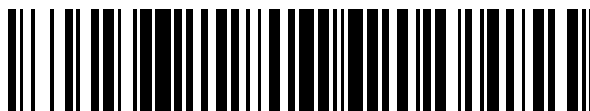


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 772**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08F 2/01** (2006.01)

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2014 PCT/US2014/072214**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15100351**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2014 E 14827682 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3087112**

54 Título: **Procedimientos para mejorar la estabilidad del reactor para la preparación de polímeros basados en etileno utilizando polienos asimétricos**

30 Prioridad:

**26.12.2013 US 201361920928 P**

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

**25.06.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EDDY, CHRISTOPHER R.;  
OSBY, JOHN O.;  
EWART, SEAN W.;  
MUNJAL, SARAT;  
HINRICHS, STEFAN y  
BERBEE, OTTO J.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 717 772 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

Procedimientos para mejorar la estabilidad del reactor para la preparación de polímeros basados en etileno utilizando polienos asimétricos

## Referencia a las solicitudes relacionadas

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. n°. 61/920928, presentada el 26 de diciembre de 2013, e incorporada en la presente memoria como referencia.

## Antecedentes

10 El polietileno de baja densidad convencional (LDPE) tiene una buena capacidad de procesamiento, sin embargo, cuando se utiliza en aplicaciones de películas y/o revestimientos por extrusión, aún se desea una mayor resistencia en masa fundida. Se ha descubierto que dichos polímeros se pueden producir usando polienos asimétricos. Sin embargo, existe una necesidad de producir dichos polímeros bajo condiciones de polimerización con formación de incrustaciones en el reactor minimizada y buena estabilidad del reactor.

15 Los procedimientos de polimerización para los polímeros de LDPE utilizando diversos agentes de ramificación, y otros métodos, se describen en los siguientes documentos de patente: el documento de patente de EE. UU. publicado n°. 2008/0242809, los documentos de patente internacionales publicados n°. WO 2007/110127, WO 97/45465, WO 2012/057975, WO 2012/084787, WO2013/059042, WO2013/078018, WO2013/078224, y la solicitud de patente internacional n°. PCT/US13/029881 (ahora WO 2014/003837).

20 Es bien sabido en la industria que, bajo presiones y temperaturas suficientemente altas o en presencia de una fuente de ignición, el etileno se puede descomponer en carbono, metano e hidrógeno. El siguiente mecanismo es descrito por Zimmermann et al. en "*Explosive decomposition of compressed ethylene*", *Chemie Ingenieur Technik* (1994), 66 (10), 1386-1389:  $C_2H_4 \rightarrow (1+z) C + (1-z) CH_4 + 2z H_2$ , en la que z está en el intervalo de 0 a 1, y depende de la presión y la temperatura. Esta descomposición da lugar a una reacción de embalamiento térmico, que produce muy altas temperaturas y presiones, lo que podría producir daños al equipo. Para evitar daños en el equipo durante una descomposición, en la práctica, el contenido del reactor se libera rápidamente a la atmósfera a través de válvulas de  
25 venteo de emergencia, y el posible tratamiento por ciclones de venteo y/o antorchas. Por lo tanto, las descomposiciones de etileno se consideran situaciones altamente no deseadas. La descomposición de etileno ha sido ampliamente estudiada por Luft y otros en los siguientes trabajos publicados: "*Safety engineering studies on the explosive decomposition of compressed ethylene*", *Chemie Ingenieur Technik* (1995), 67 (7), 862-864, "*Thermal decomposition of ethylene-comonomer mixtures under high pressure*" *AIChE Journal* (1999), 45 (10), 2214-2222, y  
30 "*Effect of reactor contamination on highly compressed ethylene*" *Chemie Ingenieur Technik* (2000), 72(12), 1538-1541. Zhang et al., también han descrito los fenómenos en "*Runaway phenomena in low-density polyethylene autoclave reactors*" *AIChE Journal* (1996), 42 (10), 2911-2925.

35 Cada nuevo compuesto introducido en la tecnología de fabricación de polietileno de baja densidad, y que puede proporcionar radicales adicionales (además de los de peróxidos), y por lo tanto proporcionar la temperatura necesaria para la reacción de embalamiento térmico anteriormente mencionada, tiene que ser sometido a ensayo para determinar su sensibilidad a la descomposición. Debe tenerse en cuenta, la propensión de cada compuesto a desplazar el nivel de línea de base de los radicales en el procedimiento. En algunos casos, un compuesto dado puede generar radicales, independientemente de otros materiales inyectados en el reactor. En otros casos, una interacción entre dos compuestos puede generar radicales adicionales.

40 La interacción de aldehídos y monómeros de vinilo, en particular metacrilato de metilo, para generar radicales ha sido descrita por Ouchi et al., en "*Vinyl Polymerization. 393. Radical Polymerization of Vinyl Monomer Initiated by Aliphatic Aldehyde*" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 748-752 (1980). Otros compuestos, tal como las cetonas, por ejemplo, la ciclohexanona, se comportan de manera similar como ha sido descrito por Liu et al., en "*Computational Study of Cyclohexanone— Monomer Co-initiation Mechanism in Thermal Homo-polymerization of Methyl Acrylate and Methyl Methacrylate*", *J. Phys. Chem. A*, 116, 5337-5348 (2012).

45 La formación de incrustaciones es una consideración importante, en el uso de reactores tubulares para la producción de polietileno de baja densidad a alta presión. La formación de incrustaciones puede afectar la capacidad para el calentamiento de etileno, antes de iniciar la reacción, o la capacidad de impacto para la eliminación de calor. El oxígeno (O<sub>2</sub>) es un iniciador conocido en el procedimiento de polietileno de baja densidad a alta presión. Los comonómeros basados en metacrilato o acrilato, tales como acrilato de etilo, ácido metacrílico, o ácido acrílico, a menudo se estabilizan con inhibidores que requieren oxígeno (O<sub>2</sub>) para que funcionen correctamente. Para los procedimientos de polietileno de baja densidad a alta presión que utilizan comonómeros basados en metacrilato o acrilato, debe gestionarse la estabilidad de los comonómeros para garantizar que la polimerización no se inicie prematuramente, antes de que sean inyectados en, o que lleguen a, una zona de reactor. Para una polimerización tubular, es una práctica  
50 común que la alimentación de etileno, o una parte de la alimentación total de etileno, en el reactor, se caliente antes de la inyección y/o la activación del iniciador en la primera zona de reacción. Otro elemento preocupante es el compresor secundario, en el que los reactantes se comprimen hasta la presión de entrada del sistema de reactor. Normalmente, la presión de entrada para sistemas de reactor de polietileno de alta presión varía de 1.000 a 5.000 bar.

Los compresores secundarios están provistos normalmente de émbolos de movimiento alternativo en la configuración de compresión de una sola o múltiples etapas. En cada etapa de compresión adiabática, el etileno se calienta, y necesita ser enfriado, antes de la siguiente y/o última etapa de compresión. Este efecto térmico podría dar lugar a la formación prematura de radicales y, en consecuencia, de polímero en la empaquetadura y/o válvulas de los cilindros, lo que da lugar potencialmente a la lubricación perturbada en la empaquetadura de los cilindros y/o temperaturas más altas de descarga de los cilindros, por recompresión del etileno debido a válvulas con fugas de los cilindros.

El documento de patente internacional nº. WO 2014/003837 describe polímeros basados en etileno y procedimientos para producir los mismos.

Como se mencionó anteriormente, sigue habiendo una necesidad de nuevos polímeros basados en etileno que tengan mayores resistencias en masa fundida y mayores densidades, y que se puedan polimerizar con una mínima formación de incrustaciones en el reactor y una buena estabilidad de procedimiento y reactor. Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

### Compendio de la invención

La invención proporciona un procedimiento para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar etileno y al menos un polieno asimétrico, que comprende un "extremo carbonilo alfa, beta insaturado" y un "extremo de doble enlace C-C", y

en el que la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; y en el que la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción  $i$  ( $i \geq 2$ ), en el que la zona de reacción  $i$  está aguas abajo de la zona de reacción 1; y

en el que se añade al menos un agente de transferencia de cadena (CTA) a la polimerización, y en el que el CTA es un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo insaturado.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1, representa un esquema de flujo de una configuración de polimerización a alta presión.

La Figura 2, muestra un diagrama de flujo utilizado para el Ejemplo comparativo A', y para los ejemplos de la invención 1' y 2'.

### Descripción detallada

La presente descripción proporciona procedimientos para formar polímeros basados en etileno, polímeros obtenidos por el método y la composición que comprende los polímeros como se define según las reivindicaciones anexas a la misma.

Como se analizó anteriormente, la invención proporciona un procedimiento para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar etileno y al menos un polieno asimétrico, que comprende un "extremo carbonilo alfa, beta insaturado" y un "extremo de doble enlace C-C", y en el que la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; y

en el que la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción  $i$  ( $i \geq 2$ ), en el que la zona de reacción  $i$  está aguas abajo de la zona de reacción 1; y

en el que se añade al menos un agente de transferencia de cadena (CTA) a la polimerización, y en el que el CTA es un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo insaturado.

Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más formas de realización descritas en la presente memoria.

En una realización, el CTA se selecciona de un alcano, un alqueno, o una combinación de los mismos. En una realización adicional, el CTA se selecciona de un alcano  $C_3-C_{20}$ , un alqueno  $C_3-C_{20}$ , o una combinación de los mismos, a partir de un alcano  $C_3-C_{10}$ , un alqueno  $C_3-C_{10}$ , o una combinación de los mismos.

En una realización, el polieno se somete a un "etapa de eliminación de oxígeno" antes de ser alimentado a una zona de reacción.

En una realización, el polieno se almacena en un recipiente de alimentación, y en donde el recipiente de alimentación tiene un "gas de espacio de cabeza" que comprende una cantidad inferior a 5,0, además inferior a 2,0, además inferior a 1,0, además inferior a 0,5, además inferior a 0,2, además inferior a 0,1 por ciento en volumen de oxígeno.

En una realización, el polieno se alimenta a través de una etapa de compresión directamente a la zona de reacción o directamente a la alimentación que va a la zona de reacción. La elección del punto de alimentación en la reacción y/o

## ES 2 717 772 T3

en una zona de reacción depende de varios factores, que incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad del polieno en etileno presurizado y/o en disolvente, la condensación del polieno en etileno presurizado, y/o la formación de incrustaciones por polimerización prematura del polieno en el precalentador utilizado para calentar el contenido del reactor antes de la inyección de iniciador.

- 5 En una realización, el polieno se alimenta directamente a la zona de reacción o directamente a la alimentación que va a la zona de reacción.

