succión a un hipercompresor es la configuración de la entrada de este compresor.

La expresión "descarga de un hipercompresor " se refiere a configuración de la salida del hipercompresor.

Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene" y similares no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea o no que los mismos se describan específicamente. Con el fin de evitar cualquier duda, todos los procedimientos dados a conocer a través de uso de la expresión "que comprende" pueden incluir una o más etapas, piezas de equipos o partes de componentes, y/o materiales adicionales, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión, "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando los que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente. El término "o", a menos que se indique otra cosa, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como en cualquier combinación.

El término "contiene" no pretende excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicionales, ya sea o no que los mismos se describan específicamente. En el contexto de una zona de reacción que contiene un sistema de CTA, el término "contiene" no pretende excluir la presencia de cualquier sistema de CTA no expresamente especificado.

Métodos de ensayo

Métodos de ensayo de polímeros

Densidad: las muestras para medir la densidad se prepararon según la norma ASTM D1928. Las muestras se comprimieron a 190°C y 210 MPa (30.000 psi) durante 3 minutos, y luego a 21°C y 207 MPa durante 1 minuto. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 1 hora de compresión de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

Índice de fluidez en masa fundida: el índice de fluidez en masa fundida, o I_2, (gramos/10 minutos) se midió según la norma ASTM D 1238, condiciones 190°C/2,16 kg. El I_{10} se midió con ASTM D 1238, condiciones 190°C/platillo de 10 kg con un rodillo tensor montado, y un rodillo de tracción controlado por un motor paso a paso. El plastómero produjo un cordón de polímero fundido que se guio alrededor del rodillo tensor sobre el platillo de balanza y sobre otra polea antes de ser enrollada en el rodillo de tracción. La velocidad del rodillo de tracción se controló de forma precisa mediante un ordenador. La elasticidad del fundido se determinó como la fuerza sobre el rodillo tensor a una relación de estiramiento especifica (velocidad de arrastre / velocidad de salida de la boquilla). La tecnología es aplicable a termoplásticos y/o plásticos termoestables.

Elasticidad del fundido: la elasticidad del fundido se midió usando un sistema DMELT. El sistema DMELT constaba de un plastómero comercial, una balanza digital que incorporaba una muestra pesada personalizada. Se prepararon muestras para medir la densidad según la norma ASTM D 1928. Las muestras se comprimieron a 190°C y 210 MPa (30.000 psi) durante 3 minutos, y luego a 21°C y 207 MPa durante 1 minuto. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 1 hora de compresión de la muestra usando la norma ASTM D792, Método B.

Para la medición de la elasticidad del fundido se extrusionó un cordón de polímero fundido procedente de un plastómetro estándar *(MP600 Extrusion Plastometer (Melt Indexer) System Installation & Operation Manual (nº. 020011560), Tinius Olsen, 1065 Easton Road, Horsham, PA 19044- 8009;* nº. de ref. 13.6) cilindro a una temperatura constante (190°C) a través de una boquilla MFR ASTM D1238 estándar (altura del orificio (8.000 ± 0,025 mm) y diámetro (2,0955 ± 0,005 mm)) usando un pistón pesado. El material extruido es tirado a través de una series rodillos de giro libre hacia un rodillo manejado por un motor paso a paso (*Stepper Motor and Controller*

Operating Manual, Oriental Motor USA Corporation, 2570 W. 237th Street, Torrance, CA 90505; nº. de ref. 13.7) el cual se sometió a un intervalo de velocidad durante el análisis. La fuerza del cordón de polímero que tiraba sobre la balanza *(Excellence Plus XP Precision Balance Operating Instructions, Mettler Toledo, 1900 Polaris Parkway, Columbus, Ohio 43240;* nº. de ref. 13.8) plataforma con rodillo tensor montado se registró mediante un ordenador de control integrado. A partir de un regresión lineal de los resultados de fuerza adquirida, se determinó el valor registrado final basado en una relación de velocidad constante (33,2) o deformación (Ln[relación de velocidad] = 3,5) de la velocidad del cordón de polímero frente a la velocidad de salida de la boquilla. Los resultados de los análisis se registraron en unidades de centiNewtons (cN).

Cromatografía de permeación en gel con triple detector (TDGPQ, del inglés Triple Detector Gel Permeation Chromatography: se llevó a cabo un análisis 3Det-GPC a alta temperatura en un instrumento Alliance GPCV2000 (Waters Corp.) fijado a 145°C. El caudal para el GPC fue 1 mL/min. El volumen de inyección fue 218,5 µL. El juego de columnas consistía en cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20-µm; 7,5 x 300 mm; Polymer Laboratories Ltd).

La detección se logró usando un detector IR4 de Polymer ChAR, provisto de un sensor CH; un detector MALS Wyatt Technology Dawn DSP (Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, CA, USA), provisto de un láser de ion argón de 30-mW funcionando a λ = 488 nm; y un detector de viscosidad tricapilar de Waters. El detector MALS se calibró midiendo la intensidad de dispersión del disolvente TCB. La normalización de los fotodiodos se llevó a cabo inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con peso molecular medio en peso (Mw) de 32.100 y una polidispersidad de 1,11. Se usó un incremento del índice refractario específico (*dn/dc*) de -0,104 mL/mg, para polietileno en TCB.

