

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 270**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2011 PCT/US2011/052509**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12044503**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2011 E 11761252 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2621968**

54 Título: **Interpolímeros basados en etileno y procesos de preparación de los mismos**

30 Prioridad:

30.09.2010 US 388214 P

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

13.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERBEE, OTTO J.;
GAGNON, ROGER G.;
JASEK, MARK;
NUNEZ, LAURA y
GUTERMUTH, BRYAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 646 270 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

Interpolímeros basados en etileno y procesos de preparación de los mismos

Referencia cruzada a la solicitud relacionada

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a nuevos procesos de polimerización para fabricar interpolímeros basados en etileno, y a dichos interpolímeros. En particular, el proceso de polimerización implica uno o más reactores de autoclave, operados opcionalmente con uno o más reactores tubulares.

Antecedentes de la invención

- 10 Son bien conocidos los copolímeros de etileno y ácidos carboxílicos insaturados normalmente sólidos y de alto peso molecular, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico. Sin embargo, existe la necesidad de nuevos copolímeros de etileno que tengan una óptica de película mejorada, al tiempo que mantienen otros atributos de rendimiento.

- 15 Existen dos tipos de reactores principales para producir copolímeros de etileno y ácidos carboxílicos insaturados de radicales libres de alta presión, concretamente el reactor de autoclave y el reactor tubular. Generalmente, un reactor tubular es más ventajoso para fabricar polietileno de distribución de peso molecular estrecha (MWD) debido al tiempo de residencia uniforme en las zonas de reacción tubulares; sin embargo, en el caso de la fabricación de un copolímero de etileno-ácido carboxílico, un reactor tubular resulta menos adecuado como primera zona de reacción debido a lo siguiente.

1. El requisito de precalentamiento de la alimentación del reactor a una temperatura mínima de arranque para evitar la separación de fases.
- 20 2. El riesgo de polimerización prematura del comonomero de ácido carboxílico y por consiguiente la formación de gel en la etapa de calentamiento de la alimentación del reactor.

3. La alta concentración de comonomero ácido de entrada en un reactor tubular aumenta el riesgo de separación de fases.

- 25 Por estas razones, se prefiere un autoclave o un sistema híbrido de reactor tubular y autoclave para la producción de copolímeros ácidos a alta presión. Sin embargo, debido al ensanchamiento de la MWD por la distribución del tiempo de residencia en un reactor de autoclave, este tipo de reactor es menos adecuado para fabricar productos de copolímero de MWD estrecha.

- 30 El documento US-A-5,384,373 describe cómo un interpolímero aleatorio y homogéneo de etileno y un ácido carboxílico o éster alfa-olefínicamente insaturado que tiene un caudal de fusión de 0,1 a 300 g/10 minutos, se mejora durante su fabricación cuando se prepara en un entorno sustancialmente constante en un autoclave agitado bajo condiciones sustancialmente de estado estacionario de temperatura, presión y caudales, siendo dicha temperatura y presión suficientes para producir una reacción de fase única, utilizando un iniciador de radicales libres, obteniéndose dicha mejora mediante el uso de una cantidad menor de un modificador de telógeno en la mezcla reacción, caracterizándose el proceso por el uso de bien (a) una temperatura que es menor que la que se requeriría sin presencia del telógeno o bien (b) una presión que es más elevada que la se requeriría sin la presencia del modificador, o de ambos.
- 35

El documento US-A-5,384,373 describe un proceso de autoclave para la preparación de un interpolímero aleatorio de etileno y un ácido carboxílico alfa-olefínicamente insaturado. El sistema de reacción utiliza un iniciador de radicales libres y un modificador de telógeno.

- 40 Se obtienen buenas propiedades ópticas por medio de la preparación de un polímero de MWD estrecha. La MWD puede reducirse por medio de polimerización a temperaturas más bajas y/o mayor presión de operación.

Típicamente, la presión máxima de operación está limitada por el diseño de la sección de compresión y/o reacción. En la práctica, la MWD de un copolímero se reduce rebajando las condiciones de temperatura de polimerización. Sin embargo, reducir la temperatura de polimerización aumenta el riesgo de inducir condiciones de separación de fases.

- 45 Sigue existiendo la necesidad de generar productos de copolímeros de etileno-ácido carboxílico de MWD estrecha con bajos niveles de gel, suprimiendo la separación de fases y/o los enlaces de hidrógeno de los grupos de ácido carboxílico en el reactor. Estas necesidades y otras se satisfacen por medio de la siguiente invención.

Sumario de la invención

- 50 En una realización, la invención es un proceso de polimerización a alta presión para formar un interpolímero basado en etileno, comprendiendo el proceso las etapas de:

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

- 5 B. Transferir al menos una parte del producto de reacción de la primera zona a una segunda zona de reactor seleccionada entre una segunda zona de reactor de autoclave y que opera en condiciones de polimerización e (2) inyectar de nuevo una corriente de alimentación que comprende un sistema CTA y etileno en la segunda zona de reactor para generar un producto de reacción de segunda zona, con la condición de que el sistema CTA de la segunda zona de reactor tenga una actividad de transferencia de Z2; y con la condición de que la relación de Z1: Z2 sea mayor que 1, y
- 10

en el que al menos se inyecta un comonomero en el proceso de polimerización en una o más de las siguientes ubicaciones: en una succión de un hiper compresor, en una descarga de hiper compresor o directamente en un reactor de autoclave en una o más zonas, y

en el que al menos un comonomero comprende al menos un grupo de ácido carboxílico o un grupo de anhídrido.

- 15 En una realización, el proceso de polimerización a alta presión comprende además una o más etapas de transferencia de un producto de reacción de zona generado en una zona de reacción (i-1-ésima) a una zona de reacción (i-ésima), donde $3 \leq i \leq n$, y $n \geq 3$, operando cada zona en condiciones de polimerización y opcionalmente añadiendo una alimentación (i-ésima) que comprende un sistema CTA en la zona de reacción (i-ésima), presentando el sistema CTA de la zona de reacción (i-ésima) una actividad de transferencia de Zi con la condición de que la relación de Z1/Zi sea mayor que 1.
- 20

La invención también proporciona un interpolímero a base de etileno que comprende al menos un comonomero que comprende al menos un grupo de ácido carboxílico o un grupo de anhídrido, y en el que el polímero tiene una densidad de 0,920 a 0,960 g/cc y comprende al menos dos, preferentemente al menos tres, e incluso más preferentemente todas las siguientes propiedades:

- 25 A. Un recuento medio de gel pequeño por cada 322,580 cm² (50, 000 pulgadas cuadradas menor o igual a 600, o 500, o 400, o 300;
- B. Un recuento medio de micro gel por cada 322,580 cm² (50000 pulgadas cuadradas) menor o igual a 3.500, o 3.000, 2.500, 2.000 o 1.500;
- 30 C. Un porcentaje en peso de unidades comonoméricas ácidas en la cadena polimérica de 2 a 30, o de 3 a 20, o de 4 a 15; y
- D. Una distribución de peso molecular (MWD, Mw/Mn) de 3 a 20, o de 4 a 16, o de 5 a 12.

Descripción detallada

Visión de conjunto

- 35 Como se ha comentado anteriormente, la invención proporciona un proceso de polimerización a alta presión para formar un interpolímero basado en etileno, comprendiendo el proceso las etapas de:

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

- 40 B. Transferir al menos una parte del producto de reacción de la primera zona a una segunda zona de reactor seleccionada entre una segunda zona de reactor de autoclave y que opera en condiciones de polimerización e (2) inyectar de nuevo una corriente de alimentación que comprende un sistema CTA y etileno en la segunda zona de reactor para generar un producto de reacción de segunda zona, con la condición de que el sistema CTA de la segunda zona de reactor tenga una actividad de transferencia de Z2;

- 45 con la condición de que

la relación de Z1: Z2 sea mayor que 1, y

al menos un comonomero se inyecta en el proceso de polimerización en una o más de las siguientes ubicaciones: en una succión a un hiper compresor, en una descarga de hiper compresor o directamente en un reactor de autoclave en una o más zonas, y

- 50 el al menos un comonomero comprende al menos un grupo de ácido carboxílico o un grupo de anhídrido.