En una realización, la temperatura máxima de la primera zona de reacción es mayor que la temperatura máxima de cada zona de reacción consecutiva aguas abajo de la primera zona de reacción.

- 10 En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es en mayor que 300 °C, o mayor que 310 °C, o mayor que 320 °C.

En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es al menos 10 °C, o al menos 20 °C, o al menos 30 °C mayor que la temperatura máxima de cada zona de reacción consecutiva.

En una realización, la temperatura máxima de la última zona de reacción es menor que la temperatura máxima de cada zona de reacción anterior.

- 15 En una realización, no se alimenta polieno a la zona de reacción 1. En una realización adicional, la temperatura máxima de la primera zona de reacción es mayor que la temperatura máxima de cada zona de reacción consecutiva aguas abajo de la primera zona de reacción.

- 20 En una realización, se añade más polieno, en masa, a la zona de reacción i en comparación con la cantidad de polieno, en masa, añadida a la zona de reacción 1. Como se indicó anteriormente, la cantidad de polieno se determina basándose en el polieno añadido a una zona de reacción en una alimentación de nueva aportación (es decir, sin polieno arrastrado). En una realización adicional, i es mayor que, o igual a, 2, además i es de 2 a 5, y además i es de 2 a 4.

En una realización, se añade el polieno, en masa, tanto a la zona de reacción 1 como a la zona de reacción de i. En una realización adicional, i es mayor que, o igual a, 2, además i es de 2 a 5, y además i es de 2 a 4.

- 25 En una realización, se añade más polieno, en masa, a la zona de reacción 1 en comparación con la cantidad de polieno, en masa, que se añade a la zona de reacción i. Como se indicó anteriormente, la cantidad de polieno se determina basándose en el polieno añadido a una zona de reacción en una alimentación de nueva aportación (es decir, sin polieno arrastrado). En una realización adicional, i es mayor que, o igual a, 2, además i es de 2 a 5, y además i es de 2 a 4.

- 30 En una realización, se añade el polieno antes de, o simultáneamente con, la adición del iniciador de radicales libres, en la entrada de la zona de reacción. Preferiblemente, se añade el polieno antes de la adición del iniciador para permitir una buena dispersión del polieno.

- 35 En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de 10 a 100 por ciento del total de etileno alimentado a la polimerización. En una realización adicional, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de 20 a 80 por ciento, además de 25 a 75 por ciento, además de 30 a 70 por ciento, además de 40 a 60 por ciento, del total de etileno alimentado a la polimerización.

La configuración de reactor comprende al menos un reactor. En una realización, el procedimiento se lleva a cabo en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular. En una realización adicional, la temperatura máxima en cada zona de reacción es de 150 a 360 °C, además de 170 a 350 °C, además de 200 a 340 °C.

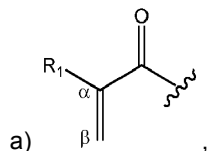
- 40 En una realización, la presión de polimerización en la primera entrada del reactor es 1.000 a 3.600 bar, además de 1.200 a 3.500 bar, además de 1.500 a 3.400 bar, además de 2.000 a 3.200 bar.

La relación de "la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción i" con respecto a "la concentración del CTA en la alimentación añadida a la zona de reacción 1" es mayor que, o igual a, 1, además mayor que 1, además mayor que 1,5, además mayor que 2.

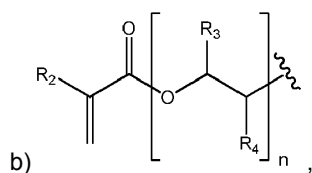
- 45 En una realización, la relación de "la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción i" con respecto a "la concentración del CTA en la alimentación añadida a la zona de reacción 1" es menor que 1, además menor que 0,8, además menor que 0,6, además menor que 0,4.

Polieno

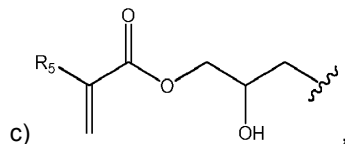
En una realización, el "extremo carbonilo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:



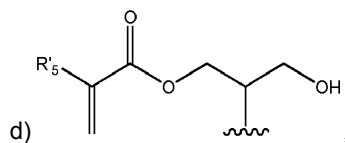
5 en la que R<sub>1</sub> se selecciona de H, o un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>;



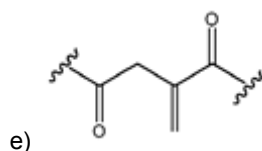
en la que R<sub>2</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> se selecciona de H, CH<sub>3</sub>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> se selecciona de H, CH<sub>3</sub>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; y n es de 1 a 50, además de 1 a 20 y además de 1 a 10;




10 en la que R<sub>5</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>; y



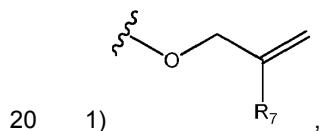
en la que R'<sub>5</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>; y



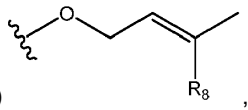
15 En las estructuras desde a) hasta e) anteriores, la notación "  " representa una ruptura en el centro de un enlace covalente entre el "extremo carbonilo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico y la estructura química restante del polieno asimétrico.

En una realización, el "extremo carbonilo  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: desde a) hasta d), como se mostró anteriormente.

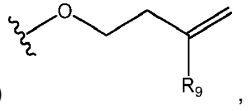
El "extremo de doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:



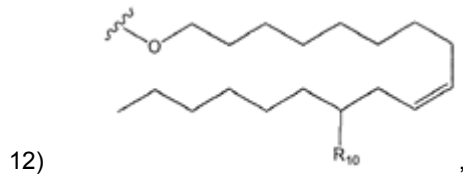
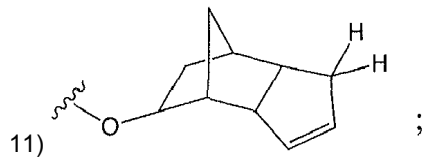
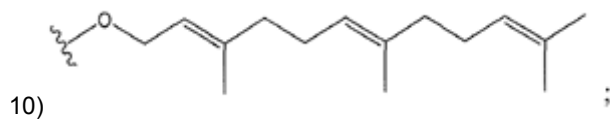
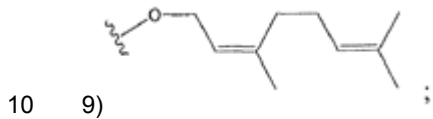
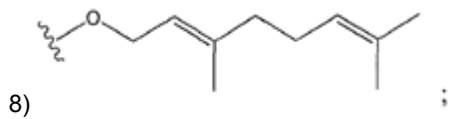
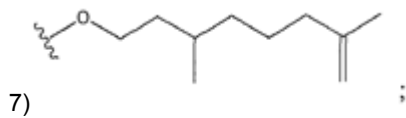
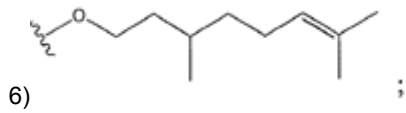
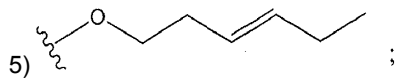
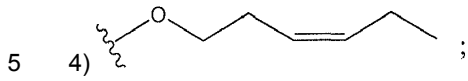
en la que R<sub>7</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>;



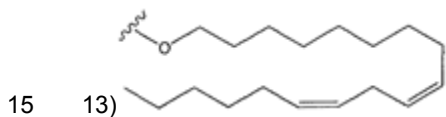
en la que R<sub>8</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>;

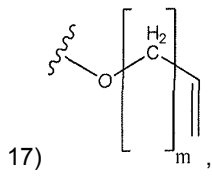
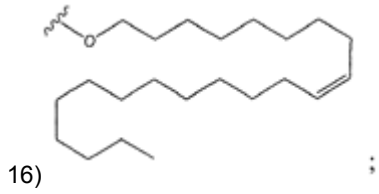
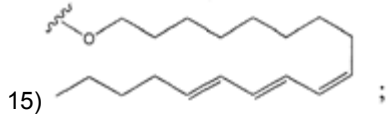
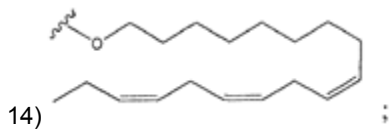


en la que R<sub>9</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>;

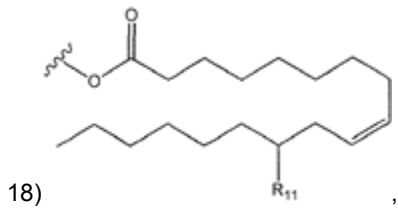


en la que R<sub>10</sub> se selecciona de H, o OH;

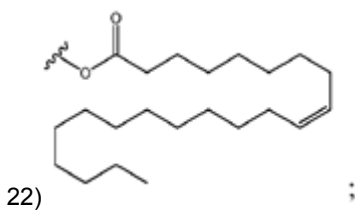
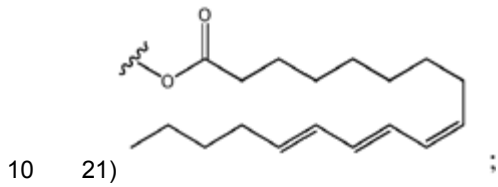
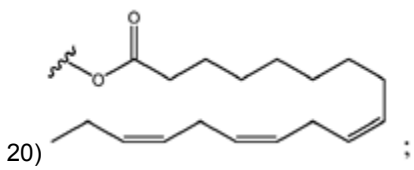
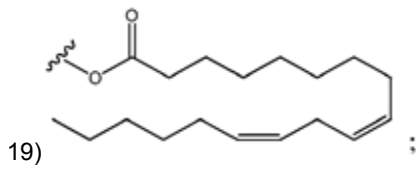


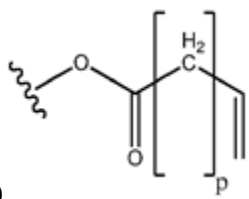


5 en la que m = de 1 a 20;



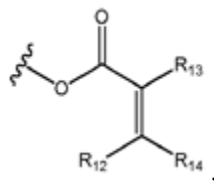
en la que R<sub>11</sub> se selecciona de H, o OH;





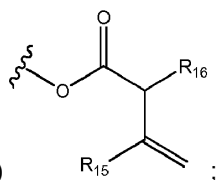
23)

en la que  $p =$  de 1 a 20;



24)

- 5 en la que  $R_{12}$  se selecciona de H, o alquilo  $C_1-C_6$ , además un alquilo  $C_1-C_3$  y además  $CH_3$ ;  $R_{13}$  se selecciona de H, o alquilo  $C_1-C_6$ , además un alquilo  $C_1-C_3$  y además  $CH_3$ ; y  $R_{14}$  se selecciona de H, o alquilo  $C_1-C_6$ , además un alquilo  $C_1-C_3$  y además  $CH_3$ , o Ph; y



25)

en la que  $R_{15}$  se selecciona de H, o alquilo  $C_1-C_6$ , además un alquilo  $C_1-C_3$  y además  $CH_3$ ;  $R_{16}$  se selecciona de H, o alquilo  $C_1-C_6$ , además un alquilo  $C_1-C_3$  y además  $CH_3$ .