La calibración por GPC convencional se realizó con 20 patrones de PS estrechos (Polymer Laboratories Ltd.) con pesos moleculares en el intervalo 580-7.500.000 g/mol. Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando

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

con A ~ 0,39, B = 1. El valor de A se determinó usando HDPE Dow 53494-38-4, un homopolímero de polietileno lineal con un Mw de 115.000 g/mol. El material de referencia de HDPE también se usó para calibrar el detector de IR y viscosímetro, suponiendo una recuperación de masa del 100% y una viscosidad intrínseca de 1,873 dL/g.

El 1,2,4-triclorobenceno calidad "Baker Analyzed" destilado (J.T. Baker, Deventer, The Netherlands), que contenía 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Germany), se usó como disolvente para la preparación de las muestras, así como para los experimentos de 3Det-GPC. El HDPE SRM 1483 se obtuvo en the U.S. National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, USA).

Las disoluciones de LDPE se prepararon disolviendo las muestras bajo agitación suave durante tres horas a 160°C. Los patrones de PS se disolvieron en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de las muestras para los experimentos de 3Det-GPC fue 1,5 mg/mL y las concentraciones de poliestireno fueron 0,2 mg/mL.

Un detector MALS midió la señal dispersa de polímeros o partículas en una muestra bajo diferentes ángulos de dispersión Θ. La ecuación básica de dispersión de luz (de M. Yersson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *Anal. Chem.* 75, 4279 (2003)) se puede escribir como

$$\sqrt{\frac{Kc}{R_\theta}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2}\frac{1}{M}Rg^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \qquad (2)$$

En donde R_Θ es la relación Rayleigh de exceso, K es una constante óptica, que es, entre otras cosas, dependiente del incremento del índice refractario especifico (*dn/dc*), c es la concentración del soluto, M es el peso molecular, R_g es el radio de giro, y λ es la longitud de onda de la luz incidente. El cálculo del peso molecular y el radio de giro a partir de los resultados de dispersión de luz requiere extrapolación a ángulo cero (véase también P.J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* 272, 1 (1993)). Esto se realiza esquematizando $(Kc/R_\Theta)^{1/2}$ como una función de sen^2 (Θ/2) en el denominado diagrama de Debye. El peso molecular se puede calcular de la intercepción con la ordenada, y el radio de giro de la pendiente inicial de la curva. Los métodos de Zimm y Berry se usan para todos los resultados. Se supone que el segundo coeficiente virial es insignificante. Los valores de viscosidad intrínseca se calcularon tanto de la viscosidad como de las señales del detector concentración, tomando la relación de la viscosidad específica y la concentración en cada porción de elución.

Se usó el programa informático ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.) para captar las señales del detector de IR detector, el viscosímetro, y el detector MALS. El procesamiento de datos se realizó con macros de Microsoft EXCEL escritas a medida.

El cálculo del peso molecular, y la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn), se realizó usando una constante de dispersión de luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración de índice refractario, dn/dc, de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas y la constante

de dispersión de luz se debería de determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro puede realizarse usando los métodos descritos por el fabricante o, como alternativa, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como Standard Reference Materials (SRM) 1475a, 1482a, 1483, o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se suponen lo suficientemente bajas como para no tener que abordar los efectos del 2º coeficiente viral (efectos de la concentración sobre el peso molecular).

Condiciones de ensayos de las películas

Turbidez: se muestrearon y prepararon muestras medidas para determinar la turbidez global según ASTM D 1003. Se prepararon películas como se describe en la parte experimental, a continuación.

Brillo a 45° y 60°: se midieron Brillo a 45°y 60° según ASTM D-2457. Las películas se prepararon como se describe en la parte experimental, a continuación.

Parte experimental

Cálculos para Z1, Z2 y Zi:

La "concentración en moles de la zona del reactor de un CTA j en una zona del reactor i ([CTA]Ji)" se define como la "cantidad total en moles de ese CTA de nueva aportación inyectado a zonas del reactor 1 a i "dividida entre la "cantidad total en moles de etileno de nueva aportación inyectado a zonas del reactor 1 a i". Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación A.

$$[CTA]_{j_i} = \frac{\sum_{k=1}^{i} n_{CTA,j_k}}{\sum_{k=1}^{i} n_{e\text{-ésima}_k}} \quad \text{(Ec.A)}$$

En la Ecuación A, j ≥ 1, $n_{CTA,j,}$ es la "cantidad de moles de CTA j-ésima de nueva aportación inyectada a la i-ésima zona del reactor," y $n_{e\text{-ésima}}$ es la "cantidad de moles de etileno de nueva aportación inyectada a la i-ésima zona del reactor".

La "actividad de transferencia de un (sistema) de CTA en una zona de reactor i" se define como la "suma de la concentración en moles de la zona de reactor de cada CTA en la zona de reactor" multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena (Cs). La constante de actividad de transferencia de cadena (Cs), la relación de las velocidades de reacción Ks/Kp, a una presión de referencia (1.360 atm) y una temperatura de referencia (130°C). Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación B, donde $n_{comp}i$ es el número total de CTA en la zona de reactor i.

$$Z_i = \sum_{j_i=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot C_{s,j} \quad \text{(Ec.B)}$$

Por lo tanto, la relación Z1/Zi se muestra a continuación en la Ecuación C.