- 5 En una realización, el proceso comprende además una o más etapas de transferencia de un producto de reacción de zona generado en una zona de reacción ($i-1$ -ésima) a una zona de reacción (i -ésima), donde $3 \leq i \leq n$, y $n \geq 3$, operando cada zona en condiciones de polimerización e inyectar una corriente de alimentación que comprende un sistema CTA en la zona de reacción (i -ésima), presentando el sistema CTA de la zona de reacción una actividad de transferencia de Z_i ; y con la condición de que la relación de Z_1/Z_i sea mayor que 1.
- En una realización, se inyecta una segunda corriente de alimentación en la segunda zona de reactor, y la segunda corriente de alimentación comprende etileno.
- En una realización, la segunda corriente de alimentación de la realización precedente comprende además un sistema CTA.
- 10 En una realización, la segunda corriente de alimentación de cualquiera de las realizaciones precedentes comprende además al menos un comonomero.
- En una realización, la i -ésima corriente de alimentación de cualquiera de las realizaciones precedentes comprende además etileno.
- 15 En una realización, la i -ésima corriente de alimentación de cualquiera de las reivindicaciones precedentes comprende además al menos un comonomero.
- En una realización, el al menos un comonomero de cualquiera de las reivindicaciones precedentes se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico o una combinación de los mismos.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones anteriores, las etapas (B)(1) y (B)(2) se llevan a cabo de forma simultánea.
- 20 En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, las etapas (B)(1) y (B)(2) se llevan a cabo en momentos diferentes.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, al menos parte del producto de reacción de la primera zona se transfiere a una segunda zona de reactor de autoclave.
- 25 En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, la segunda zona de reactor de autoclave es adyacente a la primera zona de reactor de autoclave.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones anteriores, la segunda zona de reactor de autoclave está separada de la primera zona de reactor de autoclave por una o más zonas de reactor.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones anteriores, al menos parte del producto de reacción de la primera zona se transfiere a una zona de reactor tubular.
- 30 En una realización de cualquiera de las realizaciones anteriores, la zona de reactor tubular es adyacente a la primera zona del reactor de autoclave.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, la zona de reactor tubular está separada de la primera zona de reactor de autoclave por una o más zonas de reactor.
- 35 En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, cada alimentación a cada zona de reactor contiene el mismo sistema CTA. En una realización adicional, cada sistema CTA comprende una única CTA.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones anteriores, al menos una de las corrientes de alimentación a al menos una de las zonas de reactor contiene un CTA que es diferente de al menos uno de los CTAs a las otras zonas del reactor. En una realización adicional, al menos uno de los sistemas CTA comprende un único CTA.
- 40 En una realización de 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 de cualquiera de las realizaciones precedentes, cada CTA se selecciona independientemente entre un aldehído, una cetona o un alcohol.
- 45 En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, la presión de punto de enturbiamiento de la polimerización se reduce más que la presión de punto de enturbiamiento de una polimerización similar que tiene las mismas condiciones de proceso excepto que la relación de $Z_1: Z_2$ y/o $Z_1: Z_i$ es menor o igual a 1.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, el CTA evita la separación de fases de la mezcla de polimerización.

- En una realización de cualquiera de las realizaciones anteriores, al menos un CTA tiene una constante de transferencia de cadena C_s mayor que 0,002.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, todas las zonas de autoclave están situadas en el mismo reactor de autoclave.
- 5 En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, las zonas de autoclave están situadas en dos o más reactores de autoclave diferentes.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, las zonas de autoclave son aproximadamente del mismo tamaño.
- 10 En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, dos o más de las zonas de autoclave son de diferentes tamaños.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, las condiciones de polimerización en cada zona del reactor se operan a la misma temperatura y la misma presión.
- En una realización de 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.
- 15 En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, cada una de las condiciones de polimerización en las zonas del reactor, independientemente, comprende una temperatura mayor o igual que 100°C, y una presión mayor o igual que 100 MPa.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, cada una de las condiciones de polimerización en las zonas del reactor, independientemente, comprende una temperatura menor que 400°C y una presión menor que 500 MPa.
- 20 En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, la relación $Z1/Z2$ y cada relación $Z1/Zi$ es mayor que 1,03.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, la relación $Z1/Z2$ y cada relación $Z1/Zi$ es mayor que 1,1.
- 25 En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes, la relación $Z1/Z2$ y cada relación $Z1/Zi$ es menor que 10.
- En una realización, un interpolímero basado en etileno se prepara mediante un proceso de cualquiera de las realizaciones del procedimiento anterior.
- 30 En una realización, el interpolímero basado en etileno comprende al menos un comonomero que comprende al menos un grupo de ácido carboxílico o un grupo de anhídrido, y en el que el interpolímero tiene un recuento medio de gel pequeño por cada 322.580 cm² (50, 000 pulgadas cuadradas) menor o igual que 600, o 500, o 400, o 300.
- En una realización, el interpolímero basado en etileno comprende al menos un comonomero que comprende al menos un grupo de ácido carboxílico o un grupo de anhídrido, y en el que el interpolímero tiene un recuento medio de micro gel por cada 322,580 cm² (50, 000 pulgadas cuadradas) menor o igual que 3.500, o 3.000, o 2.500, o 2.000, o 1.500.
- 35 En una realización, el interpolímero a base de etileno comprende al menos un comonomero que comprende al menos un grupo de ácido carboxílico o un grupo de anhídrido, y en el que el interpolímero tiene un porcentaje en peso de unidades de comonomero ácido en la cadena polimérica de 2 a 30, o de 3 a 20, o de 4 a 15.
- 40 En una realización, el interpolímero a base de etileno comprende al menos un comonomero que comprende al menos un grupo de ácido carboxílico o un grupo de anhídrido, y en el que el interpolímero tiene una distribución de peso molecular (MWD, M_w/M_n) de 3 a 20, o de 4 a 16, o de 5 a 12.
- En una realización de cualquiera de las realizaciones precedentes de interpolímero basado en etileno, el interpolímero comprende al menos dos, o al menos tres, o todas las propiedades de recuento medio de gel pequeño, recuento medio de micro gel, contenido de ácido y MWD.
- 45 En una realización de cualquiera de las realizaciones de interpolímero precedentes, el interpolímero comprende igual o más de 1 por ciento en peso de un comonomero, basado en el peso del interpolímero.
- En una realización, la invención es una composición que comprende el interpolímero basado en etileno de cualquiera de las realizaciones de interpolímero.
- 50 En una realización, la composición de la realización de composición anterior comprende además otro polímero a base de etileno.

En una realización, la invención es un artículo que comprende al menos un componente formado a partir del interpolímero basado en etileno de cualquiera de las realizaciones de interpolímero.

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

- 5 En una realización, el artículo es una película que comprende al menos un polímero de cualquiera de las realizaciones de polímero precedentes.

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

Polimerizaciones

- 10 Para un proceso de polimerización iniciado por radicales libres de alta presión, se conocen dos tipos básicos de reactores. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. En el segundo tipo, se usa un tubo con camisa como reactor, presentando el tubo una o más zonas de reacción. El proceso de alta presión de la presente invención para producir interpolímeros basados en etileno que comprenden un grupo ácido se lleva a cabo en un reactor de autoclave que tiene al menos dos zonas de reacción o en una
15 combinación de un autoclave y un reactor tubular. El proceso de la presente invención, es decir, la introducción por separado del sistema CTA en diferentes ubicaciones del sistema de reactor y el mantenimiento de una relación Z1: Z2 mayor que 1, evita la separación de fases y, a su vez, reduce la formación de gel, disminuyendo la presión del punto de enturbiamiento del sistema de polimerización. Además, el CTA puede actuar como co-disolvente para el sistema.

- 20 La temperatura en cada zona de autoclave y reactor tubular del proceso es típicamente de 100 a 400, más típicamente de 150 a 350 e incluso más típicamente de 160 a 320 °C. La presión en cada zona de autoclave y zona de reactor tubular del proceso 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 utilizados en el procedimiento de la invención tienen un efecto directo sobre la cantidad de agente de transferencia de cadena, por ejemplo acetona, metiletilcetona (MEK) o
25 propionaldehído, incorporado en el polímero. Cuanto mayor sea la presión de reacción, más unidades derivadas del agente de transferencia de cadena se incorporan en el producto.

- En una realización del proceso de la invención, se utiliza una combinación de un autoclave que comprende al menos dos zonas de reacción y un reactor tubular convencional que tiene al menos una zona de reacción. En una
30 realización adicional, dicho reactor tubular convencional se enfría por medio de una camisa externa de agua y tiene al menos un punto de inyección para el iniciador y/o monómero. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitantes, pueden estar entre 500 y 1500 metros. El reactor de autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para el iniciador y/o el monómero. La combinación de reactor particular utilizada permite tasas de conversión superiores al 20 por ciento, que son significativamente más altas que las tasas de conversión obtenidas para reactores de autoclave convencionales, que permiten tasas de conversión de aproximadamente 16-18 por
35 ciento, expresadas como conversión de etileno, para la producción de tipos de polímeros de baja densidad.