- 10 En las estructuras de 1) hasta 25) anteriores, la notación " " representa una ruptura en el centro de un enlace covalente entre el "extremo de doble enlace C-C" del polieno asimétrico y la estructura química restante del polieno asimétrico.

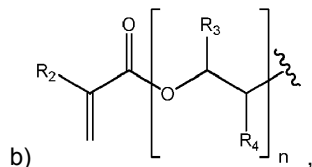
En una realización, el "extremo de doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: 1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12), 13), 14), 15), 16) y 17), cada uno como se mostró antes.

- 15 En una realización, el "extremo de doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: 1), 2), 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11) y 12), cada uno como se mostró antes.

En una realización, el "extremo de doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: 1), 2), 3) y 12), cada uno como se mostró antes.

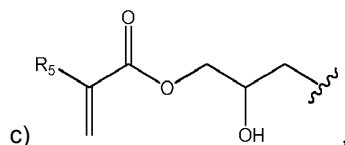
- 20 En una realización, el "extremo de doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: 13), 14), 15) y 16), cada uno como se mostró antes.

En una realización, el "extremo alfa, beta insaturado final" del polieno asimétrico se selecciona de lo siguiente:



b)

- 25 en la que  $R_2$  se selecciona de H, o alquilo  $C_1-C_6$ , además alquilo  $C_1-C_3$  y además  $CH_3$ ;  $R_3$  se selecciona de H,  $CH_3$ , o  $CH_2CH_3$ ;  $R_4$  se selecciona de H,  $CH_3$ , o  $CH_2CH_3$ ; y  $n$  es de 1 a 50, además de 1 a 20 y además de 1 a 10; y en una realización, cuando  $R_3$  y  $R_4$  son ambos H o cuando  $R_3$  es  $CH_3$ , o  $CH_2CH_3$ , luego  $R_4$  es H; y cuando  $R_4$  es  $CH_3$ , o  $CH_2CH_3$ , luego  $R_3$  es H; y

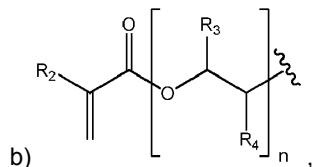


c)



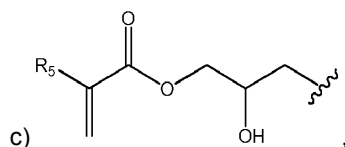
en la que R<sub>5</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>; y

En una realización, el "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:



- 5 en la que R<sub>2</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>; R<sub>3</sub> se selecciona de H, CH<sub>3</sub>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> se selecciona de H, CH<sub>3</sub>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; y n es de 1 a 50, además de 1 a 20 y además de 1 a 10; y en una realización, cuando R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son ambos H o cuando R<sub>3</sub> es CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, luego R<sub>4</sub> es H; y cuando R<sub>4</sub> es CH<sub>3</sub>, o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, luego R<sub>3</sub> es H; y

- 10 En una realización, el "extremo alfa, beta insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:

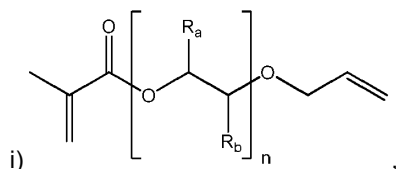


en la que R<sub>5</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>.

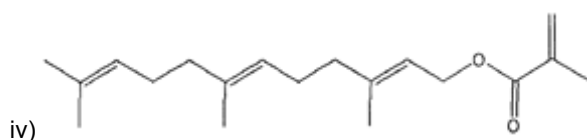
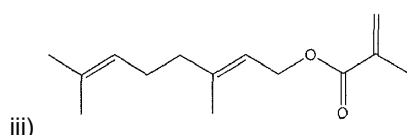
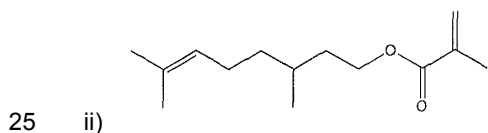
La configuración del reactor comprende al menos un reactor. En una realización, el polieno asimétrico está presente en una cantidad mayor que, o igual a, 100 ppm en peso, en función de la cantidad total en peso de etileno en el reactor.

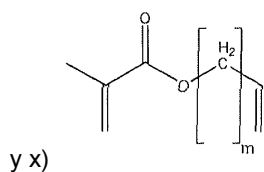
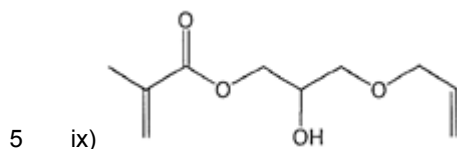
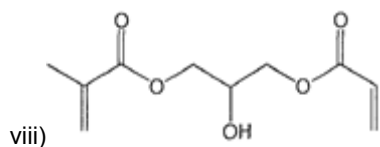
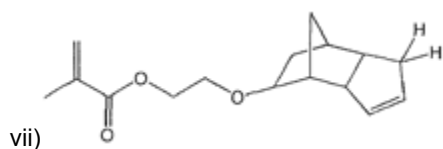
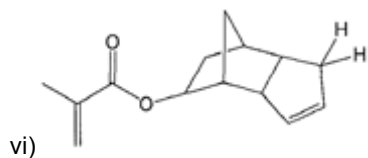
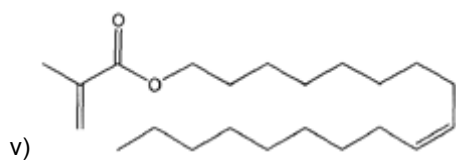
- 15 En una realización, el polieno asimétrico está presente en una cantidad menor que, o igual a, 10.000 ppm en peso, o menor que, o igual a, 5.000 ppm, o menor que, o igual a, 1.000 ppm, en función de la cantidad total en peso de etileno en el reactor.

En una realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:



- 20 en la que n es de 1 a 50, además de 1 a 20 y además de 1 a 10; Ra se selecciona de H o un alquilo (preferiblemente etilo o metilo y más preferiblemente metilo); Rb se selecciona de H o un alquilo (preferiblemente etilo o metilo y más preferiblemente metilo); y preferiblemente en la que Ra y Rb se seleccionan del grupo que consiste en (i) Ra y Rb son ambos H, (ii) cuando Ra es metilo, luego Rb es H, (iii) cuando Ra es H, luego Rb es metilo, y (iv) una combinación de (ii) y (iii);





en la que m = de 1 a 20.

10 En una realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en i) a x), cada uno como se mostró antes, y el polímero basado en etileno de la invención se forma en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.

En una realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en: i), ii), iii), iv) y v), cada uno como se mostró antes.

En una realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en: i) y v), cada uno como se mostró antes.

15 En una realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en: vi), vii), viii) y x), cada uno como se mostró antes.

En una realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en i), como se mostró antes.

En una realización, el polieno asimétrico es polipropilenglicol alil éter metacrilato (PPG-AEMA). Véase la sección experimental.

20 En una realización, el dieno asimétrico tiene señales de RMN de  $^1\text{H}$  de 3,0 a 6,5 ppm de desplazamiento químico.

En una realización, un polímero de la invención se polimeriza en presencia de al menos dos polienos asimétricos, y otros dos dienos asimétricos, como se describe en la presente memoria.

Un polieno asimétrico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

25 Un dieno asimétrico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, el polieno es un dieno asimétrico e incorporado en el polímero basado en etileno de la invención en el "extremo carbonilo  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturado".

En una realización, el polieno es un dieno asimétrico e incorporado en el polímero basado en etileno de la invención en el "extremo de doble enlace C-C".

- 5 En una realización, el polieno es un dieno asimétrico incorporado en el polímero basado en etileno de la invención, tanto en el "extremo carbonilo  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturado" como en el "extremo de doble enlace C-C".

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

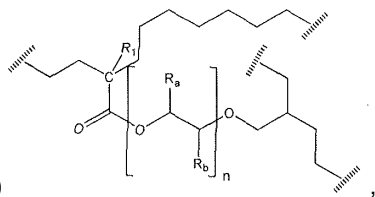
Polímero basado en etileno

- 10 En una realización, el polímero basado en etileno de la invención comprende al menos una estructura incorporada derivada del polieno asimétrico. Como se usa en la presente memoria, una estructura incorporada derivada de un polieno se refiere a al menos una parte de un polieno que se incorpora estructuralmente en un polímero durante la polimerización resultante de la polimerización del polímero basado en etileno en presencia del polieno.

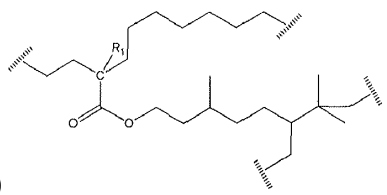
- 15 En una realización, el polímero basado en etileno de la invención puede incluir al menos una estructura incorporada derivada de dos o más polienos asimétricos. En otras palabras, el polímero basado en etileno de la invención puede ser polimerizado en presencia de dos o más polienos.

En una realización, el polímero basado en etileno es un polietileno de baja densidad modificado, que comprende, en forma polimerizada, etileno, y grupos químicos unidos derivados del polieno asimétrico. En una realización adicional, el LDPE modificado comprende menos del 2,0 % en peso, además menos del 1,0 % en peso, de otro u otros comonomeros, en función del peso del LDPE modificado.

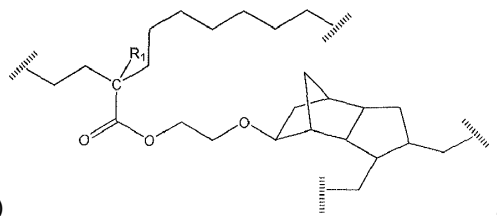
- 20 En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada del grupo que consiste en las siguientes fórmulas de A hasta D:



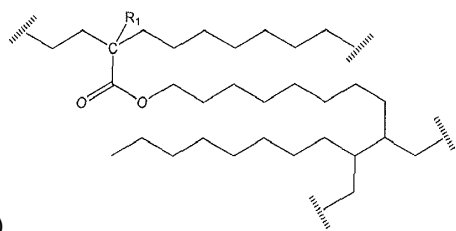
- 25 en la que n es de 1 a 50;  $R_1$  se selecciona de H o un alquilo  $C_1-C_6$ ;  $R_a$  se selecciona de H o metilo;  $R_b$  se selecciona de H o metilo; y preferiblemente en donde  $R_a$  y  $R_b$  se seleccionan del grupo que consiste en (i)  $R_a$  y  $R_b$  siendo ambos H, (ii) cuando  $R_a$  es metilo, luego  $R_b$  es H, (iii) cuando  $R_a$  es H, luego  $R_b$  es metilo, y (iv) una combinación de (ii) y (iii);



en la que  $R_1$  se selecciona de H o un alquilo  $C_1-C_6$ ;



en la que  $R_1$  se selecciona de H o un alquilo  $C_1-C_6$ ; y



D)

en la que  $R_1$  se selecciona de H o un alquilo  $C_1$  a  $C_6$ .

