

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 082**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2013 PCT/US2013/078020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14106067**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2013 E 13827061 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2938640**

54 Título: **Método para mejorar la alimentación de un comonomero de ácido carboxílico a un reactor de alta presión**

30 Prioridad:

28.12.2012 US 201261747003 P
15.03.2013 WO PCT/US2013/032501

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BERBEE, OTTO, J.;
BRADLEY, JEFFERY, S. y
HINRICHS, STEFAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 674 082 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

Método para mejorar la alimentación de un comonomero de ácido carboxílico a un reactor de alta presión

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un modo de alimentación de un comonomero carboxílico usando nuevos procedimientos de polimerización para preparar interpolímeros a base de etileno, y a tales interpolímeros. Notablemente, el procedimiento de polimerización implica uno o más compuestos, tales como agentes de transferencia de cadenas polares y/o comonomeros polares secundarios.

Antecedentes de la invención

10 Hay varios problemas inherentes asociados al uso de comonomeros de ácidos carboxílicos, que incluyen los siguientes: a) la acidez del comonomero de ácido puede causar problemas de corrosión, b) la alta reactividad y autopolimerizabilidad de los comonomeros de ácido requiere que sean almacenados en condiciones de baja temperatura y preferiblemente en estado líquido, c) los ácidos carboxílicos requieren una estabilización con inhibidores que contienen nitroxilo, como fenoltiazina, o bien éter monometílico de hidroquinona (MEHQ) activado con oxígeno, y los inhibidores que contienen nitroxilo pueden inhibir o retardar la polimerización, mientras que el oxígeno presente en el MEHQ puede actuar como iniciador cuando se aplica a temperaturas elevadas.

15 Podrían surgir complicaciones adicionales del uso de monómeros de ácido carboxílico en una polimerización por radicales libres a alta presión, que se lleva a cabo a presiones preferiblemente por encima de 100 MPa (1.000 bar), más preferiblemente por encima de 150 MPa (1.500 bar) y lo más preferiblemente por encima de 200 MPa (2.000 bar). A estas elevadas presiones, el punto de fusión del monómero de ácido carboxílico aumenta significativamente. En el procedimiento de alta presión, el ácido carboxílico tiene que ser alimentado al procedimiento en estado líquido, y es movido a través de las secciones de compresión, de polimerización y de separación, preferiblemente en fase gaseosa (disuelto y diluido en etileno gaseoso o supercrítico), a fin de evitar la autopolimerización del monómero de ácido carboxílico líquido o sólido a homopolímero de ácido carboxílico.

20 El procedimiento de polimerización a alta presión hace uso de compresores de émbolo reciprocantes para presurizar la alimentación de etileno/monómero de ácido carboxílico y las corrientes de reciclado. Se sabe que la aplicación de monómero de ácido carboxílico afecta negativamente a la fiabilidad de los equipos rotatorios y reciprocantes, debido a su potencial de corrosión y autopolimerización. La formación de homopolímero de ácido carboxílico en el anillo de sellado o áreas de cojinetes de los elementos rotatorios y móviles del equipo en compresores, bombas de émbolo, agitadores, etc., podría obstaculizar, o detener, la lubricación, y podría causar fricción y formación de calor extra, lo que podría conducir a un fallo del equipo. La fiabilidad del compresor podría mejorarse disminuyendo el nivel de monómero de ácido carboxílico en la(s) corriente(s) de etileno a ser comprimidas mediante la alimentación de todo, o una parte de, el monómero de ácido carboxílico de reconstitución directamente a alta presión al reactor.

25 Alimentar un monómero de ácido carboxílico a un reactor de alta presión requiere un diafragma de alta presión o bomba de émbolo reciprocante. Estas bombas tienen que ser operadas a temperaturas más altas a fin de evitar la solidificación del monómero de ácido carboxílico. La operación de la bomba a alta presión con el monómero de ácido carboxílico supone un desafío, es poco fiable, si no imposible, por la operación a temperaturas altas requerida para evitar la solidificación del monómero de ácido carboxílico, la energía de compresión (calentamiento adicional) y el potencial de autopolimerización. Por tanto, sigue habiendo una necesidad de bombear el monómero de ácido carboxílico de manera fiable a temperaturas más bajas hasta presiones por encima de 100 MPa (1.000 bar).

30 La solicitud de patente internacional WO-A-2012/044503 describe interpolímeros a base de etileno y procedimientos para preparar los mismos, en donde el procedimiento comprende las etapas de inyectar una primera alimentación que comprende un sistema de un agente de transferencia de cadenas (CTA) y etileno en una primera zona de un reactor de autoclave para producir un primer producto de reacción, teniendo el sistema CTA de la primera zona del reactor una actividad de transferencia Z1; y transferir al menos parte del producto de reacción de la primera zona a una segunda zona de reactor seleccionada de una segunda zona de un reactor de autoclave o una zona de un reactor tubular, y al menos uno de transferir o inyectar una alimentación fresca que comprende un sistema CTA a la segunda zona de reactor para producir un producto de la segunda zona de reacción, teniendo el sistema CTA de la segunda zona de reactor una actividad de transferencia de Z2, y a condición de que la relación de Z1:Z2 sea mayor que 1.

35 Los procedimientos de polimerización convencionales incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 5.028.674, 4.417.035, 4.351.931, 5.057.593, 4.599.392, 4.252.924, 365.874 y el documento GB1176696A. Sin embargo, ninguno de estos procedimientos cumple los requisitos y necesidades, discutidos anteriormente, para polimerizaciones por radicales libres a alta presión. Todos estos requisitos y necesidades no cumplidos han sido cumplidos por la siguiente invención. La invención proporciona la alimentación mejorada de monómero de ácido carboxílico con la ayuda de un compuesto polar, que reduce significativamente el punto de fusión de las mezclas de ácidos carboxílicos, permitiendo así la alimentación directa del monómero de ácido carboxílico al reactor y mejorando la fiabilidad del compresor secundario. Además, la invención permite una amplia capacidad de control del índice de fusión, a la vez que los equilibrios de fases del reactor y el compresor pueden ser influidos positivamente

para un amplio intervalo (MI y nivel de monómero de ácido carboxílico) de copolímeros de etileno-ácido carboxílico.

Compendio de la invención

La invención proporciona un método para inyectar una “mezcla comonómero/compuesto” comprimida que comprende un “comonómero que comprende un ácido carboxílico”, y al menos un compuesto, en al menos un reactor;

5 comprendiendo dicho método añadir el al menos un compuesto al comonómero para formar la “mezcla comonómero/compuesto”, antes de comprimir e inyectar la mezcla en el reactor; y

10 en donde la temperatura de cristalización, a una presión P, de la “mezcla comonómero/compuesto” es al menos 5°C más baja que la temperatura de cristalización, a una presión P, del comonómero, sin la presencia del al menos un compuesto; y

en donde la presión P es mayor que 50 MPa (500 bar); y

en donde la relación molar del al menos un compuesto al comonómero en la mezcla es de 1/10 a 1/1; y

en donde la mezcla comonómero/compuesto comprende más que, o igual a, 30 por ciento en peso del comonómero, en base al peso de la mezcla comonómero/compuesto;

15 en donde la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del al menos un compuesto es menor que la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del comonómero; y

en donde el “comonómero que comprende un ácido carboxílico” es un compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un grupo -COOH; y

20 en donde el al menos un compuesto es un monómero que contiene vinilo, un diluyente de peróxido orgánico y/o un agente de transferencia de cadenas.

La invención también proporciona un método para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho método polimerizar un comonómero, que comprende un ácido carboxílico, en presencia de etileno y al menos un iniciador de radicales libres; y

25 en donde se añade al menos un compuesto al comonómero para formar una “mezcla comonómero/compuesto”; y después se comprime la mezcla, y se inyecta en al menos un reactor; y

en donde la temperatura de cristalización, a una presión P, de la “mezcla comonómero/compuesto” es al menos 5°C más baja que la temperatura de cristalización, a una presión P, del comonómero, sin la presencia del al menos un compuesto; y

en donde la presión P es mayor que 50 MPa (500 bar); y

30 en donde la relación molar del al menos un compuesto al comonómero en la mezcla es de 1/10 a 1/1; y

en donde la mezcla comonómero/compuesto comprende más que, o igual a, 30 por ciento en peso del comonómero, en base al peso de la mezcla comonómero/compuesto;

en donde la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del al menos un compuesto es menor que la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del comonómero; y

35 en donde el “comonómero que comprende un ácido carboxílico” es un compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un grupo -COOH; y

en donde el al menos un compuesto es un monómero que contiene vinilo, un diluyente de peróxido orgánico y/o un agente de transferencia de cadenas.

Breve descripción de los dibujos

40 La Figura 1 es un esquema de una celda de alta presión usada en la presente invención.

La Figura 2 representa dos perfiles de temperatura de fusión de ácido acrílico, y de una mezcla ácido acrílico/MEK, cada uno en función de la presión.

La Figura 3 representa la reducción de temperatura de fusión ($\Delta T_m = T_{m_{mezcla}} - T_{m_{AA}}$) en función de la constante dieléctrica de varios codisolventes (compuestos).

45 La Figura 4 representa la reducción de temperatura de fusión ($\Delta T_m = T_{m_{mezcla}} - T_{m_{AA}}$) en función del momento dipolar de varios codisolventes (compuestos).

La Figura 5 representa el punto de fusión de mezclas AA/Compuesto en las composiciones apuntadas, y 250 MPa (2.500 bar).

La Figura 6 es un esquema de un diagrama de flujo para un sistema de polimerización de interpolímeros que comprende un reactor de autoclave de dos zonas.

5 Descripción detallada

Como se discutió anteriormente, la invención proporciona, en un primer aspecto, un método para inyectar una "mezcla comonomero/compuesto" comprimida, que comprende un "comonomero que comprende un ácido carboxílico", y al menos un compuesto, en al menos un reactor;

10 comprendiendo dicho método añadir el al menos un compuesto al comonomero para formar la "mezcla comonomero/compuesto", antes de comprimir e inyectar la mezcla en el reactor; y

en donde la temperatura de cristalización, a una presión P, de la "mezcla comonomero/compuesto" es al menos 5°C más baja que la temperatura de cristalización, a una presión P, del comonomero, sin la presencia del al menos un compuesto; y

en donde la presión P es mayor que 50 MPa (500 bar); y

15 en donde la relación molar del al menos un compuesto al comonomero en la mezcla es de 1/10 a 1/1; y

en donde la mezcla comonomero/compuesto comprende más que, o igual a, 30 por ciento en peso del comonomero, en base al peso de la mezcla comonomero/compuesto;

en donde la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del al menos un compuesto es menor que la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del comonomero; y

20 en donde el "comonomero que comprende un ácido carboxílico" es un compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un grupo -COOH; y

en donde el al menos un compuesto es un monómero que contiene vinilo, un diluyente de peróxido orgánico y/o un agente de transferencia de cadenas.