Los ejemplos de sistemas de reactor adecuados se describen en los documentos USP 3.913.698 y 6.407.191.

Monómeros y Comonómeros

- El término copolímero de etileno tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones se refiere a polímeros de etileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros adecuados a usar en los polímeros de etileno
40 de la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, cualquier compuesto orgánico insaturado que contenga al menos una insaturación etilénica (por ejemplo, al menos un doble enlace) y al menos un grupo carbonilo (-C=O). Los compuestos orgánicos insaturados representativos que contienen al menos un grupo carbonilo son los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicos como no metálicos. Preferentemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con el grupo carbonilo. Los
45 compuestos representativos incluyen ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, α -metil crotónico, cinámico y similares, y anhídridos, ésteres y derivados de sales de los mismos, si los hubiera. El ácido acrílico y el ácido metacrílico son los compuestos orgánicos insaturados preferidos que contienen al menos una insaturación etilénica y al menos un grupo carbonilo.

Iniciadores

- 50 El proceso de la presente invención es un proceso de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador de radicales libres que se va a usar en el presente proceso no es crítico. Los iniciadores de radicales libres que se usan generalmente para dichos procesos son oxígeno, que se puede usar en reactores tubulares en cantidades convencionales entre 0,0001 y 0,005 por ciento en peso (% en peso) basado en el peso de monómero polimerizable y peróxidos orgánicos. Iniciadores típicos y preferidos son los peróxidos orgánicos tales como perésteres,
55 percetales, peroxi cetonas y percarbonatos, peróxido de di-terc-butilo, perneodecanoato de cumilo y perpivalato de terc-amilo. Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados

de 1,1,2,2-tetrametiletano. Estos iniciadores peroxi orgánicos se usan en cantidades convencionales entre 0,005 y 0,2% en peso basado en el peso de monómeros polimerizables.

Agentes de transferencia de cadena

5 Los agentes de transferencia de cadena o telógenos se usan para controlar el índice de flujo en masa fundida en un proceso de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de cadenas poliméricas en crecimiento, limitando así el peso molecular final del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadena son típicamente donantes de átomos de hidrógeno que reaccionan con una cadena polimérica en crecimiento y detienen la reacción de polimerización de la cadena. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos saturados o hidrocarburos insaturados hasta aldehídos, cetonas o alcoholes. Mediante el control de la
10 concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas poliméricas y, por tanto, el peso molecular medio expresado en peso, M_w . El índice de flujo en masa fundida (MFI o I_2) de un polímero, que está relacionado con M_w , se controla de la misma manera.

15 Los agentes de transferencia de cadena utilizados en el proceso de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos y olefínicos, tales como hidrocarburos saturados de seis o más átomos de carbono (por ejemplo hexano, ciclohexano, octano, etc.), propeno, penteno o hexeno; cetonas tales como acetona, dietilcetona o diamilcetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; y alcoholes de aldehído alifático saturado tales como metanol, etanol, propanol o butanol. Los agentes de transferencia de cadena preferidos son aquellos con una constante de transferencia de cadena (C_s) no superior a 0,1 (por ejemplo MEK, propionaldehído, tert-butanotiol), más preferentemente de 0,02 a 0,05 (por ejemplo propileno, isopropanol, 1-buteno) y aún más
20 preferentemente de 0,002 a 0,02 (por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, acetona). El C_s se calcula como se describe por parte de Mortimer a 130°C y 1360 atmósferas (Ref. N° 1-4). El valor C_s superior normalmente no excede de 25, más típicamente no excede de 21.

25 En una realización, la cantidad de agente de transferencia de cadena usada en el proceso de la presente invención es de un 0,3 a un 15 por ciento en peso, preferentemente de un 1 a un 10 por ciento en peso basado en la cantidad de monómero introducido en el sistema reactor.

30 La manera y la temporización de la introducción de CTA en el proceso de la invención pueden variar ampliamente siempre y cuando CTA y/o etileno se inyecten de nuevo en al menos dos zonas de reacción. Típicamente, el CTA se alimenta en la primera zona de reacción junto con etileno y otros componentes de reacción, por ejemplo, comonómeros, iniciadores, aditivos, etc., y la reposición de CTA, es decir, la sustitución de CTA por el CTA consumido en la primera zona del reactor, se alimenta en zona de reacción aguas abajo (2ª, 3ª, 4ª, etc.). La primera zona de reacción es un autoclave.

En una realización, el CTA adicional (nuevo) se alimenta junto con etileno nuevo mediante inyección directa y/o junto con la solución de peróxido inyectada.

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

En una realización, el CTA nuevo es un CTA con un C_s mayor que el C_s del CTA alimentado a la primera zona de reacción.

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

En una realización, el CTA y/o las condiciones operativas de las secciones de reciclado se seleccionan de manera que el CTA se condense y/o separe del producto polimérico dando como resultado menos CTA reciclado de nuevo a la entrada del reactor.

En una realización, CTA se purga del sistema de reactor en una zona de reacción aguas abajo.

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

50 En una realización, el sistema de reactor comprende dos zonas de reacción de autoclave seguidas de dos zonas tubulares de reacción y el monómero de etileno y CTA se alimentan a ambas zonas de reacción de autoclave pero no a ninguna zona de reacción tubular, sino que el iniciador se alimenta a una o ambas zonas de reacción tubulares.

En una realización, el CTA es el componente inyectado para controlar el peso molecular y el índice en masa fundida del producto. Las impurezas del proceso, tales como los productos de disociación de peróxido y el disolvente de diluyente de peróxido, y los comonómeros no son CTA, aunque su nivel en el proceso influirá en el nivel de sistema CTA necesario para controlar el peso molecular y el índice en masa fundida del producto.

Polímeros

Los polímeros basados en etileno preparados según el proceso de la presente invención pueden variar desde el grado de película, con una distribución de peso molecular muy estrecha (MWD), a resinas de tipo de revestimiento que tienen una MWD mucho más amplia, mejorando la producción en el tubo o en el autoclave cuando se necesita un menor o un gran grado de mezcla posterior. Mediante la polimerización de etileno y comonomeros en un reactor de autoclave, se obtendrá un producto polimérico que tiene una distribución amplia de peso molecular, mientras que la polimerización en un reactor tubular proporciona un producto polimérico que tiene una distribución de peso molecular estrecha. Sorprendentemente, sin embargo, mediante el uso del proceso de adición de CTA por separado de la presente invención, se pueden preparar polímeros con elevada ramificación y una MWD más estrecha que los polímeros producidos en una polimerización de autoclave convencional, pero más amplios que los polímeros producidos en una polimerización de reactor tubular convencional. De este modo, la distribución del peso molecular de interpolímeros basados en etileno se puede ajustar con más flexibilidad que en un reactor de autoclave convencional o en un reactor tubular convencional.

Como representativos de los interpolímeros de etileno y comonomero de carbonilo alfa, beta-insaturado que se pueden preparar por medio del proceso de la presente invención se pueden mencionar los copolímeros de etileno y ácido acrílico o metacrílico (EAA o EMAA) y sus ionómeros (por ejemplo, sus sales metálicas), acetato de etileno y vinilo (EVA) y su derivado alcohol de etileno y vinilo (EVOH), etileno y monóxido de carbono (ECO), etileno/propileno y monóxido de carbono (EPCO), terpolímero de etileno/monóxido de carbono/ácido acrílico (ECOAA) y similares. Con respecto a EAA y EMAA (y sus derivados), estos materiales tienen grupos de ácido carboxílico a lo largo de la cadena principal y/o cadenas laterales del copolímero que, en el caso de sus ionómeros, se pueden neutralizar o neutralizar parcialmente con una base. Típicamente, estos copolímeros contienen de 2 a 30, o de 3 a 20, o de 4 a 15, por ciento en peso de unidades de comonomero ácidas en la cadena polimérica. El índice en masa fundida de estos copolímeros es típicamente de 0,5 a 1500, o de 2 a 300, o de 5 a 50.

Los interpolímeros basados en etileno preparados de acuerdo con la presente invención tienen los beneficios de la conversión anteriormente mencionados. Esto los distingue de otras maneras de preparar polímeros de etileno similares, como puede ser un proceso tubular. En un aspecto, el polímero de la presente invención tiene una MWD más estrecha que otros polímeros preparados en reactores similares que no utilizan el concepto CTA por separado ($Z1/Zi = 1$). Esto se ejemplifica y cuantifica con el balance de elasticidad en masa fundida-índice en masa fundida, que es un método sensible para mostrar estas diferencias como se muestra en los ejemplos y ejemplos comparativos. También se ejemplifica por medio de la mejora en las características ópticas de la película asociadas a un MWD estrecha.