En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras de A) hasta C), como se mostró antes.

- 5 En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras A) y B), como se mostró antes.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de la estructura A), como se mostró antes.

- 10 En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de la estructura B), como se mostró antes.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de la estructura C), como se mostró antes.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de la estructura D), como se mostró antes.

- 15 En las estructuras anteriores de A) hasta D), la notación "||||||| " representa una ruptura en el centro de un enlace covalente carbono-carbono en la cadena principal de hidrocarburo del polímero basado en etileno.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, una cantidad mayor que o igual a 0,015 moles del polieno asimétrico por 1.000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o, en otras palabras, por 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero. En una realización adicional, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.

- 20 En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, una cantidad menor que o igual a 10 moles, o menor que o igual a 5 moles, o menor que o igual a 2 moles, o menor que o igual a 1 mol de polieno asimétrico por 1.000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o, en otras palabras, por 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero. En una realización adicional, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, al menos el 0,03 por ciento en peso del polieno asimétrico, en función del peso del polímero. En una realización adicional, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico.

- 30 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ) de 0,1 a 100 g/10 min, o de 0,1 a 50 g/10 min, o de 0,1 a 30 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $I_2$  de 0,3 a 100 g/10 min, o de 0,3 a 50 g/10 min, o de 0,1 a 30 g/10 min, o de 0,3 a 30 g/10 min, o de 0,5 a 30 g/10 min, o de 1,0 a 10 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $I_2$  de 0,3 a 100 g/10 min, o de 1 a 50 g/10 min, o de 2 a 20 g/10 min, o de 2 a 10 g/10 min.

- 35 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una relación de peso molecular medio en peso ( $M_w$  (abs)) frente a  $I_2$  que cumple la siguiente ecuación:  $M_w(\text{abs}) < A + B (I_2)$ , en la que  $A = 2,40 \times 10^5$  g/mol y  $B = -8,00 \times 10^3$  (g/mol)/(dg/min).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor que o igual a 0,910, o mayor que o igual a 0,914, o mayor que o igual a 0,916 gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cm}^3$ ).

- 40 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad menor que o igual a 0,940, o menor que o igual a 0,935, o menor que o igual a 0,932  $\text{g/cm}^3$ .

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940. En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940, o de 0,915 a 0,935, o de 0,916 a 0,932  $\text{g/cm}^3$ .

Preferiblemente, en una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,912 a 0,940, o de 0,915 a 0,935, o de 0,920 a 0,930, o de 0,918 a 0,926  $\text{g/cm}^3$ .

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,916 a 0,940, o de 0,916 a 0,921, o de 0,920 a 0,924, o de 0,923 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,920 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.

5 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano menor que 4,0 % en peso, o menor que o igual a 3,0 % en peso, o menor que o igual a 2,6 % en peso, o menor que 2,6 % en peso, en función del peso total del polímero.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad entre 0,920 y 0,924 g/cm<sup>3</sup> y un contenido de sustancias extraíbles con n-hexano menor que 4,0 % en peso, preferiblemente menor que 3,0 % en peso, y más preferiblemente menor que 2,6 % en peso, en función del peso total del polímero.

10 En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina con una densidad menor que o igual a 0,954 g/cm<sup>3</sup>.

15 En una realización, la composición comprende además otro polímero basado en etileno que difiere del polímero basado en etileno de la invención en una o más propiedades, por ejemplo, densidad, índice de fluidez en masa fundida ( $I_2$ ), peso molecular medio en peso (Mw (abs)), peso molecular medio en número (Mn (conv)), y/o índice de polidispersidad (Mw(abs)/Mn(conv)).

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención.

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

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

20 En una realización, el artículo es un revestimiento para un cable o alambre. En una realización, el cable o alambre es un cable o alambre eléctrico o de telecomunicaciones.

En una realización, el artículo es una lámina revestida, y en una realización adicional, la lámina se selecciona de un metal, un papel, u otro sustrato polimérico o combinaciones de los mismos. En una realización adicional, la lámina revestida se usa en una configuración de alambre o cable.

25 En otra realización, la lámina revestida se usa en una aplicación de envasado.

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

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

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

#### Procedimiento

35 Para producir un polímero basado en etileno altamente ramificado, se usa típicamente un procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de reactores de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para las alimentaciones de iniciador o monómero, o ambas. En el segundo tipo, un tubo encamisado que tiene una o más zonas de reacción se usa como reactor. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitativas, pueden ser de 100 a 3.000 metros (m), o de 1.000 a 2.000 metros. El comienzo de una zona de reacción, para cualquier tipo de reactor, se define típicamente mediante la inyección lateral ya sea del iniciador de la reacción, etileno, agente de transferencia de cadena (o telómero), uno o más comonómeros, así como cualquier combinación de los mismos. Se puede llevar a cabo un procedimiento de alta presión en reactores de autoclave o tubular que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores de autoclave y tubular, cada uno de los cuales comprende una o más zonas de reacción.

45 A menudo se usa un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular. Los CTA típicos utilizados para la producción de polietileno de baja densidad y alta presión puede incluir, pero no se limitan a, propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metil etil cetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR C, E o H (ExxonMobil Chemical Co.), e isopropanol. En una realización preferida, uno o más agentes de transferencia de cadena (CTA) de hidrocarburos saturados o de hidrocarburos insaturados, se suministran a un procedimiento de polimerización según la invención. En una realización, la cantidad de CTA utilizado en el procedimiento es de 0,03 a 50 10 por ciento en peso de la mezcla de reacción total.

- 5 En una realización, el procedimiento incluye un bucle de reciclaje de alta presión y baja presión para mejorar la eficacia del etileno, ya que el etileno se convierte o consume sólo parcialmente por cada pasada por el reactor. Típicamente, el nivel de conversión por pasada por el reactor está entre el 12 % y el 40 %, estando los niveles de conversión para los reactores tubulares en el extremo superior de ese intervalo y estando los niveles de conversión para los reactores de autoclave en el extremo inferior de ese intervalo.
- 10 En una realización, la polimerización puede tener lugar en un reactor tubular como se describe en la solicitud de patente internacional PCT/US12/059469, presentada el 10 de octubre de 2012. Esta solicitud de patente describe un reactor multizona y ubicaciones alternativas de la alimentación de etileno de nueva aportación para controlar la relación de etileno con respecto a CTA y, por lo tanto, las propiedades del polímero. El etileno de nueva aportación se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de etileno con respecto a CTA. De manera similar, la adición de puntos de adición de CTA de nueva aportación se puede seleccionar cuidadosamente para controlar las propiedades del polímero como se describe en la solicitud de patente internacional PCT/US12 064284 (presentada el 9 de noviembre de 2012). El CTA de nueva aportación se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de CTA con respecto a etileno. Del mismo modo, los puntos de adición y la cantidad de los agentes de ramificación de nueva aportación (o polienos), como se describe en esta solicitud, pueden controlarse para controlar la formación de geles mientras se maximiza la propiedad deseada de mayor resistencia y rendimiento de la masa fundida en aplicaciones específicas. El agente de ramificación de nueva aportación se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de agente de ramificación con respecto a etileno. El uso de un agente de ramificación y/o acoplamiento para ampliar la distribución de pesos moleculares y aumentar la resistencia de la masa fundida del polímero impondrá requisitos adicionales a la distribución del CTA y al agente de ramificación a lo largo de un sistema de reactor con el fin de lograr el cambio deseado en las propiedades del producto sin o minimizando los posibles impactos negativos como la formación de gel, la formación de incrustaciones en el reactor, la inestabilidad del procedimiento, la baja eficacia del agente de ramificación, etc.
- 15 20 25 En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular. En un sistema de múltiples reactores, el reactor de autoclave precede generalmente al reactor tubular. Los puntos de adición y las cantidades de etileno de nueva aportación, de CTA de nueva aportación, y de agente de ramificación de nueva aportación se pueden controlar de manera apropiada para lograr las relaciones deseadas de CTA con respecto a etileno y de agente de ramificación con respecto a etileno en las alimentaciones hacia y/o en las zonas de reacción.
- 30 En una realización, el dieno asimétrico se suministra a la polimerización en una cantidad de 0,002 a 0,300 por ciento en moles, o de 0,005 a 0,300 por ciento en moles, en función de los moles totales de etileno y dieno asimétrico suministrados a la polimerización. En otra realización, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En otra realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con múltiples o al menos dos zonas de reacción.
- 35 El etileno utilizado para la producción de polímero basado en etileno puede ser etileno purificado, que se obtiene mediante la eliminación de componentes polares de una corriente de reciclado de bucle, o mediante el uso de una configuración de sistema de reacción, de modo que se utiliza sólo etileno de nueva aportación para producir el polímero de la invención. No es típico que se requiera etileno purificado para producir el polímero basado en etileno. En dichos casos se puede utilizar el etileno del bucle de reciclado.
- 40 En una realización, el polímero basado en etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferiblemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, pero no se limitan a,  $\alpha$ -olefinas, acrilatos, metacrilatos y anhídridos, cada uno de los cuales no tiene por lo general más de 20 átomos de carbono. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o, como alternativa, los comonómeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de  $\alpha$ -olefina incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y 4-metil-1-penteno.
- 45 En una realización, el polímero basado en etileno comprende etileno y al menos un polieno asimétrico como las únicas unidades monoméricas.
- 50 Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros basados en etileno de la invención. Un compuesto puede generar un radical libre a través de un mecanismo químico y/o a través de radiación. Los iniciadores de radicales libres a modo de ejemplo incluyen peróxidos orgánicos que incluyen, pero no se limitan a, peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Los iniciadores preferidos son el peroxipivalato de t-butilo, el peróxido de di-t-butilo, el peroxiacetato de t-butilo y el peroxi-2-hexanoato de t-butilo, o mezclas de los mismos. En una realización, estos iniciadores de peróxido orgánico se utilizan en una cantidad del 0,001 al 0,2 % en peso, en función del peso de monómeros polimerizables.
- 55 En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización, y en donde el iniciador tiene una "temperatura de vida media a un segundo" mayor que 255 °C, preferiblemente mayor que 260 °C. En una realización adicional, dichos iniciadores se usan a una temperatura de polimerización pico de 320 °C a 350 °C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo. Los ejemplos de dichos iniciadores incluyen, pero no se limitan a, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-

triperoxonaan) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles en Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible en United Initiators. Véase también los documentos de patente internacionales publicados n<sup>os</sup>. WO 02/14379 y WO 01/68723.