25 En una realización adicional, el comonomero, que comprende un ácido carboxílico, se polimeriza en presencia de etileno y al menos un iniciador de radicales libres.

Un método inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

30 La invención también proporciona, en un segundo aspecto, un método para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho método polimerizar un comonomero, que comprende un ácido carboxílico, en presencia de etileno y al menos un iniciador de radicales libres; y

en donde se añade al menos un compuesto al comonomero para formar una "mezcla comonomero/compuesto"; y después se comprime la mezcla, y se inyecta en al menos un reactor; y

35 en donde la temperatura de cristalización, a una presión P, de la "mezcla comonomero/compuesto" es al menos 5°C más baja que la temperatura de cristalización, a una presión P, del comonomero, sin la presencia del al menos un compuesto; y

en donde la presión P es mayor que 50 MPa (500 bar); y

en donde la relación molar del al menos un compuesto al comonomero en la mezcla es de 1/10 a 1/1; y

en donde la mezcla comonomero/compuesto comprende más que, o igual a, 30 por ciento en peso del comonomero, en base al peso de la mezcla comonomero/compuesto;

40 en donde la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del al menos un compuesto es menor que la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del comonomero; y

en donde el "comonomero que comprende un ácido carboxílico" es un compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un grupo -COOH; y

45 en donde el al menos un compuesto es un monómero que contiene vinilo, un diluyente de peróxido orgánico y/o un agente de transferencia de cadenas.

Un método inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

ES 2 674 082 T3

Las siguientes realizaciones se aplican tanto al primer como al segundo aspectos inventivos descritos anteriormente.

En una realización, la presión P es mayor que 80 MPa (800 bar), además mayor que 100 MPa (1.000 bar).

En una realización, la presión P es mayor que, o igual a, 120 MPa (1.200 bar), además mayor que, o igual a, 150 MPa (1.500 bar), además mayor que, o igual a, 180 MPa (1.800 bar).

- 5 En una realización, la presión P es mayor que, o igual a, 200 MPa (2.000 bar), además mayor que, o igual a, 250 MPa (2.500 bar), además mayor que, o igual a, 300 MPa (3.000 bar), además mayor que, o igual a, 350 MPa (3.500 bar).

En una realización, la presión P es de “más que 50 MPa (500 bar)” a 500 MPa (5.000 bar), además de “más que 80 MPa (800 bar)” a 400 MPa (4.000 bar), además de más que 100 a 350 MPa (100 a 3.500 bar).

- 10 En una realización, la temperatura de cristalización de la mezcla comonomero/compuesto se reduce en al menos 10°C, además en al menos 15°C, y además en al menos 20°C, en relación a la temperatura de cristalización del comonomero, sin la presencia del al menos un compuesto, y a la misma presión.

En una realización, la temperatura de cristalización del comonomero se reduce en al menos 10°C, además en al menos 15°C, y además en al menos 20°C, en relación a la temperatura de cristalización del comonomero, sin la presencia del al menos un compuesto, y a la misma presión.

- 15 En una realización, la cristalización del comonomero tiene lugar a una presión P mayor que, o igual a, 150 MPa (1.500 bar) además mayor que, o igual a, 250 MPa (2.500 bar), además mayor que, o igual a, 300 MPa (3.000 bar).

En una realización, la relación molar del al menos un compuesto al comonomero es de 1/8 a 1/1, además de 1/6 a 1/1, y además de ¼ a 1/1.

- 20 En una realización, la mezcla comprende más que, o igual a, 40 por ciento en peso, además más que, o igual a, 50 por ciento en peso, además más que, o igual a, 60 por ciento en peso, además más que, o igual a, 70 por ciento en peso, del comonomero, en base al peso de la mezcla.

En una realización, el al menos un compuesto tiene una temperatura de ebullición, a presión atmosférica, mayor que, o igual a, 70°C.

- 25 En una realización, el al menos un compuesto tiene una temperatura de ebullición, a presión atmosférica, de 70°C a 160°C, además de 70°C a 140°C, además de 70°C a 110°C.

En una realización, el al menos un compuesto tiene una temperatura de ebullición, a presión atmosférica, menor que, o igual a, 160°C, además menor que, o igual a, 140°C. En una realización adicional, el al menos un compuesto es un acrilato de alquilo.

- 30 En una realización, el al menos un compuesto tiene una temperatura de ebullición, a presión atmosférica, mayor que, o igual a, 125°C.

En una realización, el al menos un compuesto tiene una temperatura de ebullición, a presión atmosférica, menor que, o igual a, 110°C, además menor que, o igual a, 100°C, además menor que, o igual a, 90°C. En una realización adicional, el al menos un compuesto es un acrilato de alquilo.

- 35 En una realización, el al menos un compuesto tiene una temperatura de ebullición, a presión atmosférica, de 70°C a 160°C.

En una realización, el al menos un compuesto tiene una temperatura de ebullición, a presión atmosférica, de 70°C a 110°C, además de 72°C a 100°C, además de 74°C a 90°C.

- 40 En una realización, el al menos un compuesto tiene una temperatura de fusión, a presión atmosférica, menor que, o igual a, 10°C, además menor que, o igual a, 0°C, además menor que, o igual a, -10°C.

En una realización, la mezcla comprende menos que 2 por ciento en peso de etileno, además menos que 1 por ciento en peso de etileno, y además menos que 0,5 por ciento en peso de etileno, en base al peso de la mezcla.

En una realización, el al menos un compuesto comprende al menos un heteroátomo (por ejemplo, O, N, P o S, y preferiblemente O).

- 45 En una realización, el al menos un compuesto tiene una “constante dieléctrica” mayor que 3,0 (véanse las referencias 11 y 12 más adelante).

En una realización el al menos un reactor está presente en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor de autoclave. En una realización adicional, la configuración de reactor comprende al menos un autoclave y al menos un reactor tubular.

- En una realización, la presión en el al menos un reactor es mayor que, o igual a, 100 MPa (1.000 bar), además mayor que, o igual a, 120 MPa (1.200 bar), además mayor que, o igual a, 150 MPa (1.500 bar).
- 5 En una realización, el método comprende además polimerizar el comonomero en presencia de etileno y al menos un iniciador de radicales libres, y además a una presión mayor que 100 MPa (1.000 bar). En una realización adicional, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor de autoclave. En una realización adicional, la polimerización tiene lugar en una combinación autoclave-tubo.
- En una realización, el al menos un reactor está presente en una configuración de reactor en la que el etileno no convertido se recicla de vuelta a un reactor.
- 10 En una realización, el al menos un reactor está presente en una configuración de reactor que comprende una configuración de alimentación de etileno dividida, y además, una parte del etileno se alimenta a la zona superior de un reactor. En una realización adicional, el etileno alimentado a la zona superior se usa para enfriar un motor agitador interno. Además, este etileno está exento de monómero de ácido o contiene una cantidad baja de comonomero (comonomero de ácido).
- 15 En una realización, el al menos un reactor está presente en una configuración de reactor en la que el comonomero (por ejemplo, ácido acrílico (AA)) se inyecta en una alimentación de etileno, que se alimenta directamente o indirectamente a la zona superior de un reactor. En una realización adicional, se alimenta un CTA principalmente a la zona superior (por ejemplo, para estrechar la MWD de productos de alto contenido en ácido). En una realización adicional, se usa un codisolvente polar durante la fase de inicio para una inyección de comonomero directa.
- 20 En una realización, el al menos un reactor está presente en una configuración de reactor en la que al menos algo de etileno no reaccionado y/o algo de comonomero no reaccionado es/son reciclados a una entrada del reactor. En una realización adicional, la presión en el al menos un reactor es mayor que 100 MPa (1.000 bar).
- 25 En una realización, el al menos un reactor está presente en una configuración de reactor en la que una mayoría del etileno no reaccionado y/o una mayoría del comonomero no reaccionado es/son reciclados a una entrada del reactor. En una realización adicional, la presión en el al menos un reactor es mayor que 100 MPa (1.000 bar). En una realización, el nivel del al menos un compuesto en una alimentación del reactor es mantenido de 1,0 a 10,0 por ciento molar, además de 1,5 a 8,0 por ciento molar, además de 2,0 a 6,0 por ciento molar, en base a los moles totales de los componentes en la alimentación.
- En una realización, el al menos un reactor está presente en una configuración de reactor en la que al menos algo del al menos un compuesto se condensa y recicla a una o más corriente(s) de alimentación de comonomero.
- 30 En una realización, el nivel del al menos un compuesto es mantenido en una alimentación del reactor de 0,5 a 10,0 por ciento molar, además de 1,0 a 8,0 por ciento molar, además de 1,5 a 6,0 por ciento molar, en base a los moles totales de componentes en la alimentación.
- En una realización, el comonomero contiene de 3 a 8 átomos de carbono, además de 3 a 6 átomos de carbono, además de 3 a 4 átomos de carbono.
- 35 En una realización, el comonomero contiene un grupo vinilo terminal ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).
- En una realización, el comonomero contiene un doble enlace carbono-carbono interno ($-\text{C}=\text{C}-$).
- En una realización, el al menos un compuesto es un CTA (agente de transferencia de cadenas). En una realización adicional, el al menos un compuesto tiene un coeficiente de actividad de transferencia de cadenas (C_S a 130 °C y 138 MPa (1.360 atm) de 0,0025 a 0,5).
- 40 En una realización, el al menos un compuesto comprende al menos un heteroátomo.
- En una realización, el nivel del al menos un compuesto en una alimentación del reactor es mantenido de 1 a 10 por ciento molar, en base a los moles totales de componentes en la alimentación.
- En una realización, el al menos un compuesto tiene un coeficiente de actividad de transferencia de cadenas (C_S a 130°C y 138 MPa (1.360 atm) de 0,0025 a 0,5).
- 45 En una realización, el al menos un compuesto es un segundo comonomero.
- En una realización, el al menos un compuesto comprende un grupo éster. En una realización adicional, el al menos un compuesto es un acrilato de alquilo, un metacrilato de alquilo o un acetato de vinilo.
- En una realización, el al menos un compuesto es un acrilato de alquilo. Los acrilatos adecuados incluyen acrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo y superiores.