En una realización, los interpolímeros basados en etileno de la presente invención tienen una densidad típica de 0,920 a 0,960 gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm^3).

Mezclas

Los interpolímeros de la invención se pueden mezclar con uno o más polímeros tales como, pero sin limitarse a, otras poliolefinas.

Aditivos

Se pueden añadir uno o más aditivos a una composición que comprende un polímero de la invención. Los aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, estabilizadores.

Usos

El polímero de la presente invención se puede emplear en una diversidad de procesos de fabricación termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película monocapa, o al menos una capa en una película multicapa preparada por medio de moldeo, soplado, calandrado, o procesos de revestimiento por extrusión; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección, rotomoldeados o conformados a vacío; extrusiones (por ejemplo, revestimiento de alambre y cable); y materiales textiles tejidos y no tejidos. Los usos de la película incluyen, pero no se limitan a, películas adhesivas, películas retráctiles con claridad, películas retráctiles de intercalación, películas retráctiles de moldeo, películas de ensilaje, capucha de estiramiento, sellantes y láminas para pañales. Otros usos incluyen revestimientos para metales (especialmente aluminio), como capa de sellado, y en dispersiones y revestimientos por extrusión. Las composiciones que comprenden el polímero de la invención también pueden conformarse para dar lugar a artículos fabricados usando técnicas convencionales de procesamiento de poliolefinas.

Otras aplicaciones adecuadas para el polímero de la invención incluyen películas elásticas; productos de tacto suave, como mangos de cepillo de dientes y mangos de aparatos eléctricos; juntas y perfiles; adhesivos (incluidos adhesivos de fusión en caliente y sensibles a la presión); calzado (incluidas suelas de calzado y forros para calzado); piezas para el interior de automóviles y perfiles; productos de espuma (tanto abiertos como cerrados); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos tales como polietileno de alta densidad, polipropileno

isotáctico u otros polímeros de olefinas; materiales textiles revestidos; pavimentos; y modificadores del índice de viscosidad, también conocidos como modificadores del punto de fluidez, para lubricantes.

El tratamiento posterior del polímero de la presente invención puede realizarse para su aplicación a otros usos finales. Por ejemplo, también se pueden conformar dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando los presentes polímeros o formulaciones que los comprenden. También pueden conformarse espumas finas que comprenden el polímero de la invención. El polímero de la invención también puede estar reticulado por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulación. Los polímeros de la invención se pueden modificar adicionalmente para formar ionómeros, tales como la reacción con hidróxido sódico u óxido de zinc.

10 *Definiciones*

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o de forma habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de ensayo son actuales a partir de la fecha de presentación de la presente divulgación.

Los intervalos numéricos de la presente divulgación son aproximados, y por lo tanto pueden incluir valores fuera del intervalo a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos incluyen todos los valores a partir de, e incluyendo, 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 composicional, física u otra, tal como, por ejemplo, el peso molecular, la viscosidad, el índice en masa fundida, etc., es de 100 a 1.000, se pretende la enumeración expresa de todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y los sub-intervalos, tales como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc. Para intervalos que contienen valores que son menores de uno o que contienen números fraccionarios mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores de diez (por ejemplo, 1 a 5), se considera típicamente que una unidad es 0,1. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos enumerados entre el valor más bajo y el valor más elevado, deben considerarse expresamente establecidas en la presente divulgación. Se proporcionan intervalos numéricos dentro de la presente divulgación para, entre otros, densidad, índice en masa fundida, peso molecular, cantidades de reactivos y condiciones de proceso.

El término "composición", tal como se utiliza en la presente memoria, significa una combinación de dos o más materiales. Con respecto al polímero de la invención, una composición es el polímero de la invención en combinación con al menos otro material, por ejemplo, un aditivo, un material de relleno, otro polímero, catalizador, etc.

El término "mezcla" o la expresión "mezcla de polímeros", tal como se utilizan, significan una mezcla física homogénea (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Una mezcla puede presentar o no separación de fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como se determina a partir de espectroscopia de electrones de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla puede efectuarse mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas de mezcla en masa fundida o formación de compuestos) o a nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero teniendo en cuenta que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura polimérica) y el término "interpolímero" como se define a continuación.

El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por medio de 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.

La expresión "polímero a base de etileno" o "polímero de etileno" se refiere 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.

La expresión "interpolímero a base de etileno" o "interpolímero de etileno" se refiere 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 "unidades comonoméricas ácidas en la cadena polimérica" se refiere a unidades dentro de una cadena polimérica derivada de un comonómero que contiene al menos una insaturación etilénica (por ejemplo, al menos un doble enlace) y al menos un grupo carbonilo (-C = O).

La expresión "zona de reactor" se refiere a una sección de un reactor en la que tiene lugar una reacción de polimerización por radicales libres inyectando un sistema iniciador, que se puede descomponer en radicales, en las condiciones de dentro de la zona. Una zona de reactor puede ser una unidad de reactor separada o una parte de una unidad de reactor más grande. En una unidad de reactor de flujo pistón tubular, cada zona comienza donde se inyecta un iniciador nuevo. En una unidad de reactor de autoclave, las zonas se forman por medio de un dispositivo de separación, por ejemplo, un deflector, que evita la retro-mezcla. Cada zona de reactor puede tener su propia corriente de alimentación de iniciador, mientras que las corrientes de alimentación de etileno, comonomero, agente de transferencia de cadena y otros componentes pueden transferirse desde una zona de reacción anterior, y/o inyectarse de nuevo (como componentes mezclados o separados).

La expresión "producto de reacción de zona" se refiere al polímero basado en etileno preparado bajo condiciones de alta presión (por ejemplo, una presión de reacción superior a 100 MPa) a través de un mecanismo de polimerización por radicales libres. Este producto incluye típicamente no sólo las moléculas poliméricas formadas por medio de polimerización de los monómeros y, opcionalmente, comonomeros, sino también monómero sin reaccionar y comonomero, sistema CTA, subproductos y cualquier otro compuesto o materiales introducidos o fabricados en la zona de reacción. Debido a la transferencia de hidrógeno intermolecular, las moléculas de polímero muertas existentes pueden reiniciarse, dando lugar a la formación de ramificaciones de cadena larga (LCB) en la cadena principal del polímero original (lineal). En una zona del reactor, se inician nuevas moléculas de polímero y una parte del polímero formado se injerta en moléculas de polímero existentes para formar ramificaciones de cadena larga.

La expresión "condiciones de polimerización" se refiere a los parámetros del proceso bajo los cuales el iniciador que penetra en la zona del reactor se descompone al menos 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. La influencia de las condiciones de polimerización sobre el producto polimérico está bien descrita y modelizada en S. Goto *et al*, Número de referencia. 1.

La expresión "sistema CTA" incluye un solo CTA o una mezcla de CTAs. Un sistema CTA incluye una molécula capaz de transferir un radical de hidrógeno a una molécula polimérica en crecimiento que contiene un radical, de manera que el radical se transfiere a la molécula CTA, que puede iniciar entonces el comienzo de una nueva cadena polimérica. CTA también se conoce como telógeno o telómero. En una realización preferida de la invención, cada sistema CTA comprende un único CTA.

El término "CTA nuevo" se refiere a CTA alimentado a una zona de reacción diferente de la zona de reacción 1.

La expresión "succión a un hiper compresor" se refiere al compresor final antes del reactor lleve uno o más flujos de alimentación a la presión del reactor partiendo de una presión más baja. La succión a un hiper compresor es la configuración de entrada de este compresor.

La expresión "descarga de hiper compresor" se refiere a la configuración de salida del hiper compresor.

La expresión "presión de punto de enturbiamiento" se usa en el presente documento, se refiere a la presión, por debajo de la cual, la solución de polímero de una composición fija a una temperatura fija, se separa en dos fases líquidas. Por encima de esta presión, la solución polimérica es una única fase líquida.

Métodos de ensayo

Métodos de ensayo de polímeros

Densidad: Las muestras para la medición de densidad se preparan de acuerdo con ASTM D 1928. Las muestras se presan a 190°C y 210 MPa (30.000 psi) durante 3 minutos, ya continuación a (21°C) y 207 MPa durante 1 minuto. Las mediciones se realizan dentro de una hora de prensado de muestras utilizando ASTM D792, Método B.

Índice en masa fundida: Se mide el índice en masa fundida, o I_2 , (gramos/10 minutos) de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg. Se mide I_{10} con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg.