#### Aditivos

- 5 Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, agentes de carga, agentes deslizantes, retardantes de llama, auxiliares de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antiadherentes. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos del 10 % del peso combinado de uno o más aditivos, en función del peso del polímero de la invención.
- 10 En una realización, los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizantes, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168. En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizantes antes de la extrusión u otros procedimientos de fusión.

Una composición de la invención puede comprender además al menos otro polímero, además de un polímero basado en etileno de la invención. Se pueden preparar combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros adecuados para mezclar con los polímeros de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros a modo de ejemplo para combinar incluyen polímeros basados en propileno (ambos polipropilenos modificadores de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico, y copolímeros de propileno/etileno aleatorios), varios tipos de polímeros basados en etileno, que incluyen LDPE por radicales libres y a alta presión, LLDPE heterogéneamente ramificado (típicamente a través de catálisis Ziegler-Natta), PE lineal o sustancialmente lineal homogéneamente ramificado (típicamente a través de catálisis de sitio único, incluida la catálisis con metaloceno), que incluye PE de reactor múltiple (composiciones "en reactor" de PE heterogéneamente ramificado y PE homogéneamente ramificado, tal como los productos descritos en los documentos de patente de EE .UU. 6,545,088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.); y 6.448.341 (Kolthammer et al.)), copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado de impacto, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Otros polímeros basados en etileno incluyen polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros de olefinas (por ejemplo, polímeros disponibles con los nombres comerciales AFFINITY Plastomers y ENGAGE Elastomers (The Dow Chemical Company) y EXACT (ExxonMobil Chemical Co.)). Los copolímeros basados en propileno (por ejemplo, polímeros disponibles con los nombres comerciales VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.)) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden un polímero de la invención.

#### Aplicaciones

35 Los polímeros, las mezclas y las composiciones de polímeros de esta invención se pueden emplear en una variedad de procedimientos de fabricación termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, que incluyen el revestimiento por extrusión sobre diversos sustratos (por ejemplo, papel, cartón, o un metal); películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; revestimientos; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

40 Un polímero de la invención se puede usar en una variedad de películas, que incluyen, pero no se limitan a, películas retráctiles transparentes, películas retráctiles de colación, películas estirables moldeadas, películas de ensilaje, capuchas elásticas, selladores, y láminas de respaldo para pañales.

Otras aplicaciones adecuadas incluyen, pero no se limitan a, alambres y cables, juntas y perfiles, adhesivos; componentes de calzado, y partes interiores de automóviles.

#### Definiciones

45 A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, y todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación de esta solicitud.

50 La expresión "formación de incrustaciones" se refiere a la deposición (temporal o más permanente) de una capa de polímero sobre la superficie de un reactor u otro aparato usado en un procedimiento de polimerización. Una capa de esta naturaleza puede afectar el coeficiente de transferencia de calor global en un procedimiento o parte de un procedimiento, tal como en la transferencia de calor en un reactor tubular de baja densidad a alta presión.

55 La expresión "etapa de eliminación de oxígeno" como se utiliza se refiere a la eliminación del oxígeno disuelto (O<sub>2</sub>) de un líquido. Hay muchos métodos disponibles para los fines de eliminación de oxígeno de un líquido. Muchos de estos métodos requieren el desplazamiento de un gas de espacio de cabeza que contiene oxígeno, con un gas de espacio de cabeza que no contiene oxígeno, tal como nitrógeno. Otros métodos de eliminación pueden incluir catalizador o adsorción.

La expresión "gas de espacio de cabeza" como se utiliza se refiere a gas añadido al espacio de vapor de un recipiente de almacenamiento, ya sea directamente o mediante purga a través del líquido. Una alimentación adicional de gas que normalmente se requiere para mantener la presión de un recipiente de almacenamiento dentro de un intervalo de presión específico.

- 5 El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye 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.

10 El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica", según se usan, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (no separada en fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada en fases. Una mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, según lo determinado a partir de la espectroscopia electrónica de transmisión, la dispersión de la luz, la dispersión de rayos X, y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede llevar a cabo mezclando físicamente los dos o más polímeros en el nivel macro (por ejemplo, mezclando en masa fundida las resinas o por formación de compuestos), o el nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

15 El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado al polimerizar monómeros, ya sea del mismo o de diferente tipo. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas a la estructura del polímero), y el término "interpolímero" como se define a continuación. Se pueden incorporar cantidades traza de impurezas al y/o dentro del polímero.

20 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 de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en 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.

25 La expresión "interpolímero basado en 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 "copolímero basado en etileno" se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del copolímero, y un comonómero como los únicos tipos de monómeros.

30 La expresión "polímero basado en propileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de propileno polimerizado, basado en el peso del polímero, y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

Las expresiones "modificador de la reología" o "agente de modificación de la reología" como se usa en la presente memoria, se refieren a los polienos, como se describe en la presente memoria, que son capaces de cambiar la reología del polímero, por ejemplo, aumentar el G' y la resistencia en masa fundida, cuando se incorpora en el polímero.

35 La expresión "procedimiento de polimerización a alta presión", como se usa en la presente memoria, se refiere a un procedimiento de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una presión elevada de al menos 1.000 bar (100 MPa).

Las expresiones "corriente lateral" o "corriente de alimentación lateral", como se usan en la presente memoria, se refieren a la corriente de alimentación rica en etileno a zonas de reacción secuenciales.

40 La expresión "primera zona de reacción", como se usa en la presente memoria, se refiere a la primera zona de reactor donde se inicia la polimerización mediante la adición de radicales libres o componentes, que se disocian en y/o generan radicales libres. La primera zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de etileno de nueva aportación y/o reciclado y/o de radicales y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales.

45 Las expresiones "zona de reacción subsiguiente" o "zona de reacción secuencial", como se usan en la presente memoria, se refieren a una zona de reactor que recibe etileno y polímero procedentes de una zona de reactor anterior, y donde se añaden radicales o componentes que se disocian en y/o generan radicales, en la entrada de la zona de reactor subsiguiente (o secuencial). La zona de reacción subsiguiente (o secuencial) termina en el punto donde hay una nueva alimentación de etileno de nueva aportación y/o reciclado y/o de radicales y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales; sin embargo, la enésima zona de reacción termina en la posición de un dispositivo de control de presión del sistema de reactor. El número de zonas de reacción subsiguientes (o secuenciales) es (n-1), donde n es el número total de zonas de reacción.

50 El compresor Booster (Booster) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el reciclado de baja presión proveniente del LPS (separador de baja presión), y b) opcionalmente, las fugas de la empaquetadura del compresor de reciclado, cada uno al nivel de presión requerido en el lado de entrada del compresor Primario. Esta compresión puede tener



lugar en una o varias etapas de compresión, y se puede combinar con enfriamiento intermedio. Un compresor Booster puede consistir en bastidores de compresor únicos o múltiples, y se puede combinar potencialmente con uno o más bastidores de compresor Primario.

- 5 El compresor Primario es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno de nueva aportación entrante, y/o b) el reciclado de baja presión procedente del compresor Booster, y/o c) las fugas de la empaquetadura del compresor de reciclado, cada uno al nivel de presión requerido en el lado de entrada del Hipercompresor. Esta compresión puede tener lugar en una o varias etapas de compresión, y se puede combinar con enfriamiento intermedio. El compresor Primario puede consistir en bastidores de compresor únicos o múltiples, y se puede combinar potencialmente con uno o más bastidores de compresor Booster.
- 10 El Hipercompresor, o compresor Secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno procedente del HPR (reciclado a alta presión), y/o b) el compresor Primario, cada uno a un nivel de presión requerido para alimentar el reactor en su punto de ajuste de presión de entrada. Esta compresión puede tener lugar en una o varias etapas de compresión, y se puede combinar con enfriamiento intermedio. El Hipercompresor comprende un compresor alternativo de émbolo, y puede consistir en uno o varios bastidores de compresor.
- 15 La expresión "sistema de CTA" incluye un único CTA, o una mezcla de CTA, incorporada al procedimiento de polimerización, típicamente para controlar el índice de fluidez en masa fundida. Un CTA (agente de transferencia de cadena) es un compuesto capaz de transferir un átomo de hidrógeno a una molécula de polímero en crecimiento que contiene un radical, por el cual se forma un radical de la molécula de CTA, que luego puede iniciar una nueva cadena polimérica. El CTA es también conocido como telógeno o telómero. En una realización preferida de la invención, cada sistema de CTA comprende un único CTA.
- 20

- Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que los mismos se describan o no específicamente. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones descritas mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante, o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En cambio, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención posterior a cualquier otro componente, etapa, o procedimiento, con excepción de aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa, o procedimiento que no esté específicamente delineado o enumerado.
- 25

#### Métodos de ensayo

- 30 *Densidad* - Las muestras que se midieron para determinar la densidad se prepararon de acuerdo con la norma ASTM D4703: Anexo A: Método C. Las muestras se prensaron a 190°C y 20,68 MPa (3.000 psi) durante cinco minutos, 15 toneladas, durante dos minutos, y luego se enfriaron, bajo presión, a 15 °C/min. Las mediciones de densidad se realizaron después del acondicionamiento a 23 °C y al 50 % de HR durante 40 horas antes del ensayo, utilizando el método B de la norma ASTM D792.
- 35 *Índice de fluidez en masa fundida* - El índice de fluidez en masa fundida, o I2, se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190 °C/2,16 kg, y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos. El I10 se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190 °C/10 kg, y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos.