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{\sum_{j_1=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j_1} \cdot C_{s,j}}{\sum_{j_i=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot C_{s,j}} \quad \text{(Ec.C)}$$

Los valores de las constantes de transferencia de cadena (Cs) para algunos agentes de transferencia de cadena se muestra a continuación en la Tabla A., que muestra las constantes de transferencia de cadena (Cs) derivadas por Mortimer a 130°C y 1.360 atm para agentes de transferencia de cadena de los ejemplos.

Tabla A

Valores de Cs medidos por Mortimer a 130°C y 1.360 atm en las referencias 3 y 4.

CTA	Cs a 130°C y 1.360 atm.
propano	0,0030
iso-butano	0,0072
propileno	0,0122
iso-propanol	0,0144
acetona	0,0168
1-buteno	0,047
metil etil cetona	0,060
propionaldehído	0,33
terc-butanotiol	15

Nº. de ref. 2. Mortimer; *Journal of Polymer Science: Part A-1*; *Chain transfer in ethylene polymerization;* vol. 4, pp. 881-900 (1966).

Nº. de ref. 3. G. Mortimer; *Journal of Polymer Science: Part A-1*; *Chain transfer in ethylene polymerization. Part Iv. Additional study at 1360 atm and 130°C*; vol. 8, pp. 1513-1523 (1970).

Nº. de ref. 4. G. Mortimer; *Journal of Polymer Science: Part A-1*; *Chain transfer in ethylene polymerization. Part Iv. Additional study at 1360 atm and 130°C*; vol. 8, pp. 1513-1523 (1970).

Cuando se usa un solo CTA en el sistema de reactor total, las ecuaciones B y C se simplifican a ecuaciones D y E, respectivamente.

$$Z_i = [CTA]_i \cdot C_s \quad \text{(Ec. D)}$$

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_i \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_i} \quad \text{(Ec. E)}$$

Se usan cuatro zonas de reactor configuradas como A A T T. La zona de reactor 1 es A, la zona de reactor 2 es A, la zona de reactor 3 es T, la zona de reactor 4 es T. El CTA se inyecta en las zonas 1 y 2, solo el iniciador se inyecta en las zonas 3 y 4, aunque típicamente algo de CTA es transportado a las zonas 3 y 4 desde las zonas 1 y 2. No se añade CTA a las zonas de reactor 3 y 4.

Un solo CTA implica que la Cs sale de las ecuaciones, y por lo tanto, la Ecuación E se usa para la mayoría de los ejemplos, como se muestra a continuación.

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_2 \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_2} = \frac{\sum_{k=1}^{1} n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^{1} n_{e\text{-ésima}_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1}^{2} n_{e\text{-ésima}_k}}{\sum_{k=1}^{2} n_{CTA_k}}$$

$$= \frac{\sum_{k=1}^{2} n_{e\text{-ésima}_k}}{\sum_{k=1}^{1} n_{e\text{-ésima}_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1}^{1} n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^{2} n_{CTA_k}} = \frac{n_{e\text{-ésima}_1} + n_{e\text{-ésima}_2}}{n_{e\text{-ésima}_1}} \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}}$$

Asimismo, la parte tubular del sistema de reactor AC/tubo (que es el sistema usado para generar todos los ejemplos) se puede considerar como las zonas de reactor 3 y 4, en donde ambas zonas no reciben ningún etileno o CTA de nueva aportación adicional. Esto significa que la Ecuación E llega a ser como se muestra a continuación. De manera que Z1/Z4 = Z1/Z3 = Z1/Z2.

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_i \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_i} = \frac{\sum_{k=1} n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^{1} n_{e\text{-ésima}_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1} n_{e\text{-ésima}_k}}{\sum_{k=1}^{i} n_{CTA_k}}$$

$$= \frac{\sum_{k=1}^{i} n_{e\text{-ésima}_k}}{\sum_{k=1}^{1} n_{e\text{-ésima}_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1}^{1} n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^{i} n_{CTA_k}} = \frac{\sum_{k=1}^{2} n_{e\text{-ésima}_k}}{\sum_{k=1}^{1} n_{e\text{-ésima}_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1}^{1} n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^{2} n_{CTA_k}} = \frac{Z_1}{Z_2}, i \geq 3$$

Además, para todos los ejemplos: $n_{e\text{-ésima}1} = n_{e\text{-ésima}2}$, y por lo tanto, la relación se simplifica más como se muestra a continuación.

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{n_{e\text{-ésima}_1} + n_{e\text{-ésima}_2}}{n_{e\text{-ésima}_1}} \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}} =$$

$$\frac{n_{eth_1} + n_{e\text{-ésima}_1}}{n_{e\text{-ésima}_1}} \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}} = 2 \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}}$$

Polimerización y polímeros

Ejemplo comparativo 1: la MEK (CTA) de reposición se dividió en partes iguales para ambas zonas de reacción autoclave (1 y 2).

Presión del reactor:	245 MPa (2.450 bares).
Tiempo de residencia en el reactor autoclave (AC):	55 segundos.
Tiempo de residencia en el reactor tubular:	80 segundos.

Se inyectó peroxiperpivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor autoclave. Al comienzo de las dos zonas de reactor del reactor tubular, se inyectó una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

Zona superior del autoclave (50% de etileno):	Entrada: 37°C; control 185°C.
Zona inferior del autoclave (50% de etileno):	Entrada: 35°C; control 185°C.
Control 1ª zona del tubo:	274°C.
Control 2ª zona del tubo:	274°C.