- En una realización, el al menos un compuesto es un metacrilato de alquilo. Los metacrilatos adecuados incluyen metacrilatos de metilo, etilo, propilo, butilo y superiores.
- 5 En una realización, se añaden al menos dos compuestos al comonomero, y en donde un compuesto tiene un valor de C_S más alto que el otro compuesto. En una realización adicional, la relación del "valor de C_S del compuesto con el valor de C_S más alto" al "valor de C_S del otro compuesto" es mayor que, o igual a, 2, además mayor que, o igual a, 3, y además mayor que, o igual a, 4.
- En una realización, el al menos un compuesto contiene al menos un grupo químico seleccionado de los siguientes: un alcohol, una cetona, un aldehído, un éster, un ácido carboxílico, grupo vinilo, o una combinación de los mismos.
- 10 En una realización, el al menos un compuesto contiene al menos un grupo químico seleccionado de los siguientes: una cetona, un éster, o una combinación de los mismos. En una realización adicional, el al menos un compuesto es un éster.
- En una realización, la presión en el al menos un reactor es mayor que 50 MPa (500 bar), además mayor que, o igual a, 100 MPa (1.000 bar), además mayor que, o igual a, 150 MPa (1.500 bar), además mayor que, o igual a, 170 MPa (1.700 bar).
- 15 En una realización, la temperatura en el al menos un reactor es mayor que, o igual a, 170°C, además mayor que, o igual a, 200°C, además mayor que, o igual a, 220°C.
- Un método inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.
- 20 La invención también proporciona un polímero a base de etileno formado a partir de un método inventivo de una o más realizaciones descritas en la presente memoria.
- En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en la forma polimerizada, de 1 a 30 por ciento en peso de comonomero, además de 3 a 28 por ciento en peso de comonomero, y además de 5 a 25 por ciento en peso de comonomero, en base al peso del polímero.
- 25 En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,900 a 0,955 g/cc, además de 0,900 a 0,950 g/cc (1 cc = 1 cm³).
- En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I₂) de 0,2 a 5.000 g/10 min, además de 0,5 a 4.000 g/10 min, y además 1 a 3.000 g/10 min.
- El polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.
- 30 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno formado a partir de un método inventivo de una o más realizaciones descritas en la presente memoria.
- En una realización, la composición comprende además un segundo polímero a base de etileno.
- En una realización, el segundo polímero a base de etileno se selecciona de un copolímero de etileno/alfa-olefina, un polietileno de baja densidad (LDPE), un polietileno de alta densidad (HDPE), o una combinación de los mismos.
- 35 En una realización, el segundo polímero a base de etileno es un homopolímero de LDPE.
- En una realización, el segundo polímero a base de etileno es un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPEs) incluyen copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, tales como, pero no limitadas a, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1.
- 40 En una realización, la composición tiene una densidad de 0,900 a 0,955 g/cc, además de 0,900 a 0,950 g/cc (1 cc = 1 cm³).
- En una realización, la composición tiene un índice de fusión (I₂) de 0,2 a 5.000 g/10 min, además de 0,5 a 4.000 g/10 min, y además 1 a 3.000 g/10 min.
- La composición puede comprender una combinación de dos o más combinaciones descritas en la presente memoria.
- 45 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva.
- En una realización, el artículo se selecciona de un revestimiento, una película, una espuma, un laminado, una fibra o una cinta.

En una realización, el artículo es una dispersión acuosa (por ejemplo, una dispersión de revestimiento para papel, gránulos (fertilizante), etc.).

En una realización, el artículo es un revestimiento por extrusión. En otra realización, el artículo es una película.

5 Un artículo inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Polimerización por radicales libres a alta presión, características del procedimiento, y productos poliméricos

10 El término "procedimiento de polimerización a alta presión", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un procedimiento de polimerización por radicales libres en el que se lleva a cabo una homo- y o copolimerización a una presión elevada, típicamente en condiciones de al menos 100 MPa (1.000 bar) (por ejemplo, 100 a 500 MPa (1.000 a 5.000 bar)) y temperatura elevada (por ejemplo, 100 a 400°C). Son bien conocidos los copolímeros de alto peso molecular, normalmente sólidos, de etileno y ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido acrílico y ácido metacrílico (véase por ejemplo la patente de EE.UU. 3.132.120).

15 Hay dos principales tipos de reactores para producir copolímeros por radicales libres, a alta presión, de etileno y ácidos carboxílicos insaturados, a saber, el reactor de autoclave y el reactor tubular. De manera general, un reactor tubular tiene más ventajas para preparar polietileno de distribución de pesos moleculares (MWD) estrecha, debido al uniforme tiempo de residencia en las zonas de reacción tubulares. El procedimiento en autoclave permite la producción de interpolímeros de etileno-ácido carboxílico, homogéneos, mientras que el procedimiento tubular, debido a la alta reactividad del ácido carboxílico, conducirá a interpolímeros de etileno-ácido carboxílico menos homogéneos.

20 La tendencia a tener una separación de fases indeseada aumenta, cuando se usa un monómero de ácido carboxílico, y se deteriora fuertemente con un contenido de ácido carboxílico creciente (véanse las referencias de bibliografía Beyer et al. y Lee et al.- véanse las referencias 7 y 8 más adelante). En la invención, el nivel de disolvente polar total en la planta de polimerización puede controlarse, y ajustarse a un nivel que mejore significativamente las condiciones de equilibrio de fases en el reactor, el compresor y otras secciones.

25 Todos estos requisitos y necesidades incumplidos para plantas de polimerización por radicales libres a alta presión se han cumplido, como se discute en la presente memoria, mediante una alimentación mejorada de ácido carboxílico, con la ayuda de un compuesto polar, que reduce significativamente la temperatura de fusión de las mezclas de monómero(s) de ácidos carboxílicos, permitiendo así la alimentación directa del (de los) monómero(s) de ácidos carboxílicos al reactor, y mejorando la fiabilidad del compresor secundario. Además, la presente invención permite una amplia capacidad de control del índice de fusión, mientras que las separaciones de fases en el reactor y en la fase del compresor se reducen. También, puede polimerizarse etileno con comonómero(s) que contiene(n) ácidos carboxílicos para producir interpolímeros (por ejemplo, copolímeros y terpolímeros) con un amplio intervalo de índices de fusión y niveles de ácidos carboxílicos.

35 El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador de radicales libres a ser usado en el presente procedimiento no es crítico. Los iniciadores de radicales libres que se usan generalmente incluyen peróxidos orgánicos, tales como perésteres, peracetales, peroxicetonas, percarbonatos y peróxidos multifuncionales cíclicos. Estos iniciadores de peróxidos orgánicos se usan en cantidades convencionales, típicamente de 0,005 a 0,2 por ciento en peso en base al peso de los monómeros polimerizables. Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados de 1, 1, 2,2-tetrametiletano, y otros componentes capaces de formar radicales libres en el intervalo de temperaturas de operación deseadas. Los peróxidos se inyectan típicamente como disoluciones diluidas en un disolvente adecuado, por ejemplo, en un disolvente hidrocarbonado.

Agentes de transferencia de cadenas (CTA)

45 Los agentes de transferencia de cadenas o telógenos se usan para controlar el índice de fusión en un procedimiento de polimerización. La transferencia de cadenas implica la terminación de cadenas poliméricas crecientes, limitando así el peso molecular final del material polimérico. Los agentes de transferencia de cadenas son típicamente donadores de átomos de hidrógeno que reaccionarán con una cadena de polímero creciente, y detendrán la reacción de polimerización de la cadena, e iniciarán el crecimiento de una nueva molécula de polímero. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos saturados, o hidrocarburos insaturados, hasta aldehídos, cetonas o alcoholes. Controlando la concentración del agente de transferencia de cadenas seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas del polímero, y, por tanto, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular medio numérico, Mn. El índice de flujo en fusión (MFI o I₂) de un polímero, que está relacionado con el Mn, se controla de la misma manera.

55 Los agentes de transferencia de cadenas adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos y olefínicos, tales como pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexano; cetonas tales como acetona, dietilcetona, metilcetona (MEK) o diamilcetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído, propionaldehído; y alcoholes de aldehído alifáticos saturados tales como metanol, etanol, propanol o butanol. El

agente de transferencia de cadenas también puede ser un agente de transferencia de cadenas monomérico. Por ejemplo, véase la solicitud de patente internacional WO 2012/057975, el documento US 61/579067 y el documento US 61/664956.

5 Una manera adicional de influir en el índice de fusión incluye la acumulación y el control, en las corrientes de reciclado de etileno, del compuesto. Además, el índice de fusión puede ser influido por la acumulación y el control de impurezas de etileno entrantes, como metano y etano, productos de disociación de peróxidos, como terc-butanol, acetona, etc., y o componentes disolventes usados para diluir los iniciadores. Estas impurezas de etileno, productos de disociación de peróxidos y/o componentes de disolventes de dilución pueden actuar como agentes de transferencia de cadenas.

10 Polímeros

En una realización, un polímero a base de etileno de esta invención tiene una densidad de 0,910 a 0,950, más típicamente de 0,915 a 0,945, e incluso más típicamente de 0,920 a 0,940, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³). En una realización, un polímero a base de etileno de la invención tiene un índice de fusión (I₂) de 0,2 a 5.000 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190°C/2,16 kg, además de 0,5 a 2.000 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190°C/2,16 kg y además de 1 a 1.500 gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190°C/2,16 kg.

En una realización, el polímero a base de etileno se selecciona de etileno ácido acrílico (EAA), etileno ácido metacrílico (EMAA), acetato de vinilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo. También, los comonomeros secundarios opcionales incluyen monóxido de carbono, comonomeros que contienen silano y otros. También pueden formarse terpolímeros, tales como terpolímeros de etileno-AA-MAA. Otros comonomeros secundarios o superiores para ser usados en los polímeros de etileno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados y especialmente alfa-olefinas C₃₋₂₀, monóxido de carbono, acetato de vinilo y acrilatos de alquilo C₂₋₆. Se describen otros comonomeros secundarios o superiores adecuados en Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Polymer Science; Fundamentals of Free-Radical polymerization of Ethylene; Vol. 7, págs. 386-448 (1970) – véase la referencia 1.