- Resistencia de la masa fundida* - las mediciones de la Resistencia de la masa fundida se realizaron en un reómetro Gottfert Rheotens 71.97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) unido a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extruyó una masa fundida a través de una boquilla capilar con un ángulo de entrada plano (180 grados), con un diámetro capilar de 2,0 mm, y una relación de aspecto (longitud capilar/diámetro capilar) de 15.
- 40

- Después de equilibrar las muestras a 190°C durante 10 min, se puso en marcha el pistón a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/segundo. La temperatura de ensayo estándar fue de 190 °C. La muestra se estiró uniaxialmente hasta un conjunto de rodillos prensadores de aceleración, ubicados a 100 mm por debajo de la boquilla, con una aceleración de 2,4 mm/s<sup>2</sup>. La fuerza de tracción se registró como una función de la velocidad de enrollado de los rodillos pensadores. La resistencia de la masa fundida se indicó como la fuerza nivelada (cN) antes de la rotura del filamento. Se emplearon las siguientes condiciones en las mediciones de resistencia de la masa fundida: velocidad del émbolo = 0,265 mm/s; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s<sup>2</sup>; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del tambor = 12 mm.
- 45

- 50 Parte experimental

*Estudios de estabilidad de procedimiento PA-1, PA-2, PA-3, PA-4, PA-5, PA-6, PA-7, PA-8, PRO-1 y PRO-2 PRO-3, y PAB- 1*

- Reactor - Se inyecta etileno en un reactor de depósito agitado (1.600 rpm) continuo de alta presión (CSTR) de 300 ml, con un encamisado de calentamiento externo fijado a una temperatura de pared externa, para alcanzar la temperatura interna del reactor especificado ( $T_{MAX}$  es el promedio de temperatura de tres temperaturas internas del reactor, medida por tres termopares) para la cantidad de peróxido que se está alimentando. La mezcla de iniciador de peróxido se
- 55

introdujo directamente al reactor, a través de la pared lateral del reactor, a través de una boquilla separada de la de etileno. Se añadió una mezcla de metacrilato de poli(propilenglicol)alil éter (PPGAEM o PPG-AEMA; véase la estructura a continuación) directamente al reactor, a través de la pared lateral del reactor, a través de una boquilla separada de la de etileno y la mezcla de iniciador. Se aumentó la temperatura interna del reactor, hasta que se produjo una reacción de descomposición, se consumió el contenido del recipiente de alimentación de materia prima, o se tomó la decisión de pasar a un nuevo conjunto de condiciones experimentales. La Tabla 1 muestra los resultados recogidos de las temperaturas medias internas más altas logradas del reactor ( $T_{MAX}$ ), durante un período de 20 minutos, para los diversos experimentos, cuando se hizo pasar el flujo de PPGAEM, hasta alcanzar la concentración esperada.

Etileno – El etileno se comprimió a 198 MPa (28.750 psig) y se alimentó al reactor a una velocidad de flujo de aproximadamente 5,4 k/h (12 lb/h).

Dieno asimétrico - Se cargó metacrilato de poli(propilenglicol)alil éter (PPGAEM de PPG-AEMA) en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316, y se diluyó con ISOPAR E, para producir una concentración final de 7 % en peso. Para los experimentos con nitrógeno (designados como N2 en la Tabla 1), en el gas de espacio de cabeza, el recipiente se llenó, y vació al menos tres veces, con nitrógeno a 0,48 Mpa (70 psig), antes de su uso, y se mantuvo bajo la manta de nitrógeno durante el funcionamiento. Para los experimentos con oxígeno (designado como O2 en la Tabla 1) en el gas de espacio de cabeza, el recipiente se llenó hasta 0,48 Mpa (70 psig), y se vació, al menos tres veces, con una mezcla de oxígeno y nitrógeno a 600 ppm de oxígeno mol, antes de su uso. Se utilizó una mezcla de oxígeno y nitrógeno, a 600 ppm de oxígeno mol, en una manta de oxígeno a aproximadamente 0,37 Mpa (54 psig), mientras se alimentaba al reactor. El PPGAEM se alimentó de forma independiente en la parte superior del reactor, para lograr una concentración en etileno que variaba entre 100 y 230 moles ppm, excepto en un caso (PAB-1), donde la concentración de PPGAEM fue de cero.

Iniciadores – El iniciador de peróxido peroxiacetato de de terc-butilo (TPA, disolución al 20 % en peso en ISOPAR H), el iniciador de peróxido peróxido de di-terc-butilo (DTBP, disolución al 20 % en peso en ISOPAR™ H), y el iniciador de peróxido 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-l, 4,7-triperxonane (TRIGONOX 301, disolución al 41 % en peso en alcohol mineral exento de compuestos aromáticos, con un número CAS 64742-47-8), se combinaron con ISOPAR E, en un segundo recipiente de suministro de acero inoxidable 316, para producir una mezcla de 1.800 ppm en masa de TPA, 500 ppm en masa de DTBP, y 540 ppm en masa de TRIGONOX 301. El recipiente se llenó, y vació al menos tres veces, con nitrógeno a 0,48 Mpa (70 psig), antes de su uso, y se mantuvo bajo la manta de nitrógeno durante el funcionamiento. La disolución de peróxido se alimentó, independientemente, a la parte superior del reactor, con ajustes en la concentración, para controlar la conversión de etileno a aproximadamente 11 por ciento. La concentración media de TPA, DTBP, y TRIGONOX 301 en el reactor fue de 1,4, 0,4 y 0,2 ppm en moles, respectivamente.

Agentes de transferencia de cadena – Para los experimentos en los que se utilizó propionaldehído (PA) como agente de transferencia de cadena primario, se cargó propionaldehído con una pureza superior al 99 % en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316, y se diluyó con ISOPAR E, para producir una concentración final del 26 % en peso. Se utilizó nitrógeno como el gas de espacio de cabeza, y el recipiente se llenó, y vació al menos tres veces, con nitrógeno a 7,58 Mpa (1.100 psig), antes de su uso, y se mantuvo bajo una manta de nitrógeno de ultra alta pureza del 99,999 % durante el funcionamiento.

Para los experimentos, en los que se utilizó propileno (PRO) como agente de transferencia de cadena primaria, el propileno se alimentó más bien desde un cabezal de suministro de propileno, que desde un recipiente de suministro.

Para todos los experimentos, se añadió el agente de transferencia de cadena primario a la corriente de etileno, antes de que la mezcla se comprimiera a 198 MPa (28.750 psig), y se inyectara en el reactor para garantizar que se alcanzara un índice de fluidez en masa fundida de 2 o superior. Un resumen de las condiciones de polimerización y los resultados de estabilidad se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Estudios de estabilidad de procedimiento

	Agente de transferencia de cadena	Gas de espacio de cabeza para PPGAEM	$T_{MAX}$ (°C)	Concentración de PPGAEM (mol ppm)	Concentración de agente de transferencia de cadena (mol ppm)	Concentración global de ISOPAR E (mol ppm)	¿Decomp. durante el experimento? (Si/No)
PA-1	PA	O <sub>2</sub>	250	209	972	8.203	Si
PA-2	PA	O <sub>2</sub>	253	212	895	7.577	Si
PA-3	PA	O <sub>2</sub>	277	107	759	5.054	Si
PA-4	PA	O <sub>2</sub>	278	108	973	5.446	Si
PA-5	PA	N <sub>2</sub>	289	105	775	4.669	Si

PA-6	PA	N <sub>2</sub>	286	106	869	4.657	Si
PA-7	PA	N <sub>2</sub>	286	106	1.231	5.907	No
PA-8	PA	N <sub>2</sub>	294	212	785	8.591	Si
PRO-1	PRO	O <sub>2</sub>	301	226	9.603	6.909	Si
PRO-1	PRO	N <sub>2</sub>	301	209	12.769	6.565	Si
PRO-3	PRO	N <sub>2</sub>	300	210	12.082	6.632	No
PAB-1	PA	No aplicable	303	0	758	1.567	No

Se descubrió que, al usar propionaldehído como agente de transferencia de cadena primario, en combinación con el uso de PPGAEM (PA-1, PA-2, PA-3, PA-4, PA-5, PA-6, PA-7, PA-8), el potencial de que se produzcan reacciones de descomposición, aumentó debido al procedimiento de polietileno de baja densidad a alta presión, en particular, cuando se utilizó un espacio de cabeza de oxígeno con el monómero PPGAEM. Sin embargo, se descubrió inesperadamente que los ejemplos de la invención (PRO-1, PRO-2, y PRO-3) demostraron las más altas temperaturas del reactor estables, para rondas con al menos 200 ppm en moles de PPGAEM, cuando se utilizó propileno como el agente de transferencia de cadena primario, junto con un disolvente isoparafínico, que funcionaba como un agente de transferencia de cadena secundario en el procedimiento. Una reducción adicional en la cantidad de oxígeno presente en el PPGAEM, y una capacidad de enfriar eficazmente el reactor dentro de cada zona de reacción también debería mejorar la estabilidad de las reacciones y, por lo tanto, aumentar la temperatura máxima de funcionamiento estable.

#### *Estudios de formación de incrustaciones a baja temperatura PHPA-1, PHPA-2, PHPRO-1, y PHPRO-2*

Reactor - Antes de cada experimento, se abrió el reactor de depósito agitado continuo de 300 ml de alta presión (CSTR), y se limpiaron la parte del agitador y la parte interna del reactor. Después de volver a montar el reactor, se inyectó etileno en el reactor agitado (1.600 rpm), con un encamisado de calentamiento externo fijado a una temperatura de pared externa de 195 a 200 °C. El caudal de etileno se ajustó en un intervalo de 11,8 a 14,5 kg/h (de 26 a 32 lb/h), para alcanzar una temperatura interna del reactor de aproximadamente 140 °C. Para los experimentos de PHPA-2, PHPRO-1, y PHPRO-2, se añadió una mezcla de metacrilato de poli(propilenglicol)alil éter (PPGAEM o PPG-AEMA) directamente al reactor, a través de la pared lateral del reactor, durante un mínimo de 24 horas, a través de una boquilla separada de la de etileno, una vez que se habían estabilizado la presión, el flujo de etileno, y las temperaturas del reactor. El tiempo de ejecución para el experimento PHPA-1 fue de 24 horas, y el tiempo de ejecución para los experimentos PHPA-2, PHPRO-1, y PHPRO-2 promedió 40 horas. Cuatro horas antes del final de los experimentos PHPA-2, PHPRO-1, y PHPRO-2, se detuvo el flujo de PPGAEM, mientras se mantuvieron las temperaturas de flujo de etileno y de reactor esperadas. Luego se abrió el reactor, y se inspeccionó visualmente para determinar el grado de formación de incrustaciones. La Tabla 2 muestra los resultados recogidos de los cuatro experimentos, y la clasificación de formación de incrustaciones relativa, en la que un valor de 1 representa el experimento con la menor cantidad de formación de incrustaciones y un valor de 3 representa el experimento con la mayor formación de incrustaciones.

Etileno – El etileno se comprimió a 2.000 Mpa (29.000 psig), y se alimentó al reactor a un caudal de aproximadamente 11,8 a 14,5 kg/h (de 26 a 32 lb/h).