Se usó metil etil cetona (MEK) como agente de transferencia de cadena. La MEK reciclada (tras conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclo a baja presión y/o purga parcial) se dividió en partes iguales para ambas corrientes de alimentación de etileno al reactor y ambas zonas de reacción AC. La MEK de reposición de nueva aportación (para mantener la concentración de MEK con el fin de controlar/variar el MI) se dividió en partes iguales para ambas zonas de reacción AC.

Muestreo del producto

Se tomaron muestras para medir los resultados reológicos del polímero, y se tomó una muestra (1b) para la evaluación del revestimiento por extrusión y de la película soplada. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo comparativo 1a - 1d. Resultados reológicos y concentraciones de MEK

Muestra	Índice de fluidez en masa fundida	Elasticidad del fundido	Alimentación de MEK (AC) Zona 1	Alimentación de MEK (AC) Zona 2	Z1/Z2	Z1/Zn
	dg/min	cN	Concentración en moles ppm	Concentración en moles ppm		
1a	5,09	1,65	4.610	4.610	1,00	1,00
1b	4,94	1,67	4.852	4.852	1,00	1,00

Ejemplo de la invención 2: la MEK (CTA) de reposición se envió a la zona de reacción inferior del reactor autoclave.

Presión del reactor: 245 MPa (2.450 bares).

Tiempo de residencia en el reactor autoclave: 55 segundos.

Tiempo de residencia en el reactor tubular: 80 segundos.

Se inyectó peroxiperpivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor autoclave. Al comienzo de las dos zonas de reactor del reactor tubular, se inyectó una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

Zona superior del autoclave (50% de etileno de nueva aportación): Entrada: 37°C; control 185°C.

Zona inferior del autoclave (50% de etileno de nueva aportación): Entrada: 35°C; control 185°C.

Control 1ª zona del tubo: 274°C.

Control 2ª zona del tubo: 274°C.

Se usó metil etil cetona (MEK) como agente de transferencia de cadena. La MEK reciclada (tras conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclo a baja presión y/o purga parcial) se dividió en partes iguales para ambas corrientes de alimentación de etileno al reactor y ambas zonas de reacción AC. La MEK de reposición de nueva aportación (para mantener la concentración de MEK con el fin de controlar el MI) se alimentó a la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona inferior del autoclave.

Muestreo del producto

Se tomaron muestras para medir la respuesta reológica del polímero, y se tomó una muestra (2c) para la evaluación del revestimiento por extrusión y de la película soplada. Los resultados se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo 2. Resultados reológicos y concentraciones de MEK

Muestra	Índice de fluidez en masa fundida	Elasticidad del fundido	Alimentación de MEK (AC) Zona 1	Alimentación de MEK (AC) Zona 2	Z1/Z2	Z1/Zn
	dg/min	cN	Concentración en moles ppm	Concentración en moles ppm		
2a	3,28	2,89	3.919	5.783	0,81	0,81
2b	4,32	2,26	4.124	6.116	0,81	0,81
2c	4,60	2,05	4.122	6.082	0,81	0,81

Ejemplo comparativo 3: el polipropileno (CTA) de reposición se dividió en partes iguales para ambas de reacción del reactor autoclave (1 y 2).

Presión del reactor: 200 MPa (2.000 bares).

Tiempo de residencia en el reactor autoclave (AC): 55 segundos.

Tiempo de residencia en el reactor tubular: 80 segundos.

Se inyectó peroxiperpivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor autoclave. Al comienzo de las dos zonas de reactor del reactor tubular, se inyectó una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

Zona superior del autoclave (50% de etileno de nueva aportación): Entrada: 40°C; control 202°C.

Zona inferior del autoclave (50% de etileno de nueva aportación): Entrada: 36°C; control 236°C.

Control 1ª zona del tubo: 275°C.

Control 2ª zona del tubo: 275°C.

Se usó propileno como agente de transferencia de cadena. El propileno reciclado (tras conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclo a baja presión y/o purga parcial) se dividió en partes iguales para ambas corrientes de alimentación de etileno de reposición al reactor y ambas zonas de reacción AC. El propileno de reposición de nueva aportación (para mantener la concentración de propileno con el fin de controlar/variar el MI) se dividió en partes iguales para ambas zonas de reacción AC.

Muestreo del producto

Se tomaron muestras para medir la respuesta reológica del polímero y se realizó la evaluación de la película soplada. Los resultados se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo comparativo 3. Resultados reológicos y concentraciones de propileno.

Muestra	Índice de fluidez en masa fundida	Elasticidad del fundido	Alimentación de propileno (AC) Zona 1	Alimentación de propileno (AC) Zona 2	Z1/Z2	Z1/Zn
	dg/min	cN	Concentración en moles ppm	Concentración en moles ppm		
3	1,07	13,10	16.120	16.120	1,00	1,00

Ejemplo de la invención 4: el polipropileno (CTA) de reposición se envió a la zona de reacción inferior del reactor autoclave.

Presión del reactor: 200 MPa (2.000 bares).

Tiempo de residencia en el reactor autoclave (AC): 55 segundos.

Tiempo de residencia en el reactor tubular: 80 segundos.

Se inyectó peroxiperpivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor autoclave. Al comienzo de las dos zonas de reactor del reactor tubular, se inyectó una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

Zona superior del autoclave (50% de etileno de nueva aportación): Entrada: 40°C; control 202°C.