25 Aditivos

Pueden añadirse uno o más aditivos a una composición que comprende un polímero inventivo. 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 cordaje de nailon o poliéster, partículas de tamaño nanométrico, arcillas, etcétera; agentes de pegajosidad, extensores oleosos, que incluyen aceites parafínicos o naftelénicos.

Aplicaciones

Puede emplearse una composición inventiva en diversos procedimientos de fabricación de termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, que incluyen revestimientos por extrusión; revestimiento por dispersión; películas; y artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; espumas; alambre y cable, fibras y telas tejidas o no tejidas.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, sea implícito a partir del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son en base a peso, y todos los métodos en ensayo son actuales a la fecha de presentación de esta descripción.

Los términos “comonomero que contiene ácido carboxílico” o “comonomero que comprende un ácido carboxílico”, como se emplean en la presente memoria, se refieren a un compuesto orgánico insaturado que comprende al menos un grupo -COOH.

El término “comonomero de ácido”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a un comonomero que contiene ácido carboxílico.

La temperatura de fusión, a una presión (P), del comonomero que contiene ácido carboxílico, como se emplea en la presente memoria, es la temperatura, a una presión (P), cuando el último cristal del comonomero desaparece tras una despresurización.

La temperatura de cristalización a una presión (P) del comonomero que contiene ácido carboxílico, como se emplea en la presente memoria, es igual a la temperatura de fusión, a una presión (P), discutida anteriormente.

La “temperatura de fusión a presión atmosférica” se refiere a la temperatura de fusión a una presión de 101,3 kPa (1,0 atm).

La "temperatura de ebullición a presión atmosférica" se refiere a la temperatura de ebullición a una presión de 101,3 kPa (1,0 atm).

5 El término "coeficiente de transferencia de cadenas (valor C_s)", como se emplea en la presente memoria, se refiere a la relación entre la "velocidad de transferencia de cadenas" a la "velocidad de propagación de etileno". El término "Cs a 130°C y 138 kPa (1.360 atm)" se refiere al coeficiente de transferencia de cadenas medido a una temperatura de 130°C y a una presión de 138 kPa (1.360 atm). Véanse las referencias 1-6 más adelante.

El término "actividad CTA", como se emplea en la presente memoria, es el producto del coeficiente de transferencia de cadenas (valor de C_s) con la concentración molar.

10 El término "sistema CTA" incluye un único CTA o una mezcla de CTAs añadidos al procedimiento de polimerización, típicamente para controlar el índice de fusión. Un sistema CTA o un CTA incluye un componente capaz de transferir un átomo de hidrógeno a una molécula de polímero creciente que contiene un radical, por lo que el radical se forma sobre la molécula de CTA, lo que puede iniciar entonces el comienzo de una nueva cadena de polímero. El CTA se conoce también como telógeno o telómero.

15 El término "etileno reciclado", como se emplea en la presente memoria, se refiere a las corrientes de alimentación ricas en etileno que son retiradas del polímero, por ejemplo, en los separadores de alta presión y baja presión, y el etileno reciclado comprende etileno, otros componentes y reaccionantes no convertidos en el reactor.

El término "zona de reacción", como se emplea en la presente memoria, se refiere a una zona de reactor donde la reacción de polimerización se inicia o reinicia, por ejemplo, por adición de radicales o componentes que se disocian en radicales.

20 Los términos "actividad del comonomero" o "reactividad del comonomero", como se emplea en la presente memoria, se refieren a las relaciones de reactividad r_1 y r_2 , que describen información de la velocidad de reacción del comonomero frente a la "velocidad de propagación de etileno". Véase la referencia 1 de Ehrlich/Mortimer para definiciones y valores típicos para r_1 y r_2 .

25 Los términos "sistema disolvente" o "sistema codisolvente" se refieren a un compuesto o una mezcla de compuestos para diluir el ácido carboxílico. El sistema disolvente o codisolvente puede ser un monómero(s) que contiene(n) vinilo, puede ser un diluyente de peróxido orgánico, o puede ser un agente de transferencia de cadenas.

El término "compuesto", como se emplea en la presente memoria, se refiere a una molécula orgánica. Un compuesto puede ser un monómero que contiene vinilo, puede ser un diluyente de peróxido orgánico, Y/o puede ser un agente de transferencia de cadenas.

30 El término "composición", como se emplea en la presente memoria, se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

35 El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo o diferente tipo. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero, con el entendimiento de que pueden estar incorporadas cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero), y el término "interpolímero", definido a continuación. Las cantidades traza de impurezas pueden estar incorporadas en y/o dentro de la estructura del polímero.

40 El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por 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 que dos tipos de monómeros diferentes.

El término "polímero a base de etileno" o "polímero de etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado en base al peso del polímero, y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonomero.

45 El término "interpolímero a base de etileno" o "interpolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado en base al peso del interpolímero, y al menos un comonomero.

El término "copolímero a base de etileno" o "copolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado en base al peso del copolímero, y solo un comonomero (por tanto, solo dos tipos de monómeros).

50 El término "terpolímero a base de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado en base al peso del copolímero, y solo dos comonomeros (por tanto, solo tres tipos de monómeros).

Los términos “productos a base de autoclave” o “polímeros a base de autoclave”, como se emplean en la presente memoria, se refieren a polímeros preparados en un sistema reactor que comprende al menos un reactor de autoclave.

5 La frase “procedimiento de polimerización por radicales libres a alta presión”, como se emplea en la presente memoria, se refiere a una polimerización iniciada por radicales libres llevada a cabo a una presión elevada de al menos 100 MPa (1.000 bar).

El término “mezcla comonomero/compuesto comprimida” se refiere a una mezcla comonomero/compuesto a una presión mayor que 50 MPa (500 bar), más preferiblemente mayor que, o igual a, 100 MPa (1.000 bar), más preferiblemente mayor que, o igual a, 150 MPa (1.500 bar).

10 Los términos “que comprende”, “que incluye”, “que tiene” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicionales, ya sean descritos los mismos específicamente o no. A fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término “que comprende” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicionales, ya sean poliméricos o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier recitación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando las que no son esenciales para la operabilidad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o enumerado específicamente.

Métodos de ensayo

20 Densidad: Las muestras para la medida de la densidad se preparan según ASTM D 1928. Se prensan muestras de polímero a 190°C y 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos, y después a 21°C y 207 MPa durante un minuto. Las medidas se hacen antes de una hora después del prensado de las muestras usando ASTM D972, Método B.

Índice de fusión: El índice de fusión, o I_2 , (gramos/10 minutos o dg/min) se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg. I_{10} se mide con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg.

Parte experimental

25 Reactivos

La Tabla 1 enumera los reactivos usados en los estudios a continuación, el proveedor y la pureza de los ácidos carboxílicos, codisolventes y comonomeros secundarios ensayados.

Tabla 1: Reactivos

Producto	Compañía	Pureza
Ácido acrílico	Aldrich	Anhidro, contiene 180-200 ppm de MEHQ como inhibidor, Pureza 99%
Ácido metacrílico	Aldrich	Contiene 250 ppm de MEHQ como inhibidor, Pureza 99%
Butanona-2	Fluka	Pureza $\geq 99,0\%$ (GC)
1-Propanol	Gruessing	Pureza 99%
Acetato de terc-butilo	Aldrich	Pureza $\geq 99,0\%$
Etilenglicol	Fluka	Pureza $\geq 99,5\%$
Acetato de etilo	Sigma-Aldrich	Pureza $\geq 99,5\%$
Metanol	Fisher Scientific	Pureza $\geq 99,99\%$
Terc-butanol	Sigma-Aldrich	Anhidro, Pureza $\geq 99,5\%$
Acrilato de etilo	Fluka	Pureza $\geq 99,0\%$
Acetato de vinilo	Aldrich	Contiene 3-20 ppm de hidroquinona, Pureza $\geq 99,0\%$
Acetona	Merck	p.a.
Isododecano (2,2,4,6,6-pentametilheptano)	Akzo Nobel	No disponible

Estudio de la reducción de la temperatura de fusión / temperatura de cristalización a alta presión

La celda de alta presión para la observación visual del equilibrio de fases líquido/sólido o líquido/líquido, hasta 300 MPa (3.000 bar), se muestra en la Figura 1. La Figura 1 muestra las siguientes partes del equipo: émbolo, pistón móvil; cuerpo de celda; tapa de acero; termopar forrado; tapón; perno; ventana de zafiro; camisa de refrigeración; anillo en O de teflón; tapón de conexión al sistema de presurización; fluido de presurización (heptano); volumen interno con barra agitadora.

Estaban contenidas mezclas de peróxidos/disolventes en una celda de alta presión de la Figura 1, con un volumen interno variable. El cuerpo de celda cilíndrico (170 mm de longitud con un diámetro interno y externo de 22 y 80 mm, respectivamente) estaba sellado cónicamente, con un tapón de acero en cada lado del cuerpo de celda cilíndrico. Los émbolos estaban presionados contra el cuerpo de la celda con seis pernos en cada lado del cuerpo de celda cilíndrico. Ajustado herméticamente en el cilindro interno había un pistón móvil sellado con un anillo en O de teflón, que separaba la mezcla bajo investigación de los heptanos, que actuaban como fluido de presurización. A través de uno de los cilindros capilares, en ángulo recto con el eje cilíndrico, se introdujo un termopar forrado en la disolución de peróxido. La superficie plana del pistón móvil, que se enfrentaba a la ventana de zafiro (de 18 mm de diámetro y 10 mm de espesor) estaba pulida para facilitar la observación del comportamiento de fases, en particular de la aparición y desaparición de cristales. El volumen interno estaba monitorizado por una cámara endoscópica, y las imágenes se mostraban permanentemente en una pantalla. Las imágenes también incluían las lecturas de presión y temperatura reales, para permitir un análisis más detallado del comportamiento de fases. La presión se registró mediante un transductor (DMS 3 kbar, HBM-Messtechnik) en la parte a temperatura ambiente del sistema de heptano. Se usó un criostato, operado con metanol, para termostatar el autoclave. El fluido de refrigeración se hizo pasar a través de un manguito de bronce, que estaba ajustado estrechamente a la pared exterior de la celda de alta presión. La temperatura se midió dentro de $\pm 0,3$ °C, por medio del termopar situado dentro de la mezcla bajo investigación. La mezcla líquida se agitó mediante un imán revestido de teflón, impulsado a través de la pared no magnética del cuerpo de celda de acero inoxidable (RGT 601, German Werkstoff-No. 2.4969, Arbed Saarstahl) por un gran imán rotatorio posicionado bajo el autoclave.