Cromatografía de permeabilidad de gel de triple detector (TDGPC): El análisis 3Det-GPC a alta temperatura se realiza en un instrumento Alliance GPCV2000 (Waters Corp.) ajustado a 145°C. El caudal para la CPG es de 1 ml/min. El volumen de inyección es de 218,5 µl. El conjunto de columna consta de cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20 µm, 7,5 x 300 mm, Polymer Laboratories Ltd).

La detección se logra utilizando un detector IR4 de Poly ChAR, equipado con un sensor de CH; un detector Wyatt Technology Dawn DSP MALS (Wyatt Technology Corp., Santa Bárbara, CA, EE.UU.), equipado con un láser de iones de argón de 30 mW que funciona a $\lambda = 488$ nm; y un detector de viscosidad Waters de tres capilares. El detector MALS se calibra midiendo la intensidad de dispersión del disolvente TCB. La normalización de los fotodiodos se realiza inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con peso molecular medio expresado en peso (M_w) de 32.100 y una polidispersidad de 1,11. Se usa un incremento específico del índice de refracción (dn/dc) de -0,104 ml/mg, para polietileno en TCB.

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

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

5 con $A \approx 0,39$, $B = 1$. El valor de A se determina usando HDPE Dow 53494-38-4, un homopolímero de polietileno lineal con M_w de 115.000 g/mol. El material de referencia de HDPE también se usa para calibrar el detector de IR y el viscosímetro asumiendo un 100 % de recuperación de masa y una viscosidad intrínseca de 1,873 dl/g. El grupo ácido se neutraliza, por ejemplo, se somete a siliación, antes del análisis.

10 Se usa 1,2,4-triclorobenceno destilado "Analizado por Baker" (JT Baker, Deventer, Países Bajos), que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania), como disolvente para la preparación de muestras, así como para los experimentos 3Det-GPC. Se obtiene HDPE SRM 1483 en el National Institute of Standards and Technology de EE.UU. (Gaithersburg, MD, EE.UU.).

15 Las disoluciones de LDPE se preparan disolviendo las muestras bajo agitación suave durante tres horas a 160°C. Los patrones de PS se disuelven en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de la muestra para los experimentos 3Det-GPC es de 1,5 mg/ml y la concentración de poliestireno es 0,2 mg/ml.

Un detector MALS mide 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. Andersson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, Anal. Chem. 75,4279 (2003)) se puede escribir como

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

20 donde R_θ es la relación de Rayleigh en exceso, K es una constante óptica, que depende, entre otras cosas, del incremento específico de índice de refracción (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 del radio de giro a partir de los datos de dispersión de la luz requiere extrapolación a ángulo cero (véase también P.J. Wyatt, Anal. Chim. Acta 272, 1 (1993)). Esto se realiza representando $(Kc/R_\theta)^{1/2}$ como función de $\sin^2(\theta/2)$ en el denominado diagrama de Debye. El peso molecular se puede calcular a partir de la intersección con la ordenada, y el radio de giro a partir de la pendiente inicial de la curva. Los métodos Zimm y Berry se utilizan para todos los datos. Se supone que el segundo coeficiente virial es despreciable. Los números de viscosidad intrínseca se calculan a partir de las señales de detector tanto de viscosidad como de concentración, tomando la relación de la viscosidad específica y la concentración en cada porción de elución.

30 Se usa el software ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.) para recoger las señales del detector IR, el viscosímetro y el detector MALS. El procesamiento de datos se realiza con macros escritas en Microsoft EXCEL.

35 Los pesos moleculares calculados, y las distribuciones de peso molecular (?) se obtienen utilizando una constante de dispersión de la luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción, dn/dc , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular superior a aproximadamente 50.000 daltons. La calibración del viscosímetro puede llevarse a cabo usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de patrones lineales adecuados tales como Materiales de Referencia Normalizados (SRM) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Se asume que las concentraciones cromatográficas son suficientemente bajas como para eliminar los efectos inherentes del 2º coeficiente virial (efectos de concentración sobre el peso molecular).

Medición de punto de enturbiamiento

La medición del punto de enturbiamiento se describe en Loos et al., "Equilibrios de fase fluida en el sistema de polietileno y etileno. Sistemas de polietileno lineal y etileno a altas presiones," Macromolecules 16 (1983), 111-117.

Medición de gel

45 Los geles son defectos en la película, y pueden estar formados por una serie de factores diferentes, por ejemplo, por separación de fases en el reactor, o por extrusión, o a partir de impurezas, etc.). Los geles de reactor típicamente no están reticulados ni oxidados, y tienen una viscosidad y/o un contenido de ácido diferentes a los de la película en la que se transportan. Con los productos de EAA, los geles de reactor son típicamente ricos en el dímero del ácido (un producto de adición de Michael). Los geles proporcionan una estructura granulada a la película, y se analizan típicamente como geles grandes, medianos, pequeños y muy pequeños (micro).

Los geles se caracterizan mediante el análisis de una muestra de película producida usando un extrusor equipado con un FTIR que tiene una unión a microscopio. Una cámara proporciona un primer número bruto (recuento total de gel), y el análisis FTIR permite distinguir entre geles de reactor y otros geles formados por impurezas, equipos, oxidación, degradación térmica, etc. Un extrusor para producir la película para análisis es un modelo OCS ME 20 disponible de OCS Optical Control Systems GmbH, Wullener Feld 36, 58454 Witten, Alemania, equipado con un husillo convencional de parámetro, L/D 25/1, con un revestimiento de cromo. El extrusor se hace funcionar a una relación de compresión de 3/1. La zona de alimentación es 10D, la zona de transición es 3D y la zona de medición es 12D. La boquilla de película moldeada es una boquilla de tiras, 150 x 0,5 mm. Se usa una cuchilla neumática para fijar la película al rodillo de enfriamiento. La boquilla, la cuchilla, los rodillos de enfriamiento y la unidad de bobinado también están disponibles en OCS Optical. El contador de gel es un contador de gel de línea OCS FS-3 u OCS FS-5 que consiste en una unidad de iluminación, un detector CCD y un procesador de imágenes con una versión de software de contador de gel 3.65e 1991-1999, también disponible de OCS.

Los geles se miden de forma continua tomando una corriente de gránulos del proceso y transfiriéndolos a la línea de película moldeada. La línea de película utiliza un perfil de temperatura establecido por familia de productos (índice en masa fundida). Un ciclo de análisis inspecciona 24,6 cm³ de la película. El área correspondiente es de 0,324 m² para un espesor de película de 76 μm (micras) y 0,647 m² para un espesor de película de 38 μm (micras). Los geles tienen un tamaño de película de 322.580 cm² (50, 000 pulgadas cuadradas). Las clasificaciones de gel son las siguientes:

- Gel grande: > 1600 μm (micras) de tamaño
- Gel medio: de 800 a 1600 μm (micras)
- Gel pequeño: de 400 a 800 μm (micras)
- Muy pequeños (micro) geles: de 200 a 400 μm (micras)

Contenido de ácido

El porcentaje en peso de unidades de comonomero ácido en la cadena polimérica puede analizarse por medio de valoración o usando una técnica de FTNIR.

Parte Experimental

Cálculos para Z1, Z2 y Zi

La "concentración molar de la zona del reactor de un CTA_j en una zona del reactor i ([CTA]_{ji})" se define como la "cantidad molar total de ese CTA recién inyectado en las zonas del reactor 1 a i" dividido entre la "cantidad molar total de etileno recién inyectado en las zonas del reactor 1 a i". Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación A.

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

En la Ecuación A, $j \geq 1$, n_{CTA, j_i} es la "cantidad de moles del CTA j-ésimo recién inyectado en la zona de reactor i-ésima", y n_{eth_i} es la "cantidad de moles de etileno recién inyectados en la zona del reactor i-ésima."

La "actividad de transferencia de un CTA (sistema) en una zona del reactor i" se define como la "suma de la concentración molar de la zona de reactor de cada CTA en la zona del reactor" multiplicado por su constante de actividad de transferencia de cadena (Cs). La constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) es la relación entre las velocidades de reacción K_s/K_p , a una presión de referencia (1360 atm) y a 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 del 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 Z_1/Z_i se muestra a continuación en la Ecuación C.

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

5 Los valores de la constante de transferencia de cadena (C_s) para algunos agentes de transferencia de cadena se recogen a continuación en la Tabla 1, que muestra las constantes de transferencia de cadena (C_s) derivadas de Mortimer a 130°C y 1360 atm para agentes de transferencia de cadena a modo de ejemplo.