Zona inferior del autoclave (50% de etileno de nueva aportación): Entrada: 36°C; control 236°C.

Control 1ª zona del tubo: 275°C.

Control 2ª zona del tubo: 275°C.

Se usó propileno como agente de transferencia de cadena. El propileno reciclado (tras conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclo a baja presión y/o purga parcial) se dividió en partes iguales para ambas corrientes de alimentación de etileno de reposición al reactor y ambas zonas de reacción AC. El propileno de reposición de nueva aportación (para mantener la concentración de propileno con el fin de controlar el MI) se alimentó a la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona inferior del reactor autoclave.

Muestreo del producto

Se tomaron muestras para medir la respuesta reológica del polímero y se realizó la evaluación de la película soplada. Los resultados se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo 4. Resultados reológicos y concentraciones de propileno.

Muestra	Índice de fluidez en masa fundida	Elasticidad del fundido	Alimentación de propileno (AC) Zona 1	Alimentación de propileno (AC) Zona 2	Z1/Z2	Z1/Zn
	dg/min	cN	Concentración en moles ppm	Concentración en moles ppm		
4	0,97	13,65	12.350	16.370	0,86	0,86

Tabla 5

Propiedades de los polímeros de los ejemplos.

Nº de ejemplo	Z1/Z2	Densidad (kg/m^3)	Mw/Mn	MI (dg/min)	ME (cN)
Ej. Comp. 1b	1,00	9,29	5,15	4,94	1,67
Ejemplo 2c	0,81	929	5,99	4,60	2,05
Ej. Comp. 3	1,00	919	9,62	1,07	13,10
Ejemplo 4	0,86	920	10,30	0,97	13,65

Polímeros y películas

Cada una de las películas se formó usando los parámetros de procedimiento mostrados en la Tabla 6. La película de la invención 1, se fabricó a partir de una muestra del polímero del Ejemplo 2c. La película de la invención 2, se fabricó a partir de una muestra del polímero del Ejemplo 4.

La película comparativa1, se fabricó a partir de una muestra del polímero del Ejemplo comparativo 1.

La película comparativa 2, se fabricó a partir de una muestra del polímero del Ejemplo comparativo 3.

Todas las películas se fabricaron con un “tornillo revestido de cromo 25/1 (relación de compresión 3/1; zona de alimentación 10D; zona de transición 3D; zona de medición 12D)," conectado a una "boquilla de 25 mm de diámetro". No se usó enfriamiento de burbuja interno. Los parámetros generales de la película soplada usados para producir la película soplada se muestran en la Tabla 8. Se usaron las mismas condiciones para todos los ejemplos y ejemplos comparativos. El cilindro 1, es el más cercano a la tolva de pelets seguido del cilindro 2, el cual es seguido del cilindro 3, éste a su vez seguido del cilindro 4. El espesor de las películas se midió mediante un micrómetro.

Tabla 6

Condiciones de fabricación de la película soplada.

Parámetro	
Relación de soplado (BUR)	2,75
Producción (kg/h)	1,8
Espesor de la película (micrómetro)	50±1,0
Abertura de la boquilla (mm)	0,8
Temperatura del aire (Cº)	23
Temperatura del perfil (Cº)	
Cilindro 1	150
Cilindro 2	165
Cilindro 3	175
Cilindro 4	175
Boquilla	175

Las películas y sus propiedades ópticas se muestran en las tablas 7 y 8 a continuación y en las figuras 2-3, respectivamente. Todos los promedios y desviaciones típicas se basan en diez mediciones por muestra.

Tabla 7

Propiedades ópticas de las muestras de película soplada del Ejemplo comparativo 1d y Ejemplo 2e.

Nº de ejemplo	Turbidez (%)	Brillo a 45º (%)
Ejemplo comparativo 1b	9,9±0,4	54,7±1,8
Ejemplo 2c	11,6±0,4	49,3±2,4

Tabla 8

Propiedades ópticas de las muestras de película soplada del Ejemplo comparativo 3 y Ejemplo 4.

Nº de ejemplo	Turbidez (%)	Brillo a 45º (%)
Ejemplo comparativo 3	28,1±0,7	15,1±1,9
Ejemplo 4	35,9±0,7	13,8±1,8

Polímeros y revestimiento por extrusión

El revestimiento por extrusión se realizó en el Ejemplo comparativo 1b y Ejemplo 2c. El índice de fluidez en masa fundida del Ejemplo comparativo 3 y el Ejemplo 4 es muy bajo para una buena operación de revestimiento. Cada uno de los revestimientos se formó según las siguientes condiciones. Las resinas se extrudieron a una temperatura de extrusora fija de 320°C procedente de una boquilla de extrusión de tipo colgador de abrigo con una abertura de boquilla nominal de 0,7 mm, sobre 70 g/m^2 de papel Kraft en una cantidad de 25 g/m en partes con la adición en el procedimiento de 40 µm (micrómetros) de láminas de aluminio, usando un abertura de aire de 250 mm y variando las velocidades de línea en metros per minutos, y a una velocidad de línea de 100 m/min, pero con aberturas de aire variantes, utilizando un rodillo enfriador mate mantenido a una temperatura de 15 a 20°C.

El Revestimiento de la invención 1, se fabricó a partir de una muestra del polímero del Ejemplo 2c.