El procedimiento experimental fue como sigue. La ventana de zafiro se fijó sobre el tapón del lado derecho (véase la Figura 1) y este tapón se selló contra el cuerpo de la celda. Desde el lado opuesto del autoclave, se llenó con la disolución de peróxido el volumen interno, seguido de introducir el pistón móvil en el cilindro. Posteriormente, se selló el segundo tapón contra el cuerpo de la celda, se llenó con heptano la unidad de presurización, y se aplicó una presión de aproximadamente 10 MPa (100 bar). El manguito termostador se conectó con el termostato preenfriado, y se llevó el autoclave a la temperatura más baja seleccionada para una serie experimental particular. Después de alcanzar una temperatura constante, se elevó la presión, hasta que se produjo la solidificación. Debido a una nucleación retardada, y como práctica general, la presión asociada con el equilibrio sólido/líquido se determinó en el punto en que desaparece el último cristal tras una despresurización (la presión en este punto se registró como la presión a la temperatura de fusión; o T_m a la presión registrada). Para medir tal punto, se disminuyó la presión en etapas de aproximadamente 5 MPa (50 bar), siendo cada etapa seguida de un equilibrado de la temperatura.

La temperatura de fusión a una presión (P), como se emplea en la presente memoria, es la temperatura a una presión (P) cuando el último cristal del "comonomero que contiene ácido carboxílico" desaparece tras una despresurización. La temperatura de cristalización a una presión (P), como se emplea en la presente memoria, es igual a la temperatura de fusión a una presión (P), discutida anteriormente.

El comportamiento de fases homogéneas pudo verse fácilmente a partir de la penetración doble de la disolución transparente por la luz de iluminación, que se reflejó en la superficie plana pulida del pistón móvil. Como una primera indicación de la cristalización, el volumen interno se volvió ligeramente oscuro. Posteriormente, se pudieron ver cristales, y finalmente, la rotación de la barra agitadora magnética cesó. La cristalización fue indicada adicionalmente por un aumento en la temperatura. Una comparación de las condiciones de cristalización y fusión reveló que tenían que aplicarse presiones en exceso, de hasta 50 MPa (500 bar), a fin de inducir la cristalización. Esta presión extra puede considerarse como algún margen de seguridad con respecto a impedir la solidificación, aunque se necesita tener en cuenta que el grado de infraenfriamiento puede variar con las condiciones específicas del proceso de cristalización. En varios de los primeros experimentos, incluso después de una fusión completa, se encontró que la fase fluida permaneció opaca a baja presión, donde la mezcla fluida, antes de la presurización, había sido totalmente transparente. Esta observación se atribuye a pequeñas cantidades de agua introducida durante la preparación de la muestra. A fin de eliminar las observaciones de fases no transparentes debido a este efecto, el juego entero de datos experimentales descritos más adelante se determinó sobre disoluciones secadas.

La Tabla 2 muestra las principales propiedades físicas y/o químicas de los ácidos carboxílicos, codisolventes y comonomero secundario ensayados. La Figura 2 muestra los datos experimentales, temperatura de fusión de ajuste de AA y mezclas AA/compuesto en función de la presión. En particular, la Figura 2 más adelante muestra los puntos de fusión medidos de ácido acrílico (AA) y del sistema AA:MEK a una relación molar 2:1. Las temperaturas de fusión observadas y los niveles de presión asociados con el AA puro y el sistema "AA:MEK a una relación molar de 2:1" se enumeran en la Tabla 3. La presión examinada en este estudio de "reducción del punto de fusión" se correlaciona con presiones usadas típicamente en un reactor de alta presión, y las ecuaciones "Tm frente a presión" (por ejemplo, véase la Tabla 4) pueden usarse para predecir reducciones de la temperatura de fusión a presiones por encima de

250 MPa (2.500 bar).

Tabla 2: Propiedades físicas de monómeros y codisolventes seleccionados

Componente	Tmp, °C ^a	Tbp, °C ^b	Peso molecular, g/mol	Constante dieléctrica ^c	Momento dipolar, Debye ^d	C _s a 138 MPa (1.360 atm) y 130°C ^e
Acetona	-95	56	58	20,7	2,88	0,0168
Butanona-2 (MEK)	-86	80	72	18,5	2,76	0,06
Metanol	-98	65	32	32,6	1,7	0,0021
Etilenglicol	-16	197	62	37,7	2,41	No disponible
1-Propanol	-126	97	60	20,1	1,679	No disponible
terc-butanol	25-26	82-83	74	10,9	1,67	0,0002
Acetato de etilo (EA)	-83,6	77	88	6	1,78	0,0045
acetato de terc-butilo		97-98	116	5,67	1,919	0,004
Iso-octano		99		1,95	0	0,0064
Isododecano		176-192	170	2	0	No disponible
Ácido acrílico	14	141	72	No disponible	1,46	No disponible
Ácido metacrílico	14-15	161	86	No disponible	1,65	No disponible
Acetato de vinilo	-93	72,7	86	No disponible	1,79	No disponible
Acrilato de etilo	-71	99,4	100	No disponible	No disponible	No disponible

a) Temperatura del punto de fusión a presión atmosférica (CRC Handbook of Data on Organic Compounds - véase la referencia 10 más adelante). b) Temperatura del punto de ebullición a presión atmosférica (CRC Handbook of Data on Organic Compounds - véase la referencia 10 más adelante). c) constante dieléctrica (CRC Handbook of Chemistry and Physics - véanse las referencias 11 y 12 más adelante). d) Momento dipolar (CRC Handbook of Chemistry and Physics - véanse las referencias 11 y 12 más adelante). e) valores de C_s a 138 MPa (1.360 atm) y 130°C (referencias de Mortimer - véanse las referencias 1-6 más adelante).

5

Tabla 3: Temperatura de fusión en función de la presión para Ácido acrílico y mezclas ácido acrílico/MEK

Sistema	AA	relación molar AA:MEK=2:1
Punto de fusión, T(°C)	Presión, MPa (bar)	Presión, MPa (bar)
13,0*	0,1 (1)*	
25,0	70 (700)	
49,6	189 (1.890)	
52,4	199,3 (1.993)	
54,6	226,5 (2.265)	
54,5	228 (2.280)	
44,7	166,2 (1.662)	
-9,3		5 (50)
-4,7		29 (290)
-0,5		53 (530)

Sistema	AA	relación molar AA:MEK=2:1
4,8		83 (830)
9,2		110 (1.100)
13,7		140 (1.400)
18,6		175 (1.750)
23,3		210 (2.100)
27,8		245 (2.450)

*CRC Handbook of Data on Organic Compounds - véase la referencia 10 mas adelante.

Usando un polinomio de segundo orden, se ajustó una línea a través de los puntos de datos. Los valores de R cuadrado sugieren un ajuste muy bueno. Se han establecido ajustes lineales similares para otros sistemas investigados, véase la Tabla 4 más adelante.

- 5 La Tabla 4 muestra los factores de ecuaciones derivados cuando se aplica un polinomio de segundo orden al punto de fusión medido (de mezcla o de comonomero, como se indica en la Tabla 4), en función del nivel de presión. Para cada mezcla ácido carboxílico/codisolvente, y para cada relación molar, se derivó una ecuación independiente, en función de la presión. También se derivó una ecuación independiente para cada comonomero puro en función de la presión. A una presión dada, la reducción del punto de fusión ($\Delta T_m = T_{m_{mezcla}} - T_{m_{comonomero}}$), obtenido usando un codisolvente (compuesto) a cierta relación molar, puede calcularse restando el punto de fusión del ácido carboxílico del punto de fusión de la mezcla ácido carboxílico/codisolvente. La ecuación derivada puede usarse para calcular los puntos de fusión necesitados. Como se discutió anteriormente, la temperatura de cristalización a una presión (P) es igual a la temperatura de fusión a una presión (P).

Tabla 4: Modelación de la temperatura de fusión en función de la presión a partir de datos medidos

Ecuación: $T_m = F(\text{presión})$		$T_m (\text{°C})^A : a * (p(\text{bar}))^2 + b * p (\text{bar}) + c$		
Comonomero	relación molar comonomero: compuesto (codisolvente)	a	b	c
Ácido acrílico (AA)				
AA	puro	-7,92E-07	0,0208	12,3
Compuesto	AA/compuesto			
Acetona	2:1	-1,49E-06	0,0192	-9,44
MEK	2:1	-1,53E-06	0,0192	-10,2
Metanol	2:1	-1,86E-06	0,0198	-6,51
Acetato de terc-butilo	2:1	-1,32E-06	0,0187	-10,4
1-propanol	2:1	-1,36E-06	0,0185	-6,01
Acetato de vinilo	2:1	-1,68E-06	0,0204	-7,11
Acrilato de etilo	2:1	-1,08E-06	0,0186	-8,61
Acetato de etilo	2:1	-1,65E-06	0,0197	-10,0
Etilenglicol ^B	4:1	-8,09E-07	0,0188	5,12
terc-butanol	4:1	-1,47E-06	0,0197	1,88
Isododecano	4:1	-1,56E-06	0,0217	7,21

Ecuación: $T_m = F(\text{presión})$		$T_m (\text{°C})^A : a * (p(\text{bar}))^2 + b * p (\text{bar}) + c$		
Comonomero	relación molar comonomero: compuesto (codisolvente)	a	b	c
Acetato de etilo	4:1	-1,68E-06	0,0205	-0,55
Acetato de etilo	0,6:1	-1,25E-06	0,0166	-37,9
Acetato de etilo	0,2:1		0,012	-64,1
Ácido metacrílico (MAA)				
MAA	puro	2,90E-06	0,0328	14,4
Compuesto	MAA/compuesto			
Acetato de etilo	2:1	-2,32E-06	0,0248	-12,7

A) La ecuación respectiva para T_m , mostrada en la Tabla 4, se usa para calcular la T_m (a la presión especificada) del comonomero; o la T_m (a la presión especificada) en la mezcla comonomero/compuesto.