Tabla 1

Valores de C_s Medidos por Mortimer a 130°C y 1360 atm en las Referencias 2 y 3	
CTA	C_s a 130°C y 1360 atm
propano	0,0030
<i>iso</i> -butano	0,0072
propileno	0,0122
<i>iso</i> -propanol	0,0144
acetona	0,0168
1-buteno	0,047
metil etil cetona	0,060
propionaldehído	0,33
<i>terc</i> -butantiol	15

1. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; vol 4, p 881-900 (1966)
 1. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polimerization. Part Iv. Additional study at 1360 atm and 130°C; vol 8, p1513-1523 (1970)
 2. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part V, The effect of temperature; vol 8, p1535-1542 (1970)
 3. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part VII. Very reactive and depletable transfer agents; vol 10, p163-168 (1972)

Cuando sólo se utiliza un CTA en el sistema de reactor total, las Ecuaciones B y C se simplifican para dar lugar a las Ecuaciones D y E, respectivamente.

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

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

Aunque todos los ejemplos citados a continuación utilizan reactores de autoclave de dos zonas, los expertos en la técnica entienden que también se pueden emplear los sistemas de reactores de multizona que comprenden una primera zona de un reactor de autoclave seguido de un reactor de autoclave o de tubo de zona o múltiple o combinaciones de los dos reactores.

- 5 Para las ocho polimerizaciones (tres de la invención, cinco comparativas) expuestas a continuación, sólo se utilizó un CTA por polimerización.

Sólo un CTA implica que Cs se desprende de las ecuaciones, y por lo tanto, la Ecuación E se utiliza para todos los ejemplos, como se muestra a continuación.

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{Z_2} &= \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_2 \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_2} = \frac{\sum_{k=1}^1 n_{CTA_k} \cdot \sum_{k=1}^2 n_{eth_k}}{\sum_{k=1}^1 n_{eth_k} \cdot \sum_{k=1}^2 n_{CTA_k}} \\ &= \frac{\sum_{k=1}^2 n_{eth_k} \cdot \sum_{k=1}^1 n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^1 n_{eth_k} \cdot \sum_{k=1}^2 n_{CTA_k}} = \frac{n_{eth_1} + n_{eth_2}}{n_{eth_1}} \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}} \end{aligned}$$

- 10 Además, la parte tubular del sistema de reactor de CA/tubo (que es el sistema utilizado para generar todos los ejemplos) puede considerarse como zonas de reactor 3 y 4, en donde ambas zonas no reciben etileno o CTA recién inyectados adicionales. Esto significa que la ecuación E se convierte como se muestra a continuación. Entonces $Z1/Z4 = Z1/Z3 = Z1/Z2$.

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{Z_i} &= \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_i \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_i} = \frac{\sum_{k=1}^1 n_{CTA_k} \cdot \sum_{k=1}^i n_{eth_k}}{\sum_{k=1}^1 n_{eth_k} \cdot \sum_{k=1}^i n_{CTA_k}} \\ &= \frac{\sum_{k=1}^i n_{eth_k} \cdot \sum_{k=1}^1 n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^1 n_{eth_k} \cdot \sum_{k=1}^i n_{CTA_k}} = \frac{\sum_{k=1}^2 n_{eth_k} \cdot \sum_{k=1}^1 n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^1 n_{eth_k} \cdot \sum_{k=1}^2 n_{CTA_k}} = \frac{Z_1}{Z_2}, i \geq 3 \end{aligned}$$

- 15 Además, para todos los ejemplos: $n_{eth1} = n_{eth2}$, y por lo tanto, la relación se simplifica más como se muestra a continuación.

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{Z_2} &= \frac{n_{eth_1} + n_{eth_2}}{n_{eth_1}} \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}} = \\ &= \frac{n_{eth_1} + n_{eth_1}}{n_{eth_1}} \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}} = 2 \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}} \end{aligned}$$

Condiciones en una zona superior de autoclave

- 20 Las condiciones típicas de la zona superior del autoclave para EAA 3440 son 2137 bares y 215 °C. El polímero preparado en la primera zona tiene una media de un 11 % en peso de ácido acrílico (AA). La mezcla no perfecta en

5 la zona superior del autoclave da como resultado una subzona más fría cerca de la entrada de etileno frío/AA. Esta subzona más fría se caracteriza por una menor temperatura, menor concentración de polímero, mayor concentración de AA y polímero con un contenido de AA más alto (> 11% en peso de AA). Estas condiciones favorecen la aparición local de la separación de fases en la zona superior. La separación de fases está indicada por el nivel de gel y está influenciada por la concentración de disolvente, temperatura y/o condiciones de presión. El agitador muestra depósitos de EAA sólida en la parte superior de la zona superior del autoclave, donde está situada la entrada de etileno/AA. La caracterización de este material utilizando la técnica FTIR descrita anteriormente muestra que este material también está presente en los geles.

Datos de separación de fases de etileno/EAA (Punto de Enturbiamiento) a partir de la bibliografía externa

10 Referencia bibliográfica: Carsten Beyer y Lothar R. Oellrich, "Solvent studies with the system ethylene/poly(ethylene-co-acrylic acid): Effects of solvent, density, hydrogen bonding and copolymer composition" Helvetica Chimica Acta; Vol. 85 (2002); pp 659-670 (véase también Loos et al, descrito anteriormente).

La Tabla 2 muestra el impacto del contenido de AA en el polímero sobre la presión de punto de enturbiamiento para sistemas de etileno/polietileno (95/5 % en peso). No se utilizó un disolvente en estos sistemas de la Tabla

15 Tabla 2

<u>Impacto del contenido de AA del polímero sobre la presión del punto de enturbiamiento</u>							
EAA,% en peso	0	5	5	5	5	5	5
Contenido de AA en EAA,% en peso	0	6	7,5	8	9	11	15
LDPE,% en peso	5						
Etileno,% en peso	95	95	95	95	95	95	95
Temperatura, °C	Presión de punto de enturbiamiento, MPa (bar)						
150,5 ± 0,5	152,9 (1529)	215,3 (2153)					
174,5 ± 0,6	142,1 (1421)	177,9 (1779)	194,6 (1946)	203,7 (2037)	220,9 (2209)		
200,5,5±2	134,1 (1341)	153,9 (1539)	163,7 (1637)	169,2 (1692)	177,9 (1779)	210,4 (2104)	264,7 (2647)
224,5 ± 0,5	127,2 (1272)	139,4 (1394)	144,2 (1442)	146,9 (1469)	152,1 (1521)	168,6 (1686)	206,6 (2066)
249,5 ± 1	122,1 (1221)	130,2 (1302)	134,0 (1340)	134,9 (1349)	139,0 (1390)	148,4 (1484)	173,2 (1732)

Como se observa en la Tabla 2, la presión del punto de enturbiamiento aumenta intensamente al disminuir la temperatura y/o aumentar el contenido de AA en el polímero.

Datos Adicionales de Separación de Fase Etileno/EAA

20 Las propiedades del copolímero de EAA se muestran en la Tabla 3. La presión del punto de enturbiamiento en función del disolvente se muestra en la Tabla 4.

Tabla 3

<u>Propiedades del polímero investigado</u>						
Copolímero de EAA		10	30	40	60	04
Contenido de AA	% en peso	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
Índice en masa fundida	gr/10 min	1,8	4,8	10,0	19,5	8,5

Tabla 4

<u>Presión del punto de enturbiamiento en función del disolvente</u>				
Sistema	1	2	3	4
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
EAA 10	15	15	16	16
Contenido de AA en EAA 10 % en peso	9,7			
Etileno	85	75	75	75
Isobutano	0	10		
Etanol			9	
Acetona				9
<u>Datos del punto de enturbiamiento</u>				
Temperatura	Presión			
(°C)	(MPa) ((bar))			
180 ± 1,55	199,0 (1990)	206,6 (2066)	135,6 (1356)	143,4 (1434)
197,5 ± 1,5	168,8 (1688)	174,4 (1744)	125,2 (1252)	132,3 (1323)

- 5 La Tabla 4 muestra el impacto de un disolvente sobre la presión del punto de enturbiamiento. Las condiciones mostradas en la Tabla 4 son las más cercanas a las condiciones en la zona superior del autoclave. Aunque el contenido de AA es todavía un poco menor (9,7 frente a 11 % en peso de AA), la concentración de EAA está en el lado alto (15-16 % en peso frente a 13,5 % en peso) y no hay monómero AA presente. Además, en los sistemas de plantas están presentes niveles bajos de disolvente (diluyente para peróxidos) e isobutano (CTA).
- 10 La presión de punto de enturbiamiento en función del comonomero de AA se muestra en la Tabla 5. Como se muestra en la Tabla 5, el "iso-octano de un 3 % en peso" neutraliza el impacto negativo de "AA de 4 % en peso" sobre la presión del punto de enturbiamiento.