El Revestimiento comparativo 1, se fabricó a partir de una muestra del polímero del Ejemplo comparativo 1b. Los resultados del revestimiento se muestran en la Tabla 9, a continuación. El estiramiento es la máxima velocidad de línea alcanzada durante un revestimiento estable. El estrechamiento es la contracción en la anchura de la red, en comparación con la anchura de la boquilla a una velocidad de línea fija (100 m/min). Un menor estrechamiento y un mayor estiramiento son ambos muy deseables. Un menor estrechamiento significa una mejor estabilidad dimensional de la red lo que, a su vez, proporciona un mejor control del revestimiento sobre el sustrato. Un mayor estiramiento significa una mayor velocidad de línea lo que, a su vez, significa una mayor productividad.

Tabla 9

Propiedades del revestimiento por extrusión de muestras del Ejemplo comparativo 1b y el Ejemplo 2c.

Nº de ejemplo	Estiramiento (mpm)	Estrechamiento (mm)
Ejemplos comparativo 1b	100	251
Ejemplo 2c	680	207

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

A. Inyectar una primera alimentación que comprende etileno y opcionalmente un sistema de agente de transferencia de cadena (sistema de CTA) en una primera zona del reactor autoclave, funcionando en condiciones de polimerización para producir un producto de reacción de la primera zona, teniendo el sistema de CTA de la primera zona del reactor una actividad de transferencia Z1 ; y

B. (1) Transferir al menos parte del producto de reacción de la primera zona a una segunda zona del reactor, seleccionada de una segunda zona del reactor autoclave o una zona del reactor tubular funcionando en condiciones de polimerización, e

2) inyectar una segunda alimentación de nueva aportación en la segunda zona del reactor para producir un producto de reacción de la segunda zona,

con la condición de que la segunda zona del reactor contenga un sistema de CTA que tenga una actividad de transferencia Z2; y

con la condición de que la relación de Z1/Z2 sea inferior a 1.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además una o más etapas de transferir un producto de reacción de zona producido en una (i-ésima - 1) zona de reacción a una (i-ésima) zona de reacción, donde $3 \leq i \leq n$, y $n \geq 3$, cada zona funcionando en condiciones de polimerización, y añadir opcionalmente una (i-ésima) alimentación que comprende un sistema de CTA a una (i-ésima) zona de reacción, teniendo el sistema de CTA de la (i-ésima) zona de reacción una actividad de transferencia de Zi con la condición de que la relación de $Z1/Zi \leq 1$ para todos $i<n$ y $Z1<Zn$.

3. El procedimiento según las reivindicaciones 1-2, en la que la segunda o i-ésima alimentación comprende al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en acrilato, silano, éster vinílico, ácido carboxílico insaturado y monóxido de carbono.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una de las alimentaciones a al menos una de las zonas del reactor contiene un CTA que es diferente a al menos uno de los CTA de las otras zonas del reactor.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que cada CTA es independientemente uno de una olefina, un aldehído, una cetona, un alcohol, un hidrocarburo saturado, un éter, un tiol, una fosfina, un amino, una amina, una amida, un éster, y un isocianato.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos un CTA tiene una constante de transferencia de cadena Cs superior a 0,001.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que cada una de las condiciones de polimerización en las zonas del reactor comprende, independientemente, una temperatura igual a, o mayor que 100°C a menos de 400ºC y una presión igual a, o mayor que 100 MPa a menos de 500 MPa.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación de $Z1/Zi \leq 1$ para todos $i<n$ y $Z1/Zn <0,95$.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación de $Z1/Zi \leq 1$ para todos $i<n$ y $Z1/Zn <0,90$.

10. Un polímero basado en etileno fabricado mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

11. Un polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades: (1) una elasticidad del fundido, en centiNewtons, of igual a, o menor que (8,1 x (índice de fluidez en masa fundida)$^{-0,98}$), un índice de fluidez en masa fundida superior a 3 g/10 min, y una densidad de 0,926 a 0,935 g/cm^3.

12. El polímero basado en etileno según la reivindicación 11, en el que la elasticidad del fundido, en centiNewtons, es superior a (9,3 x (índice de fluidez en masa fundida)$^{-0,98}$).

13. Una composición que comprende el polímero basado en etileno según las reivindicaciones 10-12.

14. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición según la reivindicación 13.

15. Una película que comprende al menos un componente formado a partir de la composición según la reivindicación 13.

Figura 1

Log de elasticidad del fundido (ME) frente a Log de índice de fluidez en masa fundida para Ejemplo comparativo 1 y Ejemplo 2