B) Alcohol bifuncional.

- 5 Como se discutió anteriormente, las ecuaciones respectivas en la Tabla 4 se derivaron de los datos respectivos en la Tabla 3, y derivaron de datos respectivos similares para otros sistemas investigados. Para otros tipos de comonomeros, no enumerados en la Tabla 4, también pueden derivarse ecuaciones respectivas realizando “estudios de reducción de la temperatura de fusión / temperatura de cristalización a alta presión” similares, discutidos anteriormente, y tratando cada juego de datos generado usando un ajuste polinómico de segundo orden.
- 10 La Tabla 5 enumera la temperatura y reducción de la temperatura de fusión de sistemas “AA/compuesto” a presiones variantes. Los datos en la Tabla 5 muestran que las reducciones de fusión más grandes de AA (ácido acrílico) son proporcionadas por acetatos y disolventes cetónicos. La reducción de fusión más baja se midió para el isododecano. Dado que el isododecano es un disolvente no polar, no puede interferir con la unión del hidrógeno, conduciendo a la formación de anhídridos entre dos moléculas de ácido carboxílico (formación de dímeros, véase la referencia 9 más adelante). Se descubrió, sorprendentemente, que los alcoholes redujeron la temperatura de fusión en un grado más bajo, en comparación con los acetatos y disolventes cetónicos, aunque un alcohol podría interferir potencialmente de manera más efectiva con la unión de hidrógeno entre los grupos ácido carboxílico en dos o más moléculas de comonomero. El impacto sobre la reducción de la temperatura de fusión del etilenglicol es más bien mínimo. La bifuncionalidad de este glicol reduce la temperatura de fusión en un grado más bajo.
- 20 Sorprendentemente, sin embargo, se descubrió que los comonomeros polares secundarios, como acetato de vinilo, etc., redujeron de manera efectiva la temperatura de fusión del monómero que contiene ácido carboxílico. Estos hallazgos permitirán mejorar los procedimientos de polimerización de etileno con comonomero(s) que contienen ácido carboxílico, mediante el uso de compuestos seleccionados (por ejemplo, codisolventes y/o otros comonomeros polares), para evitar la cristalización indeseable del (de los) comonomero(s) que contienen ácido carboxílico, en las líneas de alimentación y en los dispositivos de compresión (por ejemplo, bombas y compresores) del sistema de
- 25 polimerización.

Tabla 5: Temperatura de fusión del comonomero; temperatura de fusión de la mezcla comonomero/compuesto; y reducción del punto de fusión

comonomero	relación comonomero: compuesto molar	Tm a 0,1 MPa (1 bar)	Tm a 150 MPa (1.500 bar)	Tm a 250 MPa (2.500 bar)	Reducción de Tm = ΔTm (MPa)			Tmmezcla -
					ΔTm a 0,1 MPa (1 bar)	ΔTm a 150 MPa (1.500 bar)	ΔTm a 250 MPa (2.500 bar)	
Ácido acrílico (AA)								
AA	puro	12,3*	41,7*	59,4*	0,0	0,0	0,0	0,0
Compuesto								
Acetona	2:1	-9,4**	16,0**	29,2**	-21,7***	-25,7***	-30,1***	
MEK	2:1	-10,2**	15,2**	28,2**	-22,5***	-26,6***	-31,1***	
Metanol	2:1	-6,5**	19,0**	31,4**	-18,8***	-22,7**	-28,0***	
Acetato de terc-butilo	2:1	-10,4**	14,5**	27,7**	-22,7***	-27,2**	-31,6***	
1-Propanol	2:1	-6,0**	18,7**	31,7**	-18,3***	-23,0**	-27,6***	
Acetato de vinilo ^A	2:1	-7,1**	19,7**	33,4**	-19,4***	-22,0***	-26,0***	
Acrilato de etilo ^A	2:1	-8,6**	16,9**	31,1**	-20,9***	-24,9**	-28,2***	
Acetato de etilo	2:1	-10,0**	15,8**	28,9**	-22,3***	-25,9***	-30,4***	
Acetato de etilo	0,6:1	-37,4**	-15,3**	-3,7**	-49,7***	-57***	-63,1***	
Acetato de etilo	0,2:1	-64,1**	-46,1**	-34,1**	-76,4***	-87,8***	-93,5***	
Etilenglicol ^B	4:1	5,1**	31,5**	47,1**	-7,2***	-10,2***	-12,3***	
terc-butanol	4:1	1,9**	28,1**	41,9**	-10,4***	-13,6***	-17,4***	
Isododecano	4:1	7,2**	36,3**	51,7**	-5,1***	-5,5***	-7,6***	
Acetato de etilo	4:1	-0,5**	26,4**	40,2**	-12,9***	-15,3***	-19,2***	
Ácido metacrílico (MAA)								
MAA	puro	14,4*	57,1*	78,3*	0,0	0,0	0,0	0,0
MAA/compuesto								
Acetato de etilo	2:1	-12,7**	19,3**	34,8**	-27,1***	-37,8***	-43,5***	

A) El compuesto fue un monómero. B) Alcohol bifuncional

* La Tm del comonomero, a la presión especificada, determinada usando la ecuación respectiva en la Tabla 4.

** La Tm de la mezcla comonomero/compuesto, determinada usando la ecuación respectiva en la Tabla 4.

*** ΔTm = Tm (mezcla comonomero/compuesto, a la presión especificada) - Tm (comonomero, a la presión especificada)

La Figura 3 representa la reducción de la temperatura de fusión ($\Delta T_m = T_{m_{mezcla}} - T_{m_{comonómero}}$) en función de la constante dieléctrica, usando ácido acrílico/disolvente a una relación molar de ácido acrílico a disolvente = 4:1. Como se ve a partir de la Figura 3, no hay correlación obvia entre la reducción de la temperatura de fusión y la constante dieléctrica del disolvente, aplicada a una relación molar de AA: disolvente = 4:1. El disolvente (isododecano) con la constante dieléctrica más baja dio la reducción más baja en temperatura de fusión, mientras que etilenglicol (alcohol bifuncional), con la constante dieléctrica más alta, dio la segunda reducción más baja. Además, el acetato de etilo, con una constante dieléctrica de 6, rindió mejor que el terc-butanol, con una constante dieléctrica de 10,9.

La Figura 4 representa la reducción de la temperatura de fusión ($\Delta T_m = T_{m_{mezcla}} - T_{m_{comonómero}}$) en función del momento dipolar, usando ácido acrílico/disolvente a una relación molar de ácido acrílico a disolvente = 2:1. Nota, los datos del sistema AA/etilenglicol, medido a una relación molar de 4:1, se han añadido a este juego de datos, dado que el etilenglicol es un alcohol bifuncional. Como se ve a partir de la Figura 4, no hay correlación entre la reducción de la temperatura de fusión del ácido acrílico y el momento dipolar del disolvente, aplicado a una relación molar de AA:disolvente = 2:1. El punto de datos adicional del sistema AA/etilenglicol, medido a datos molares 4:1, no proporciona percepción adicional. A pesar de su ampliamente variante momento dipolar, los acetatos y cetonas ensayados proporcionan la reducción más grande en la temperatura de fusión. El alcohol ensayado, propanol-1, y el acetato de vinilo mostraron menos reducción (delta más pequeña) en la temperatura de fusión (= punto de fusión). Se especula que los alcoholes forman enlaces más fuertes con el ácido carboxílico, por lo que la temperatura de fusión se reduce menos, en comparación con compuestos que forman una interacción de enlace más débil con el ácido carboxílico.

La Figura 5 muestra la temperatura del punto de fusión de mezclas ácido acrílico/compuesto, en las composiciones indicadas, a 250 MPa (2.500 bar). Con la ayuda de los datos del "AA puro" y AA/Acetato de etilo, medidos a composiciones variantes, fue posible ajustar una línea a través de los puntos de datos. Se consiguió un buen ajuste en el intervalo de fracciones molares de compuesto de 0 a 0,83, sugiriendo que es de esperar un mínimo eutéctico en la fracción molar por encima de 0,83. Los datos de temperatura de punto de fusión atmosférico para acetato de etilo puro y para la mezcla AA/Acetato de etilo con una relación molar de 0,2:1 de respectivamente -83,6 y -64,1°C sugieren que el mínimo eutéctico está cerca del punto de fusión del compuesto puro. Los otros compuestos investigados, excepto etilenglicol y terc-butanol, tienen puntos de fusión atmosféricos similares, o incluso más bajos. Combinar el punto de fusión del compuesto puro con medidas de AA/compuesto, y la tendencia observada para el sistema AA/acetato de etilo, sugiere que, también con este sistema, el mínimo eutéctico estará posicionado cerca del punto de fusión del compuesto puro. Para compuestos con un punto de fusión atmosférico más cerca o por encima de la fusión del comonómero de ácido carboxílico implicado, el mínimo eutéctico se moverá respectivamente hacia una fracción molar igual, o mayor que, 0,5, o igual, o menor que, 0,5. En la Figura 5 los puntos de datos para el sistema AA/terc-butanol muestran, a 250 MPa (2.500 bar), una reducción del punto de fusión similar, en comparación con otros sistemas AA/compuesto; sin embargo el terc-butanol no es un compuesto preferido, debido a la posición esperada del mínimo eutéctico a una fracción molar de compuesto por debajo de 0,5. Además, el alto punto de fusión del compuesto puro (terc-butanol), en el intervalo de presiones aplicado, no permite usarlo de manera efectiva en un sistema de bomba e inyección de alta presión, como disolvente de limpieza, inicio y/o transición.

Consideraciones sobre la actividad de transferencia de cadenas:

La Tabla 6 muestra el codisolvente (compuesto) necesitado para mantener la relación molar, AA: disolvente, en 2:1, a niveles de AA variantes. Los niveles de AA variantes reflejan las condiciones de alimentación para interpolímeros preparados a niveles de ácido variantes. El peso molecular del codisolvente (compuesto) tiene una influencia adicional sobre el porcentaje en peso de codisolvente necesitado. El tipo de agente de transferencia de cadenas tiene un fuerte impacto sobre la actividad de transferencia de cadenas y la capacidad de índice de fusión del sistema de polimerización final.