Dieno asimétrico - Para los experimentos en los que se utiliza metacrilato de poli(propilenglicol)alil éter (PPGAEM), se cargó el PPGAEM en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316, y se diluyó con ISOPAR E, para producir una concentración final de 20 % en peso. Para experimentos con nitrógeno (designados como N<sub>2</sub> en la Tabla 2) como el gas del espacio de cabeza, el recipiente se llenó hasta 0,48 Mpa (70 psig), y se vació, al menos tres veces, con una mezcla de oxígeno y nitrógeno a 600 ppm de oxígeno mol, antes de su uso. Se utilizó una mezcla de oxígeno y nitrógeno, a 600 ppm de oxígeno mol, en una manta de oxígeno a aproximadamente 3,17 Mpa (46 psig), mientras se alimentaba al reactor. La mezcla de PPGAEM se alimentó directamente al reactor, a través de la pared lateral del reactor, durante un mínimo de 24 horas, a través de una boquilla separada de la de etileno, para lograr una concentración de PPGAEM de al menos 250 ppm en moles, una vez que se habían estabilizado la presión, el caudal de etileno, y las temperaturas del reactor. La concentración media PPGAEM para todo el período experimental, incluidos los períodos cuando PPGAEM no estaba siendo alimentado, supera 140 ppm en moles para cada una de estas rondas.

Agentes de transferencia de cadena - Para los experimentos, en los que se utilizó propionaldehído (PHPA) como el agente de transferencia de cadena primario, se cargó propionaldehído con una pureza superior al 99% en un recipiente de suministro de acero inoxidable 316, y se diluyó con ISOPAR E, para producir una concentración final del 26 % en peso. Se utilizó nitrógeno como el gas de espacio de cabeza, y el recipiente se llenó, y vació al menos tres veces, con nitrógeno a 7,58 Mpa (1.100 psig), antes de su uso, y se mantuvo bajo una manta de nitrógeno durante el funcionamiento.

Para los experimentos, en los que se utilizó propileno (PHPRO) como agente de transferencia de cadena primario, el propileno se alimentó más bien desde un cabezal de suministro de propileno, que desde un recipiente de suministro.

Para todos los experimentos, se añadió el agente de transferencia de cadena primario a la corriente de etileno, antes de que la mezcla se comprimiera a 2.000 Mpa (29.000 psig), y se inyectara en el reactor, para garantizar que se alcanzara un índice de fusión de 0,7 o superior.

5

Tabla 2: Estudios de formación de incrustaciones a baja temperatura

	CTA	Gas de espacio de cabeza para PPGAEM	Concentración media de PPGAEM (mol ppm) 24 horas antes de la purga	Concentración media de PPGAEM (mol ppm)	Concentración de agente de transferencia de cadena (mol ppm)	Concentración global de ISOPAR E (mol ppm)	Clasificación de formación de incrustaciones relativa*
PHPA-1	PA	No aplicable	0	0	1.200	1.600	2
PHPA - 2	PA	O <sub>2</sub>	280	140	1.200	4.000	3
PHPRO -1	PRO	N <sub>2</sub>	250	143	22.000	2.000	1
PHPRO -2	PRO	O <sub>2</sub>	250	155	22.000	2.000	2

\* Clasificación 1: Menos del 50 % de superficie específica del reactor cubierta con una capa visible de polímero (lo que equivale a menos de 5 g de polímero por cada 300 cm<sup>2</sup> de superficie específica del reactor), después de abrir el reactor e inspeccionarlo visualmente.

10 Clasificación 2: Más del 50% de superficie específica del reactor cubierta con una capa visible de polímero, después de abrir el reactor e inspeccionarlo visualmente, y por lo menos 2 veces más polímero depositado en comparación con la clasificación de formación de incrustaciones de 1.

15 Clasificación 3: más del 50% de superficie específica del reactor cubierta con una capa visible de polímero después de abrir el reactor e inspeccionarlo visualmente, y por lo menos 2 veces más polímero depositado en comparación con la clasificación de formación de incrustaciones de 2.

20 Se descubrió que, al usar propionaldehído como agente de transferencia de cadena primario, en combinación con el uso de PPGAEM (PHPA-2), hubo una mayor propensión a la formación de incrustaciones a bajas temperaturas, en el procedimiento de polietileno de baja densidad a alta presión, cuando se utilizó un espacio de cabeza de oxígeno con el monómero PPGAEM. Sin embargo, se descubrió de forma inesperada, que el ejemplo de la invención (PHPRO-1) demostró la menor cantidad de formación de incrustaciones, al utilizar PPGAEM, con un espacio de cabeza de nitrógeno, con propileno como agente de transferencia de cadena primario, y un disolvente isoparafínico, que funcionaba como una agente de transferencia de cadena secundario en el procedimiento.

*Estudios de estabilidad de procedimiento de reactor discontinuo B-HEP-1, B-HEP-2, B-HEP-3, B-ACET-1, B-ACET-2, B-PA-1, B-PA-2, B-PA -3*

25 Para los estudios de estabilidad de procedimiento de reactor discontinuo de polietileno de baja densidad, se utilizó el montaje experimental descrito por Alberts et al., en "Thermal decomposition of Ethylene-comonomer mixtures under high pressure" *AIChE Journal* (1999), 45 (10), 2214-2222. Este montaje experimental está diseñado para el estudio del embalamiento térmico de la reacción. El volumen del reactor de autoclave (o celda) fue de 215 ml. La temperatura de la pared se controló por calentamiento eléctrico fuera de la celda hasta alcanzar una temperatura de partida de 250

30 °C para los experimentos. La celda fue diseñada, sin un agitador, para evitar cualquier daño en el motor, debido a las altas temperaturas y presiones generadas durante la reacción de embalamiento térmico. La ausencia del mezclamiento, y el modo continuo de operación, se cree que proporcionan una representación más conservadora (caso extremo) de la conducta en un reactor tubular.

35 Se aplicó el siguiente procedimiento para probar el potencial de reacción de embalamiento térmico de los diversos experimentos de estabilidad.

1. El autoclave se purgó con etileno y se calentó hasta la temperatura de partida.

2. El agente de transferencia de cadena, especificado en la Tabla 3, se purgó con nitrógeno y después se añadió al reactor, mientras se presurizaba el autoclave con etileno, a una presión de aproximadamente 1.500 bar.

3. Una vez inyectados en el reactor el peróxido de di-terc-butilo (DTBP) y la cantidad suficiente de metacrilato de poli(propilenglicol)alil éter para lograr 600 ppm en moles en etileno, se mezclaron entre sí en un recipiente de alimentación, y después la mezcla se purgó con nitrógeno para eliminar el oxígeno. Se añadió heptano como disolvente, en caso de que fuese necesario, para garantizar que el volumen inyectado fuese, en todos los casos, de 1 ml.

4. A continuación se añadió la mezcla en tubos de inyección en la entrada al reactor.

5. El etileno se deja fluir en el reactor, para empujar el contenido de la tubería de inyección en el reactor, y para presurizar el reactor hasta 2.000 bar.

La Tabla 3 muestra los agentes de transferencia de cadena estudiados, y la cantidad correspondiente usada para los respectivos experimentos, así como la cantidad de DTBP utilizado. La temperatura del reactor, 30 segundos después de la inyección de los componentes de la reacción ( $T @ 30 \text{ s}$ ), y la temperatura máxima ( $T_{\text{MAX}}$ ) observada, se registraron cuando fue posible. Para los experimentos en los que se produjo una descomposición (Descomp.), no se registró la ( $T_{\text{MAX}}$ ).

Los ejemplos de la invención de la Tabla 3 son los experimentos B-HEP-1, B-HEP -2 y B-HEP -3. B-HEP-1. Estos ejemplos ilustran que se lograron menores valores de " $T @ 30 \text{ s}$ " y ( $T_{\text{MAX}}$ ), cuando se utiliza la misma cantidad de DTBP, con respecto a las temperaturas respectivas observadas para los experimentos con acetona (B-ACET-1) y propionaldehído (B-PA-2). Los resultados también ilustran que fue posible usar cantidades más altas de DTBP, sin que se produjera una reacción de descomposición en los ejemplos de la invención, en comparación a lo logrado con acetona (B-ACET-2) y propionaldehído (B-PA-3).

Tabla 3: Estudios de estabilidad de procedimiento de reactor discontinuo

Experimento	Agente de transferencia de cadena	Concentración de agente de transferencia de cadena en etileno (mol ppm)	DTBP en etileno (mol ppm)	$T @ 30 \text{ s}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\text{MAX}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	¿Decomp. durante el experimento? (Si/No)
B-HEP-1	Heptano	11.000	3,75	298	300	No
B-HEP-2	Heptano	11.000	3,95	296	298	No
B-HEP-3	Heptano	11.000	4,5	307	308	No
B-ACET-1	Acetona	9.756	3,75	311	316	No
B-ACET-2	Acetona	9.756	3,95	316	N/A	Si
B-PA-1	Propionaldehído	1.935	3,7	312	320	No
B-PA-2	Propionaldehído	1.935	3,75	307	314	No
B-PA-3	Propionaldehído	1.935	3,75	317	N/A	Si

Los estudios anteriormente analizados se pueden aplicar a las polimerizaciones llevadas a cabo en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular. La Figura 1 muestra un esquema de flujo generalizado de una configuración de polimerización a alta presión (por ejemplo, tres zonas de reacción). La corriente (1) de reposición de etileno de nueva aportación, que es comprimida junto con el producto de salida del compresor Booster (Booster), por el compresor primario (Primario) dando lugar a la corriente (2). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclado a alta presión (18), y se distribuye sobre las entradas succionadoras del compresor secundario (Hiper). El compresor secundario presuriza las corrientes de alimentación de etileno hasta un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). Aunque no se representa, el esquema de flujo podría incluir una combinación y/o distribución de la corriente (2) y la corriente (18) sobre las entradas del compresor secundario.

Las corrientes (4) y/o (5) representan la alimentación de reposición del sistema de agente de transferencia de cadena (CTA). La alimentación de reposición del CTA puede, en principio, ser distribuida libremente en las principales corrientes de compresión alimentadas y/o distribuidas en la corriente lateral (8) y la corriente frontal (9). Las corrientes (4) y/o (5) de alimentación de reposición de CTA pueden ser alimentadas a una o varias entradas, entre una o varias etapas, una o varias salidas del compresor secundario y/o una o varias entradas de las zonas de reacción. El sistema de CTA puede consistir en los componentes individuales y/o múltiples, y podría incluir composiciones variables.