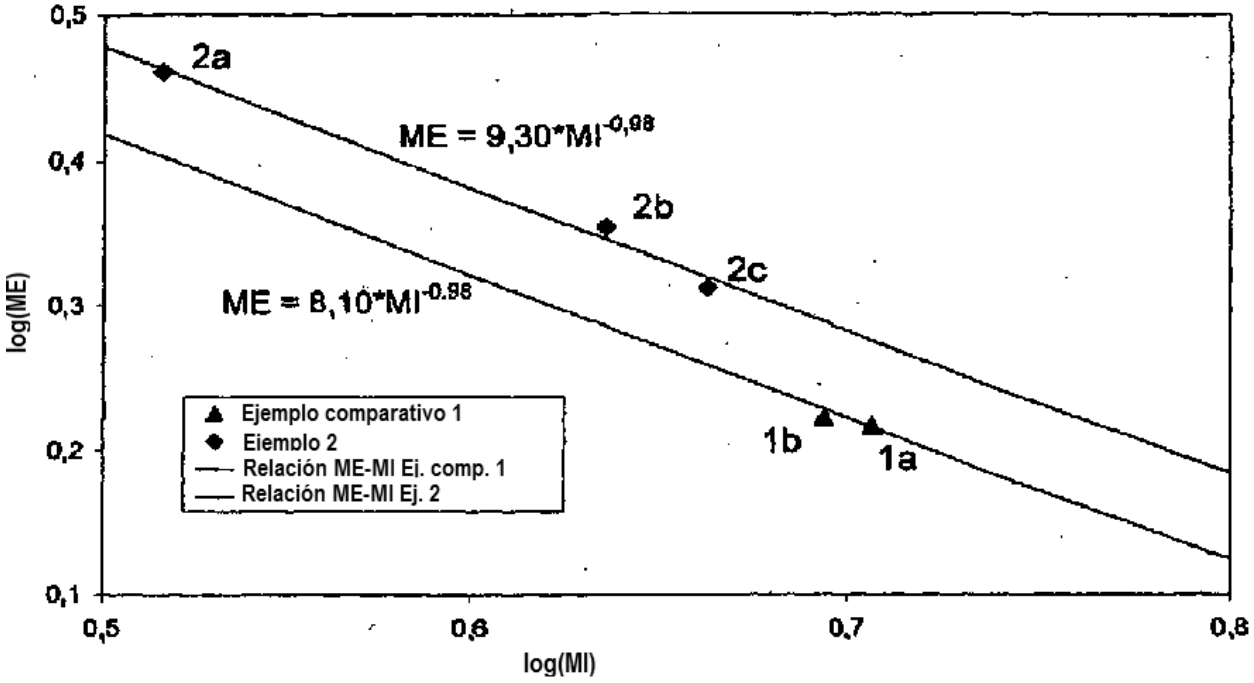


Figura 2

Brillo y Turbidez para Ejemplo 2c y Ejemplo comparativo 1b

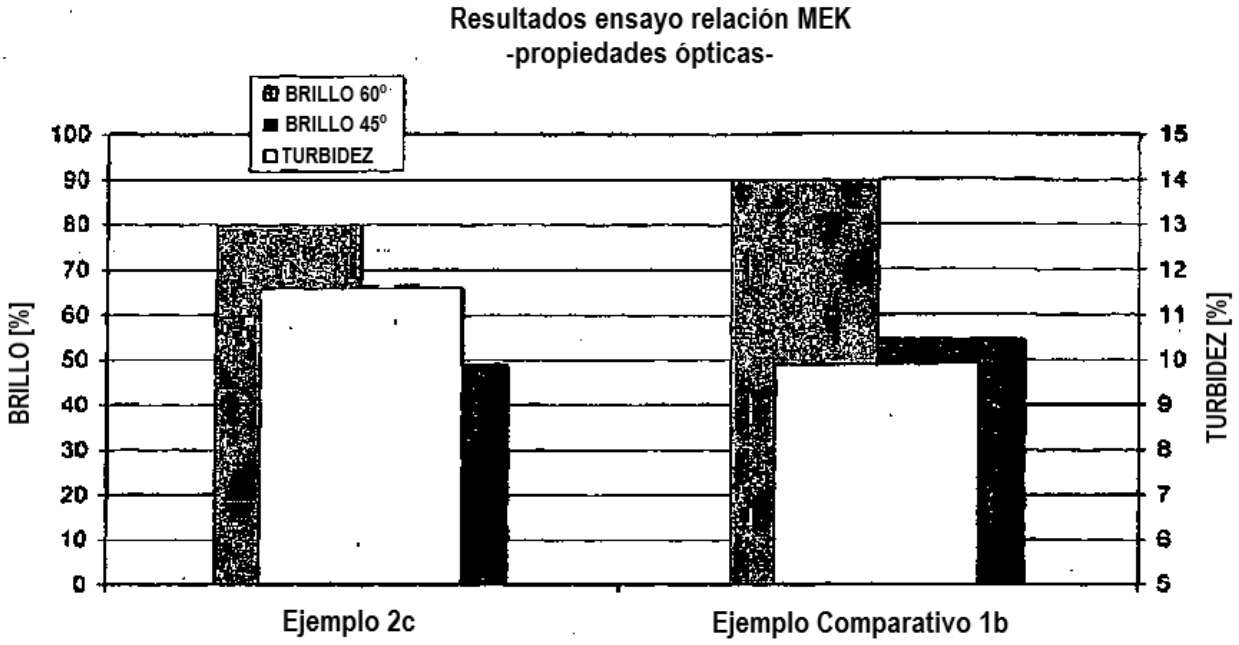


Figura 3

estiramiento (metros por minuto (ppm) y estechamiento (mm) para Ejemplo 2c y Ejemplo comparativo 1b