Tabla 6: % en peso de codisolvente a nivel variante de AA para mantener la relación molar AA: disolvente en 2:1

CS a 138 MPa (1.360 atm) y 130°C	Componente	% en peso de codisolvente a conc. de AA en % en peso variantes y una relación molar de 2:1 (AA: codisolvente)			Actividad CTA relativa
		4	2	1	
	Ácido acrílico, % en peso	4	2	1	
0,0168	Acetona	1,61	0,81	0,40	28,0%
0,06	Butanona-2	2,00	1,00	0,50	100,0%
0,0045	Acetato de etilo (EA)	2,44	1,22	0,61	7,5%
0,004	Acetato de terc-butilo	3,22	1,61	0,81	6,7%

Las variaciones en el nivel de codisolvente (compuesto), ejemplo, un codisolvente polar, así como las variaciones en la actividad de transferencia de cadenas, hacen a la producción combinada de interpolímeros a base de etileno/"comonomero que contiene ácido carboxílico", con diverso índice de fusión (MI) y niveles de ácido, muy difícil, o imposible. Además, las variaciones en el nivel de codisolvente harán imposible optimizar el impacto del codisolvente sobre los equilibrios de fases en el (los) compresor(es) y en el sistema reactor (véanse las referencias 8 y 9). Los equilibrios de fases en estos sistemas se beneficiarán de un nivel constante y significativo de codisolvente en el procedimiento. Estas condiciones se cumplen en la invención, mediante la aplicación de un sistema codisolvente polar mixto. Aplicando dos o más codisolventes polares con actividades de transferencia de cadenas variantes, puede mantenerse un nivel significativo de codisolvente polar, independientemente del nivel de monómero de ácido, o el índice de fusión del producto a ser producido. El nivel significativo de codisolvente polar asegurará un impacto positivo sobre la temperatura de fusión de "AA/codisolvente", la presión del punto de nube del reactor, y la homogeneidad de fases en los sistemas de compresión de alta presión.

Un ejemplo de un sistema codisolvente mixto se muestra en la Tabla 7 a continuación. A pesar de la fuerte variación en el nivel de MEK, de 0,5 a 3% en volumen, la misma variación en actividad de transferencia de cadenas puede ser suministrada por un sistema MEK/acetato de etilo mixto, mientras se mantiene el nivel global de codisolvente polar en 5% en volumen, y por tanto, manteniendo un nivel positivo de codisolvente polar en equilibrios de fases críticos, en una polimerización a alta presión de etileno con uno o más comonomeros que contienen ácido carboxílico.

Tabla 7: Control del nivel de codisolvente polar mediante la selección de un sistema codisolvente mixto

Actividad de transferencia de cadenas requerida para controlar el índice de fusión (véase la Tabla 2 para valores de C _s)				
Sistema CTA de MEK simple, % en volumen, en base al volumen total de componentes en la alimentación del reactor	0,5	1	2	3
Sistema CTA MEK/acetato de etilo mixto				
MEK, % en volumen	0,14	0,68	1,76	2,86
Acetato de etilo (EA), % en volumen	4,87	4,33	3,24	2,14

La Figura 6 representa un diagrama de flujo para la polimerización de un copolímero (polímero a base de etileno) que contiene un reactor de autoclave de dos zonas. Como se ve en la Figura 6, se comprime etileno fresco junto con la salida del compresor de refuerzo, por el compresor primario, hasta la presión de succión del compresor secundario. La alimentación del compresor secundario consiste en corrientes de alimentación ricas en etileno, que vienen del reciclado a alta presión y la salida del compresor primario. Pueden alimentarse monómeros adicionales, que incluyen monómero(s) que contiene(n) ácido carboxílico, en el lado de la entrada del compresor secundario, o además corriente abajo del compresor secundario. En la Figura 6, la corriente de descarga del compresor secundario es dividida en dos corrientes de alimentación. Estas corrientes de alimentación pasan por refrigeradores, y podrían recibir, según la presente invención, una alimentación a alta presión de ácido carboxílico, mezclado con un codisolvente y/o comonomeros secundarios (o compuestos). Estas corrientes de alimentación se alimentan a la zona superior del reactor de autoclave y la zona inferior del reactor de autoclave, respectivamente. Después de la bajada de presión por la LDV (válvula de bajada de presión), se recibe la corriente de salida del reactor, y se separa, en el separador de alta presión (HPS). La cabeza gaseosa se enfría, y se limpia de polímero arrastrado y/o ceras disueltas en el reciclado a alta presión. La corriente de cola líquida del HPS se despresuriza adicionalmente en el separador de baja presión (LPS). El polímero, con monómeros residuales, CTA y/o disolventes, se transfiere a la sección de acabado del producto.

La cabeza gaseosa del LPS se enfría en el LPR (Reciclado de Baja Presión), y se comprime y enfría en el compresor de refuerzo. Dependiendo de la presión aplicada, la temperatura aplicada y los puntos de ebullición de las materias primas, diversos componentes, como CTA(s), codisolvente(s), comonomero(s) y otros compuestos, pueden condensarse y separarse, y retirarse en las diversas etapas de compresión y enfriamiento. El flujo gaseoso restante del compresor de refuerzo se alimenta al compresor primario. El diagrama de flujo de polimerización mostrado en la Figura 6 puede usarse para polimerizar etileno con uno o más comonomeros que contienen ácido carboxílico, y opcionalmente, otros comonomeros, sin la cristalización indeseable del (de los) comonomero(s) que contiene(n) ácido carboxílico en las alimentaciones, el equipo de compresión y/o el equipo de bombeo contenidos en el procedimiento de polimerización. Además, este esquema de flujo de polimerización permite la condensación y reutilización de codisolventes.

Referencias

Ehrlich y Mortimer:

- 5 1. P. Ehrlich, G.A. Mortimer; Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene; Adv. Polymer Sci., 1970, Vol 7, 386-448.

Mortimer: Cs values of CTA agents

2. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; vol 4, p 881-900 (1966)
- 10 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, p1513-1523 (1970).
4. G. Mortimer; G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Part V. The effect of temperature; vol 8, p1535-1542 (1970).
5. G. Mortimer; G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Part VI. The effect of pressure; vol 8, p1543-1548 (1970).
- 15 6. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depleteable transfer agents; vol 10, p 163-168 (1972).

Datos de separación de fases de etileno/EAA (punto de nube) de bibliografía externa

7. 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.
- 20 8. S-H Lee, M.A. LoStracco, B.M. Hasch y M. McHugh, "Solubility of Poly(ethylene-co-acrylic acid) in Low molecular weight hydrocarbons and dimethylether. Effect of copolymer concentration, solvent quality and copolymer molecular weight", J. Phys. Chem., 1994, 98, 4055-4060.

Formación de dímeros de AA

- 25 9. Octocka, E, P.; Kwei, T.K., Macromolecules, 1968, 1, 244.

Los datos de punto de fusión para los compuestos puros son: AA (13 °C) y MAA (16 °C)

10. CRC Handbook of Data on Organic Compounds" Volume I (A-O), Robert C. Weast, Melvin J. Astle (eds.); CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida (U.S.A.) ISBN 0-8493-0401-6.

Momentos dipolares y constantes dieléctricas:

- 30 11. "CRC Handbook of Chemistry and Physics"; 92nd edition, 2011.
12. "CRC Handbook of Chemistry and Physics"; 49th edition, 1968.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inyectar una “mezcla comonomero/compuesto” comprimida, que comprende un “comonomero que comprende un ácido carboxílico”, y al menos un compuesto, en al menos un reactor;
- 5 comprendiendo dicho método añadir el al menos un compuesto al comonomero para formar la “mezcla comonomero/compuesto”, antes de comprimir e inyectar la mezcla en el reactor; y
- en donde la temperatura de cristalización, a una presión P, de la “mezcla comonomero/compuesto” es al menos 5°C más baja que la temperatura de cristalización, a una presión P, del comonomero, sin la presencia del al menos un compuesto; y
- en donde la presión P es mayor que 50 MPa (500 bar); y
- 10 en donde la relación molar del al menos un compuesto al comonomero en la mezcla es de 1/10 a 1/1; y
- en donde la mezcla comonomero/compuesto comprende más que, o igual a, 30 por ciento en peso del comonomero, en base al peso de la mezcla comonomero/compuesto;
- en donde la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del al menos un compuesto es menor que la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del comonomero;
- 15 en donde el “comonomero que comprende un ácido carboxílico” es un compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un grupo -COOH; y
- en donde el al menos un compuesto es un monómero que contiene vinilo, un diluyente de peróxido orgánico y/o un agente de transferencia de cadenas.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, en donde el al menos un compuesto tiene una temperatura de ebullición, a presión atmosférica, mayor que, o igual a, 70°C.
3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la mezcla comonomero/compuesto comprende menos que 2 por ciento en peso de etileno, en base al peso de la mezcla.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un compuesto es un agente de transferencia de cadenas.
- 25 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un compuesto tiene un coeficiente de actividad de transferencia de cadenas (C_S a 130°C y 138 MPa (1.360 atm) de 0,0025 a 0,5.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se añaden al menos dos compuestos al comonomero, y en donde un compuesto tiene un valor de C_S más alto que el otro compuesto.
- 30 7. El método de la reivindicación 6, en donde la relación del “valor de C_S del compuesto con el valor de C_S más alto” al “valor de C_S del otro compuesto” es mayor que, o igual a, 2.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el al menos un compuesto comprende al menos un grupo químico seleccionado de los siguientes: un alcohol, una cetona, un aldehído, un éster, un ácido carboxílico, un grupo vinilo, o una combinación de los mismos.
- 35 9. Un método para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho método polimerizar un comonomero, que comprende un ácido carboxílico, en presencia de etileno y al menos un iniciador de radicales libres; y
- en donde se añade al menos un compuesto al comonomero para formar una “mezcla comonomero/compuesto”; y después se comprime la mezcla, y se inyecta en al menos un reactor; y
- 40 en donde la temperatura de cristalización, a una presión P, de la “mezcla comonomero/compuesto” es al menos 5°C más baja que la temperatura de cristalización, a una presión P, del comonomero, sin la presencia del al menos un compuesto; y
- en donde la presión P es mayor que 50 MPa (500 bar); y
- en donde la relación molar del al menos un compuesto al comonomero en la mezcla es de 1/10 a 1/1; y
- en donde la mezcla comonomero/compuesto comprende más que, o igual a, 30 por ciento en peso del comonomero, en base al peso de la mezcla comonomero/compuesto;
- 45 en donde la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del al menos un compuesto es menor que la temperatura de fusión, a presión atmosférica, del comonomero;

en donde el "comonómero que comprende un ácido carboxílico" es un compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un grupo -COOH; y

en donde el al menos un compuesto es un monómero que contiene vinilo, un diluyente de peróxido orgánico y/o un agente de transferencia de cadenas.