Tabla 5

<u>Impacto del disolvente y AA en la presión del punto de la nube</u>			
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso
EAA 10 % en peso	10,1	10	10
Contenido de AA en EAA,% en peso	9,7	9,7	9,7
Etileno,% en peso	89,9	86,6	89,9
2,2,4 trimetilpentano,% en peso	0	3,4	2,8
Ácido acrílico,% en peso	0	0	4,2
Datos del punto de la nube			
Temperatura	Presión	Presión	Presión
(°C)	(MPa) ((bar))	(MPa) ((bar))	(MPa) ((bar))
220 ± 0,5	192,0 (1920)	181,5 (1815)	192,4 (1924)

Algunos disolventes y sus propiedades se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

<u>Propiedades y Composiciones de Disolventes Seleccionados</u>			
	Intervalo de ebullición (° C)	Densidad a 15°C (kg/dm ³)	Componentes principales
2,2,4-trimetilpentano	99,3	0,688	2,2,4-trimetilpentano (iso-octano)
Isopar-C	98-104	0,698	> 80 % de 2,2,4 trimetilpentano más otras isoparafinas C6-C9
Isopar-H	179-188	0,758	Isoparafinas C11-C13

5

Se modificó el tipo de disolvente a una polimerización de EAA de Isopar-C (principalmente 2,2,4-trimetilpentano) a Isopar-H, como disolvente de dilución de peróxido. El isopar-H, que es un disolvente de ebullición más pesado, se condensa y elimina más fácilmente del sistema de polimerización en comparación con Isopar-C. Así, un nivel más bajo de Isopar-H se acumula en el proceso de polimerización. La cantidad más baja de Isopar-H, significa que se necesita una mayor cantidad de isobutano (CTA) para controlar el índice en masa fundida del producto polimérico.

10

El isobutano compensa el menor contenido de disolvente en el proceso de polimerización. El isobutano reemplaza al disolvente condensado (Isopar-H) como CTA. El nivel de disolvente reducido, en el caso de Isopar-H, da lugar a un aumento crítico de la presión del punto de enturbiamiento, mediante el cual se alcanzan las condiciones de separación de fases en la zona superior. La consecuencia es un aumento del nivel de gel en el producto polimérico. En las Tablas 7 y 8, se muestra el impacto del cambio de disolvente sobre la cantidad de CTA y los niveles de gel, respectivamente.

15

Tabla 7

<u>Condiciones de Proceso y Contenido de CTA para Varios Productos (ISOPAR C y H)</u>							
					Temperatura de control		CTA
EAA	MI	Contenido de AA	Disolvente	Presión	AC-zona 1	AC-zona 2	Isobutano
nombre	g/10 min.	% peso		MPa (bar)	°C	°C	% vol
40	10,0	9,7	Isopar C	213,7 (2137)	215	233	1,9
40	10,0	9,7	Isopar H	213,7 (2137)	215	233	2,4
30	4,8	9,7	Isopar C	213,7 (2137)	210	240	1,1
30	4,8	9,7	Isopar H	213,7 (2137)	210	240	1,5
					Temperatura de control		CTA
EAA	MI	Contenido de AA	Disolvente	Presión	AC-zona 1	AC-zona 2	Isobutano
nombre	g/10 min.	% peso		MPa (bar)	°C	°C	vol%
04	8,5	9,7	Isopar C	213,7 (2137)	215	233	1,7
04	8,5	9,7	Isopar H	213,7 (2137)	215	233	2,3

5 La Tabla 7 muestra que el polímero MI es control por el contenido de isobutano en caso de cambio de disolvente de Isopar C a Isopar H. Como se muestra en la Tabla 7, de media, el incremento del nivel de isobutano fue de un 0,5 % en volumen cuando el disolvente se cambia de Isopar C a Isopar H. Como se muestra en la tabla 8, Isopar C proporcionó menores niveles de gel pequeño y microgel en comparación con la polimerización que usa Isopar H. Esto indica que el uso de Isopar C, como disolvente de diluyente de peróxido, reduce la presión CP.

Tabla 8

<u>Perfil de Temperatura y Recuento de Gel de Producto de la Zona 1</u>									
		Perfil de temperatura de la zona 1, C				Conteo promedio de gel por 322,580 cm ² (50, 000 pulgadas cuadradas)			
EAA	Solvente	Parte superior de la zona	Parte media superior	Parte inferior media	Parte inferior	Grande	Medio	Pequeño	Micro
40	Isopar C	211,6	212,6	212,1	215,0	0,3	8,7	405	19893
40	Isopar H	212,0	213,1	212,8	215,0	0,3	14,7	544	22203
30	Isopar C	206,7	207,7	207,2	210,9	0,3	32,8	347	11995
30	Isopar H	206,4	208,0	208,0	211,0	0,6	34,4	473	30541

<u>Perfil de Temperatura y Recuento de Gel de Producto de la Zona 1</u>									
		Perfil de temperatura de la zona 1, C				Conteo promedio de gel por 322,580 cm ² (50, 000 pulgadas cuadradas)			
EAA	Solvente	Parte superior de la zona	Parte media superior	Parte inferior media	Parte inferior	Grande	Medio	Pequeño	Micro
04	Isopar C	212,1	212,8	212,0	214,9	0,1	14,4	280	15734
04	Isopar H	211,8	213,1	212,7	215,0	0,6	22,9	600	28310

La parte superior de la zona 1 es un punto frío que está varios grados más frío que la temperatura de control.

5 La Tabla 9 muestra el efecto del cambio de disolvente sobre la presión de punto de enturbiamiento utilizando los datos de transferencia de cadena de Mortimer de la Tabla 10. El aumento en la demanda de isobutano como CTA puede asignarse a una pérdida en el nivel de acumulación de disolvente. El aumento en el nivel de isobutano se calcula en la Tabla 9 como una pérdida de 2,2,4-trimetilpentano. En el cálculo se supone que "un 1 % en peso de Isopar-C" y "un 1 % en peso de Isopar-H" tienen el mismo impacto sobre la presión de punto de enturbiamiento y tienen la misma actividad de transferencia de cadena. El aumento de la presión de punto de enturbiamiento de 4,1 MPa (41 bar) se calcula teniendo en cuenta el impacto de isobutano y la pérdida de concentración de disolvente en la presión del punto de enturbiamiento.

Tabla 9

<u>Impacto Calculado de Cambio de Disolvente en la Presión del Punto de Enturbiamiento</u>					
		Actividad CTA Equivalente a Isobutano		Aumento de CP por Isobutano	Aumento de CP por cambio de disolvente
		Isobutano	2,2,4-trimethylpentane		
	% vol	% vol *	% en peso	MPa/% en peso (bar/% en peso) **	MPa (bar)
Delta iso-butano	0,5	0,56	1,11	3,7 (37)	4,1 (41)

Nota *: Uso de valores Cs de Mortimer
 Nota **: Efecto combinado de isooctano (3,1 MPa /% en peso) ((31 bar /% en peso)) e isobutano (-0,6 MPa /% en peso) ((-6 bar /% en peso))

Tabla 10

<u>Datos de Transferencia de Cadena por Mortimer</u>	
Agente de transferencia de cadena	Cs a 130°C y 1360 atm
Acetato de etilo	0,0045
2,4,4-trimetilpentano	0,0064
iso-butano	0,0072
etanol	0,0075

<u>Datos de Transferencia de Cadena por Mortimer</u>	
Agente de transferencia de cadena	Cs a 130°C y 1360 atm
iso-propanol	0,0144
acetona	0,0168
metil etil cetona	0,06

Simulaciones de Polimerización

5 Las simulaciones de polimerización se lograron con el modelo de simulación Goto LDPE descrito en: S. Goto et al; *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 36, 21-40, 1981 (Título: Modelo de ordenador para reactor de polietileno comercial de alta presión basado en velocidades de reacción elementales obtenidas de forma experimental).

Los datos de la actividad de transferencia de cadena proceden de Mortimer, como se describe en las siguientes referencias:

10 1. G. Mortimer; *Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization*; vol. 4, pág. 881-900 (1966), y

2. G. Mortimer; *Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Parte V. The effect of Temperature*; vol. 8, p1535-1542 (1970).

Se emplea un reactor de autoclave de alta presión de dos zonas que utiliza respectivamente isobutano, etanol, acetona y metiletilcetona como agente de transferencia de cadena.