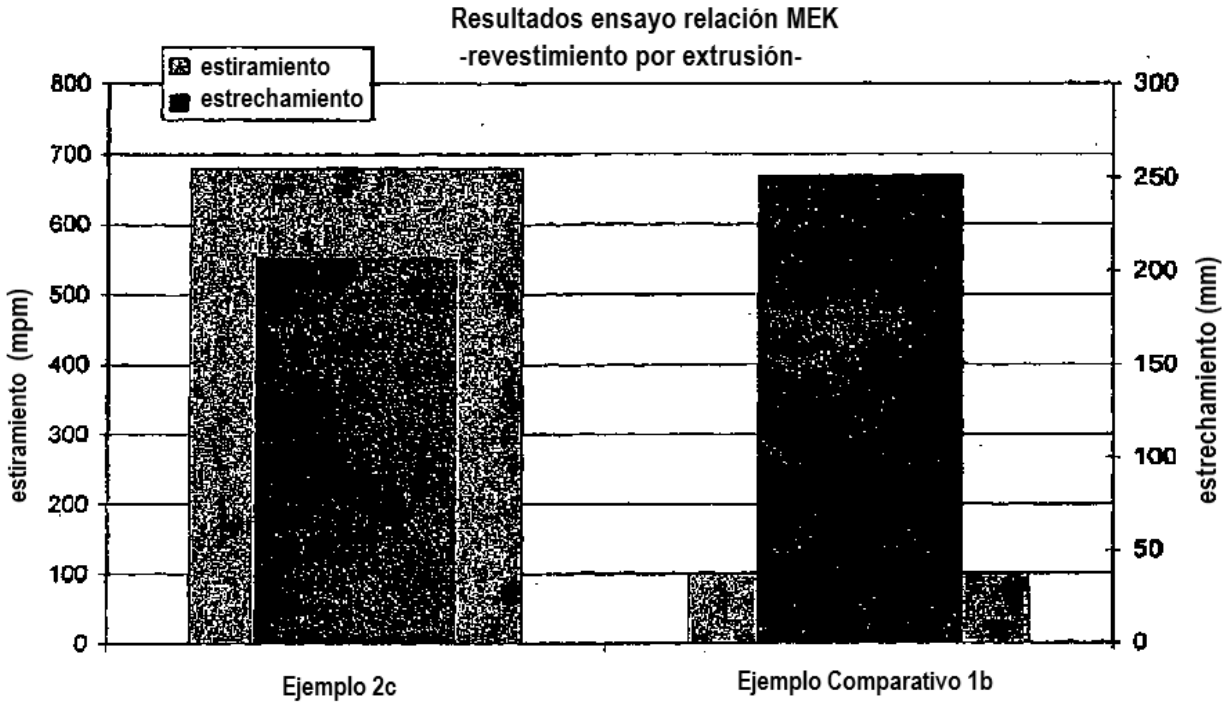
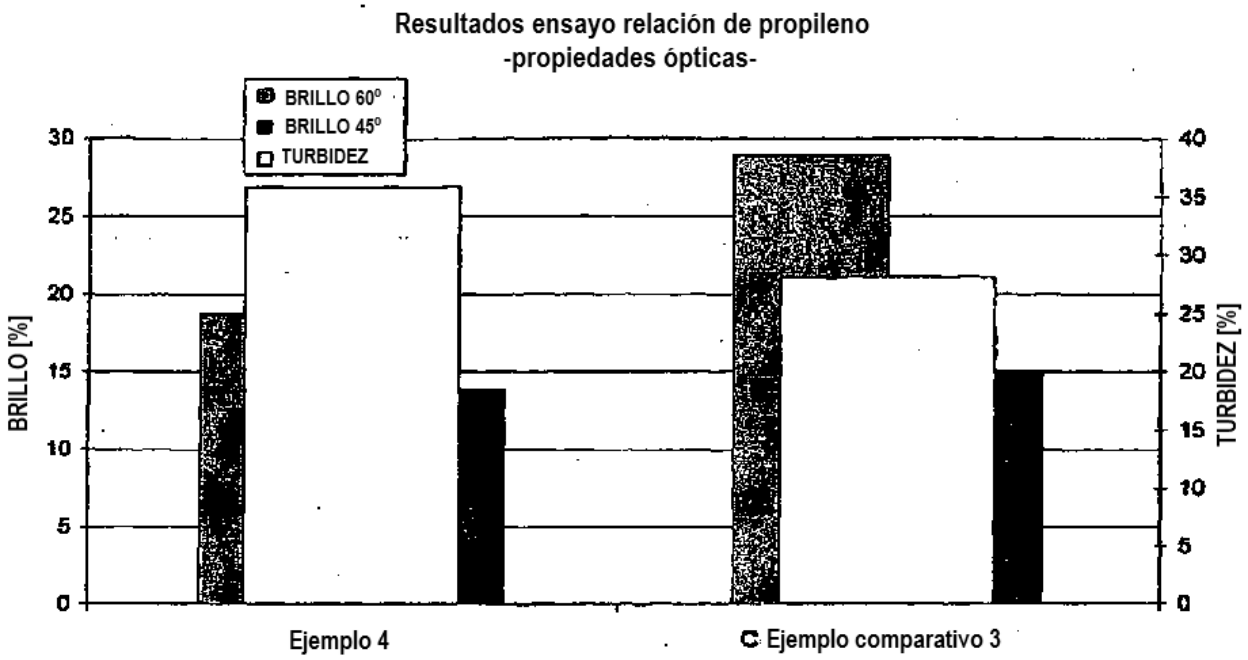


Figura 4

Brillo y Turbidez para Ejemplo 4 y Ejemplo comparativo 3