- 5 10. El método de la reivindicación 9, en donde al menos algo de etileno no reaccionado y/o algo de comonómero no reaccionado es/son reciclado(s) a una entrada del reactor.
11. El método de la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en donde al menos algo del compuesto se condensa y se recicla a una o más corriente(s) de alimentación de comonómero.
- 10 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde el nivel del al menos un compuesto en una alimentación del reactor es mantenido de 1 a 10 por ciento molar, en base a los moles totales de componentes en la alimentación.
13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en donde el al menos un compuesto es un agente de transferencia de cadenas.
- 15 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 9-13, en donde el al menos un compuesto comprende al menos un grupo químico seleccionado de los siguientes: un alcohol, una cetona, un aldehído, un éster, un ácido carboxílico, un grupo vinilo, o una combinación de los mismos.

FIG. 1
autoclave

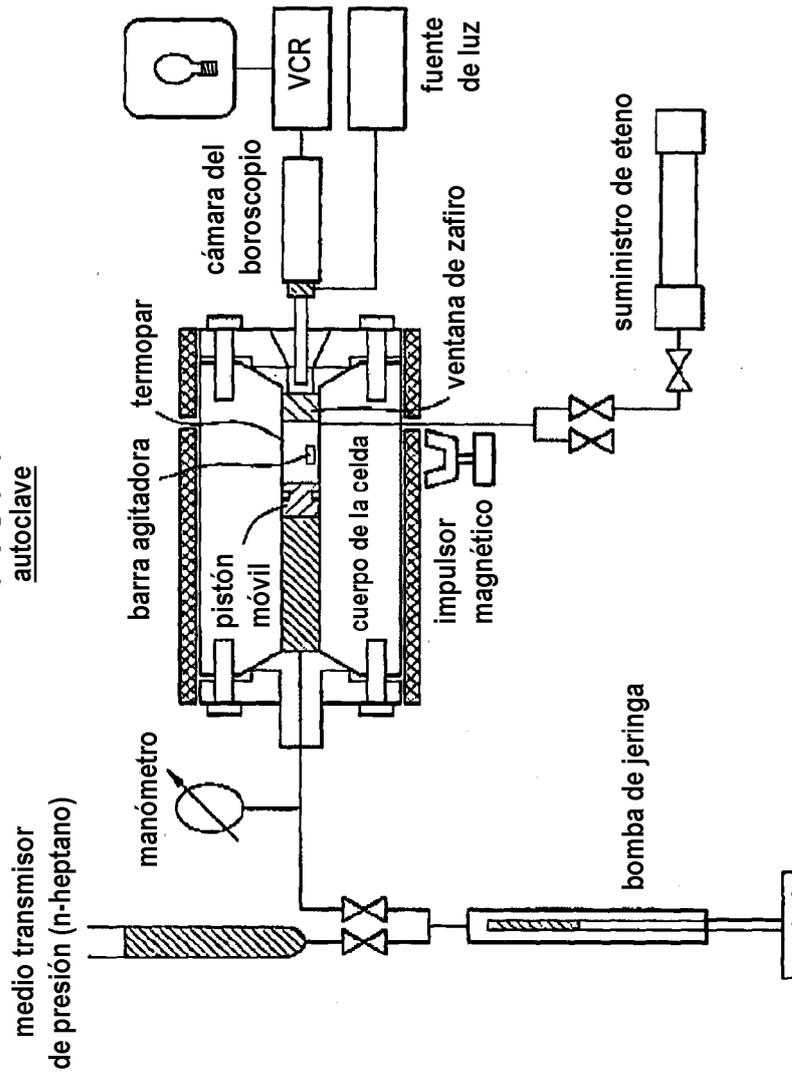


FIG. 2

Punto de fusión de la mezcla ácido acrílico/componente
y AA en función de la presión

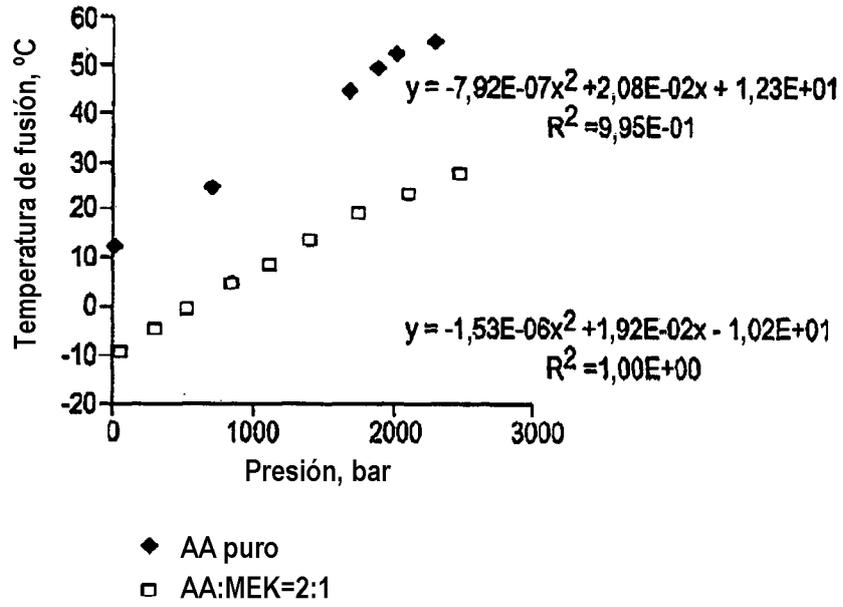


FIG. 3

Reducción del punto de fusión usando ácido acrílico:codisolvente a una relación molar = 4:1 y una presión de 250 MPa (2.500 bar) en función de la constante dieléctrica

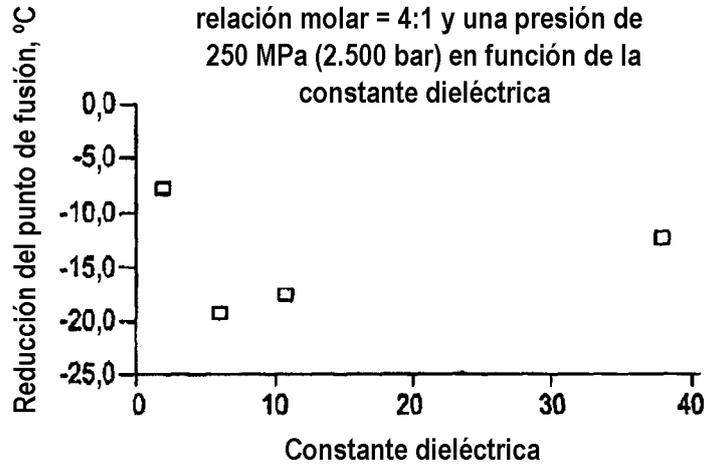


FIG. 4

Reducción del punto de fusión usando ácido acrílico:codisolvente a una relación molar = 2:1 y una presión de 250 MPa (2.500 bar) en función del momento dipolar

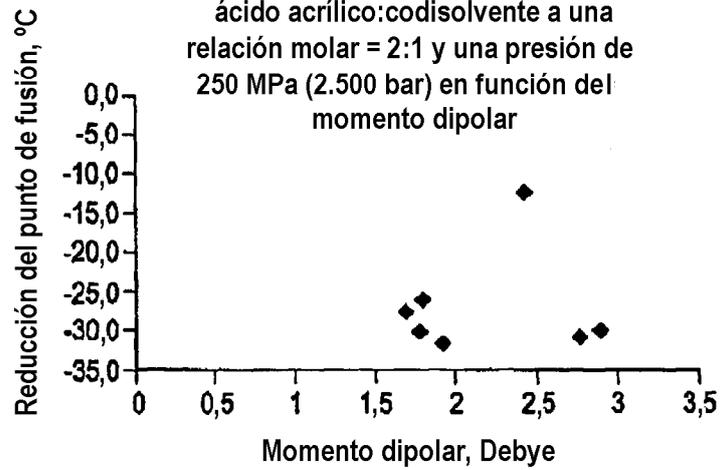
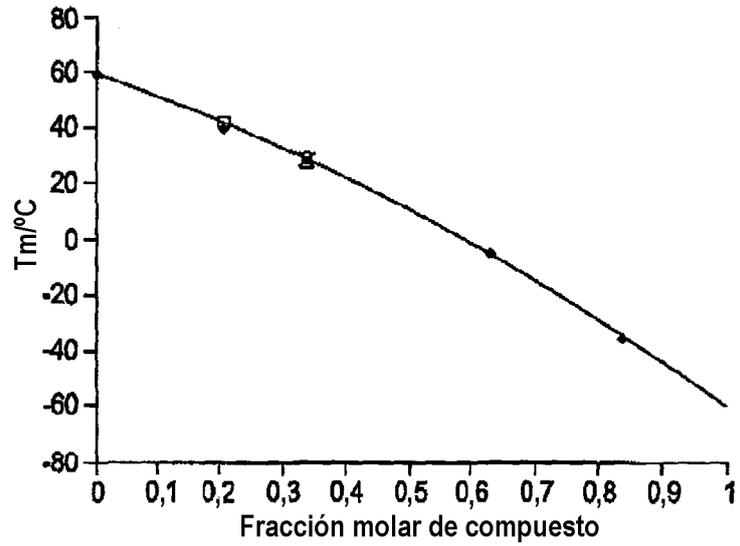


FIG. 5

Punto de fusión de sistemas AA/Compuesto con
composición variante a 250 MPa (2.500 bar)



- sistema AA:EA
- ◊ sistema AA:acetona
- △ sistema AA:MEK
- × sistema AA:1-propanol
- ◻ sistema AA:terc-butanol

FIG. 6