Tiempo de residencia:	1ª Zona AC: 26 s.
	2ª Zona AC: 27 s.
Relación corriente de alimentación nueva en la zona AC 1ª con respecto a corriente de alimentación de la zona AC 2ª es 1	
Nivel de presión:	213,7 MPa (2137 bares)
Temperatura de control de la zona AC:	1ª Zona de AC: 210°C
	2ª Zona de AC: 233°C
Producto simulado:	Índice en masa fundida: 10 g/10 min
	Contenido de AA: 9,7 % en peso

15 La temperatura, los niveles de conversión y la distribución de etileno y AA, como se muestra en la Tabla 11, dan como resultado un polímero con un contenido final de ácido de un 11 % en peso en la zona superior del autoclave y un contenido de ácido de un 9,7 % en peso en el polímero final producto. Basándose en los flujos de etileno y AA y en las condiciones de temperatura, se pueden calcular la conversión y la composición polimérica en cada zona.

20

Tabla 11

<u>Composiciones ácidas para EAA 40</u>							
	Condiciones del reactor				Composición del polímero		
	Talimnt.	Tcontrol	Conv AA	Conv Eti *	kg AA	kg Et	% en peso AA
AC-zona 1	35	210	0,94	0,135	245	1984	11,0%
AC-zona 2	28	233	0,94	0,155	245	2585	8,7%
Producto final					491	4569	9,7%
Nota *: La conversión de etileno se calcula mediante un aumento de temperatura de 13°C por cada 1 % en peso de conversión de etileno							

- 5 El etileno nuevo y el AA nuevo se distribuyen por igual en ambas zonas. Las polimerizaciones simuladas, condiciones adicionales, se muestran también en la Tabla 13. Los resultados de la simulación son con el modelo Goto y la actividad de transferencia de cadena de Mortimer de aplicación de la invención con diferentes CTA. Las simulaciones se realizaron en condiciones EAA 40. Se sustituyó "2,4 % en volumen de isobuteno" por otro tipo de CTA. La reducción del punto de enturbiamiento se obtuvo a partir de la concentración de CTA en la zona superior y los datos de reducción del punto de enturbiamiento medidos (MPa/% en peso) ((bar/% en peso)). El isobutano muestra un efecto negativo debido a su menor densidad.
- 10 Como se muestra en la Tabla 12, la reducción adicional de la presión del punto de enturbiamiento se logra utilizando un proceso de la invención (división de CTA). Además, el proceso de la invención muestra una disminución del peso molecular del polímero formado en la zona AC 1. Este peso molecular inferior en la zona AC-1 mejora la solubilidad del polímero así como también la eficiencia de mezcla, mediante la cual se reducirá la separación de fase de la subzona más fría. La separación de fases reducida o eliminada tiene como resultado un producto polimérico con
- 15 menores niveles de gel,, y que se puede usar para formar películas con propiedades ópticas mejoradas.

Procedimiento de simulación

20 Las condiciones del proceso y las dimensiones del reactor se introdujeron en el modelo. Xn en la Tabla 12 representa el grado medio de polimerización expresado en número y refleja el número de unidades de monómero y comonómero incorporadas en la molécula polimérica final de media. El índice en masa fundida se calcula a partir de Xn.

La concentración de isobutano observada se tomó para el caso de referencia de isobutano.

25 Se simularon la actividad de transferencia de cadena procedente de impurezas de proceso y el comonómero de ácido acrílico haciendo coincidir el índice en masa fundida del producto, asignando actividad de transferencia de cadena al ácido acrílico y simulando el efecto restante por medio de impurezas de proceso incorporando un bajo nivel de n-butano (usado como componente modelo) al sistema. En el resto de las simulaciones se mantuvo constante la actividad de transferencia de cadena proporcionada por el ácido acrílico y las impurezas del proceso.

Sólo el nivel observado de un 2,4 % en volumen de isobutano se sustituyó por CTA alternativos.

Se simularon todos los CTA por medio de los valores de Cs y las dependencias de la temperatura como derivado por Mortimer (ver Ref 1-4)

30

Tabla 12

Resultados de la Simulación con Diferentes CTAs									
Presión del reactor, (bar)	213,7 MPa (2137)								
Temperatura, AC-zona 1	210 °C								
Temperatura, AC-zona 2	233 °C								
AA% en peso en EAA	9,7								
Índice en masa fundida, g/min	10								
	CTA conc ratio Z1/Z2	CTA-conc. zona superior	CTA-conc. zona inferior	Xn * en la zona superior	MI estimado en la zona AC 1	Xn final (10MI)	ΔP en CP por % en peso de codisolvente**	Reducción de CP por CTA	Reducción de CP adicional (por CTA) por invención
		[mol-ppm]	[mol-ppm]	Unidades monoméricas			MPa (bar)	MPa (bar)	MPa (bar)
iso-butano referencia (comparativo)	1.000	24000	24000	587	7,0	564	-0,6 (-6)	-3,0 (-30)	
iso-butano (comparativo)	1.150	28400	21000	565	9,9	564	-0,6 (-6)	-3,5 (-35)	-0,5 (-5)
Referencia de etanol (comparativo)	1.000	24000	24000	585	7,4	564	4,4 (44)	21,9 (219)	
Etanol de la invención	1.150	28400	21000	563	10,1	564	4,4 (44)	25,9 (259)	4,0 (40)
Referencia de acetona (comparativo)	1.000	25400	12700	582	7,7	564	4,1 (41)	21,6 (216)	
Acetona de la invención	1.150	30000	22200	559	10,8	564	4,1 (41)	25,5 (255)	3,9 (39)
Referencia MEK (comparativo)	1.000	4950	4950	577	8,3	564	3,3 (33)	4,2 (42)	
MEK de la invención	1.150	5800	4290	555	11,4	564	3,3 (33)	4,9 (49)	0,7 (7)

* Definición de Xn: unidades de (co) monómero incorporadas en el polímero.

** La reducción del punto de enturbiamiento de MEK procede de la acetona en una base molar del grupo funcional cetona. Por ejemplo, la reducción de CP para MEK = CP acetona de reducción x Mw acetona/Mw MEK = 41 x 58/72 = 3,3 MPa /% en peso (33 bar /% en peso) MEK

La consecuencia directa de la disposición de CTA de la invención conduce a una MWD más estrecha, y los polímeros de la invención deben tener una menor elasticidad en masa fundida que se traduce en óptica mejorada en mejores características ópticas de las películas formadas a partir de dichos polímeros.

REIVINDICACIONES

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

5 A. Inyectar una primera corriente alimentación que comprende un sistema de agente de transferencia de cadena (sistema CTA) y etileno en una primera zona de reactor en autoclave que opera en condiciones de polimerización para generar un producto de reacción de primera zona, presentando el sistema CTA de la primera zona de reactor una actividad de transferencia Z_1 ; y

10 B. (1) Transferir al menos una parte del producto de reacción de la primera zona a una segunda zona de reactor de autoclave y operar en condiciones de polimerización y (2) inyectar de nuevo una corriente de alimentación que comprende un sistema CTA y etileno en la segunda zona de reactor para generar un producto de reacción de segunda zona, con la condición de que el sistema CTA de la segunda zona del reactor tenga una actividad de transferencia de Z_2 ; y

con la condición de que la relación de $Z_1: Z_2$ sea mayor que 1; y

15 en el que al menos un comonomero se inyecta en el proceso de polimerización en una o más de los siguientes ubicaciones: en una succión a un hiper compresor, en una descarga de hiper compresor, o directamente en un reactor de autoclave en una o más zonas, y

en el que el al menos un comonomero comprende al menos un grupo ácido carboxílico o un grupo anhídrido, y

en el que, si un CTA es un hidrocarburo saturado, entonces comprende al menos 6 átomos de carbono.

20 2.- El proceso de la reivindicación 1, que comprende además una o más etapas de transferencia de un producto de reacción de zona generado en una zona de reacción (i-1-ésima) a una zona de reacción (i-ésima), donde $3 \leq i \leq n$ y $n \geq 3$, operando cada zona en condiciones de polimerización e inyectando una corriente de alimentación (i-ésima) que comprende un sistema CTA en la zona de reacción (i-ésima), presentado el sistema CTA de la zona de reacción (i-ésima) una zona de reacción que tiene una actividad de transferencia de Z_i ; y

con la condición de que la relación de Z_1/Z_i sea mayor que 1.

25 3.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un comonomero se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico o una combinación de los mismos.

4.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que al menos parte del producto de reacción de la primera zona se transfiere a una zona de reactor tubular.

30 5.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada alimentación a cada zona de reactor contiene el mismo CTA.

6.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, 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.

35 7.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que al menos una condición de polimerización en al menos una zona de reactor es diferente de las otras condiciones de polimerización.

8.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que cada una de las condiciones de polimerización en las zonas del reactor, independientemente, comprende una temperatura mayor o igual a 100 °C, y una presión mayor o igual a 100 MPa.