La corriente (6) y/o la corriente (7) muestran la alimentación de agente de ramificación. La alimentación de agente de ramificación puede, en principio, ser distribuida libremente en las principales corrientes de compresión alimentadas y/o distribuidas en la corriente lateral (8) y/o corriente frontal (9). Las corrientes (6) y/o (7) de agente de ramificación

se pueden alimentar a una o varias entradas, entre una o varias etapas, una o varias salidas del compresor secundario, a las corrientes de alimentación de etileno individuales al reactor o directamente a las zonas de reacción. La temperatura de descarga del compresor está típicamente en el intervalo de 60 a 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura entre 130 a 180 °C, mientras que el etileno de la alimentación lateral se alimenta al reactor a la temperatura de descarga del Hipercompresor, o se enfría antes de alimentar al reactor. Las dimensiones y la configuración de los reactores (Reactor) tubulares de alta presión investigados pueden ser las siguientes: diámetro interior de tubo de 35 mm a 60 mm; longitud de cada zona de reacción de 150 mm a 500 mm. En el reactor, se inicia la polimerización con la ayuda de sistemas de iniciación de radicales libres inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla a un punto de ajuste, mediante la regulación de la concentración y/o cantidad de alimentación del sistema de iniciación al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y habiendo aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10), y se separa en el separador de alta presión (HPS). El separador de alta presión separa la mezcla de reacción en una corriente rica en etileno (15), que contiene cantidades menores de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (11), que se envía para posterior separación al separador de baja presión (LPS). La corriente de etileno (15) se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar las impurezas y/o compuestos inertes.

El polímero separado en LPS se procesa luego en (12). El etileno retirado en el LPS se alimenta al compresor booster (Booster), en el que durante la compresión se recogen los condensables, tales como disolvente, aceite de lubricación y otros líquidos, y se retiran a través de la corriente (14). El producto de salida del compresor booster se combina con la corriente de etileno de reposición (1), y es comprimido luego por el compresor primario.

#### *Descripción del diagrama de flujo utilizado para el Ejemplo Comparativo A' y los ejemplos de la Invención 1' y 2'*

La Figura 2 muestra el esquema de flujo del procedimiento de polimerización a alta presión con un reactor tubular utilizado para producir el Ejemplo comparativo A' y los ejemplos de la invención 2' y 4. La corriente (1) de reposición de etileno de nueva aportación, es comprimida junto con el producto de salida del compresor Booster por dos compresores Primarios en paralelo A + B, ambos con capacidad similar, dando como resultado el flujo (2) y el flujo (3). El CTA se añade a través de (22) a la alimentación del compresor Primario A. La corriente (2) se combina con la corriente de reciclado a alta presión (18), y se distribuye sobre el flujo (4) y el flujo (19). La parte del Hipercompresor que alimenta la parte frontal (9) del reactor, recibe la alimentación de etileno de la tubería (18) a través de la tubería (19) y la tubería (5). La parte del Hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) recibe la alimentación de etileno a través de la tubería (4). La tubería (4) recibe la alimentación de etileno de la tubería (3) y etileno adicional de la tubería (18). El Hipercompresor presuriza las corrientes de alimentación de etileno hasta un nivel suficiente para alimentar el reactor (Reactor) tubular de alta presión.

La corriente (6) y/o la corriente (7) muestran la alimentación de polieno. La información sobre el sistema de Reactor se puede encontrar a continuación. En el Reactor, se inicia la polimerización con la ayuda de sistemas de iniciación de radicales libres, inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla a un punto de ajuste mediante la regulación de la concentración y/o cantidad de alimentación del sistema de iniciación al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y habiendo aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10), y se separa en el separador de alta presión (HPS). El HPS separa la mezcla de reacción en una corriente rica en etileno (15), que contiene cantidades minoritarias de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (11), que se envía para posterior separación al LPS. La corriente de etileno (15) se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar las impurezas y/o los compuestos inertes.

El polímero separado en LPS se procesa posteriormente en (12). El etileno retirado (13) en el LPS se alimenta al compresor Booster, en el que durante la compresión se recogen los condensables, tales como disolvente, aceite de lubricación y otros líquidos, y se retiran a través de la corriente (14). El producto de salida del compresor Booster se combina con la corriente de etileno de reposición (1), y es comprimido luego por los compresores Primarios.

#### *Polimerizaciones adicionales - Ejemplo A' (LDPE comparativo)*

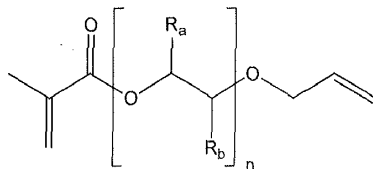
La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción (Figura 2). En cada zona de reacción, se usó agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua a través del encamisado del reactor. La presión de entrada fue de 2.220 bar, y la caída de presión en todo el sistema del reactor tubular fue de aproximadamente 300 bar. Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistió en una corriente de salida de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadido. El etileno no convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron a través de un reciclado de alta presión y un reciclado de baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de los sistemas de compresores booster, primario e hiper (secundario), según se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 2. Se alimentaron peróxidos orgánicos (véase la Tabla 4) a cada zona de reacción. Se usó isobutano como agente de transferencia de cadena (CTA), y estaba presente en cada entrada de la zona de reacción, originado por los flujos de reciclaje de baja presión y alta presión (nº. 13 y nº. 15), así como por la corriente de reposición de CTA recién inyectada nº. 22. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente nº. 1.

Después de alcanzar la primera temperatura pico (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con la ayuda del agua presurizada. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió aún más inyectando una corriente de alimentación rica en etileno fría y de nueva aportación (nº. 20), y la reacción se reinició alimentando un sistema de peróxido orgánico. Este procedimiento se repitió al final de la segunda zona de reacción, para permitir una mayor polimerización en la tercera zona de reacción. El polímero se extruyó y se peletizó (aproximadamente 30 pelets por gramo), usando una extrusora de un solo husillo, a una temperatura de fusión de aproximadamente 230-250 °C. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno con respecto a las tres zonas de reacción fue de 1.00:0,80:0,20. La velocidad del procedimiento interno fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s para las zonas de reacción 1a, 2a y 3a respectivamente. Se puede encontrar información adicional en las tablas 5 y 6.

#### Ejemplo 1' (Polímero basado en etileno de la invención)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se analizó anteriormente para el Ejemplo comparativo A'. Todas las condiciones del procedimiento son las mismas que para el Ejemplo comparativo A', excepto que el modificador de la reología (PPG-AEMA = metacrilato de poli(propilenglicol)alil éter) se añadió a través de la corriente nº. 7 y nº. 6 desde un recipiente de alimentación con un "gas del espacio de cabeza basado en nitrógeno" que comprendía menos de 1,0 por ciento en volumen de oxígeno. La cantidad de PPG-AEMA alimentada se puede encontrar en la Tabla 6. Se puede encontrar más información en la Tabla 5.

La estructura y las propiedades adicionales para PPG-AEMA se pueden encontrar a continuación:



Mn de aproximadamente 280 g/mol; n de aproximadamente 1 a aproximadamente 10; mezcla oligomérica isomérica, para cada n, Ra = H y Rb = CH<sub>3</sub>, y Ra = CH<sub>3</sub> y Rb = H).

*Síntesis de dieno asimétrico metacrilato de poli(propilenglicol)alil éter (PPG-AEMA).* Todos los monómeros de metacrilato en esta solicitud se prepararon de acuerdo con el método del Ejemplo 1 en la patente de EE. UU. 4.916.255. En este caso, se usó XUS-13402.00, un poliglicol, disponible comercialmente en The Dow Chemical Company, para elaborar el metacrilato de poli(propilenglicol)alil éter.

#### Ejemplo 2' (Polímero basado en etileno de la invención)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se analizó anteriormente para el Ejemplo de la invención 1'. Todas las condiciones del procedimiento son las mismas que para el Ejemplo 1', excepto que se usó propileno como CTA, y se añadió CTA a través de la corriente nº. 22 (véase la Figura 2), y se redujo la presión de entrada de la zona de reacción 1. El PPG-AEMA alimentado desde el recipiente de alimentación al procedimiento, y el recipiente de alimentación tenía un "gas de espacio de cabeza a base de nitrógeno" que comprendía menos del 1,0 por ciento en volumen de oxígeno. El PPG-AEMA se desoxigenó por contacto de la corriente de PPG-AEMA con nitrógeno, y la transferencia de la mezcla combinada a través de un mezclador estático, antes de entrar en el recipiente de alimentación. Este procedimiento se repitió varias veces (se retira la mezcla de N<sub>2</sub> y PPG-AEMA del recipiente de alimentación, y se envía a través del mezclador estático), hasta alcanzar el nivel de oxígeno deseado en el PPG-AEMA. La concentración final de oxígeno en el PPG-AEMA fue de menos del 10 % de la concentración de partida (ppm, como medición, basada en el peso total de PPG-AEMA más oxígeno), a temperatura y presión estándar, con aire como el "gas de espacio de cabeza" en la concentración de partida. Cada medición se realizó mediante un sensor de oxígeno K1100-KTO-P-MET y el sistema controlador de Hache Lange, con un sensor K1100-SOO y un controlador 410K/P1C00000. El sistema de sensor y controlador de oxígeno se calibraron usando una constante de la ley de Henry para el oxígeno de "244 L\*atm/mol", en el que "L" se refiere a la "cantidad en litros de PPG-AEMA" y "mol" se refiere a "moles de oxígeno en el PPG-AEMA". Se puede encontrar información adicional en las Tablas 5A, 5B y 6. Las propiedades de los polímeros se muestran en la Tabla 7 a continuación.

Tabla 4: Iniciadores

Iniciador	Abreviatura	Usado en las zonas-Rx 1/2/3/
Peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo	TBPO	si/si/no
Peróxido de di-terc-butilo	DTBP	si/si/si

45

Tabla 5A: Condiciones de presión y temperatura de ejemplos comparativos y de la invención

Ej.	Tipo	Presión entrada / bar	Temp. de inicio / °C	Temp. de reinicio 2nd zona / °C	Temp. de reinicio 3ra zona / °C	1ra temp. Pico / °C	2da temp. Pico / °C	3ra temp. Pico / °C
A'	Comp.	2.220	140	150	207	294	292	294
1'	Inv.	2.220	144	148	211	293	293	293
2'	Inv.	2.220	145	148	217	293	293	294

Tabla 5B: Distribución de CTA

Ej.	Fracción en masa de etileno de nueva aportación en la alimentación de etileno de la zona de reacción*			Relación en peso de concentración de CTA en las alimentaciones de etileno del reactor**	
	Rx-Z1	Rx-Z2	Rx-Z3	Rx-Z1/Rx-Z2	Rx-Z1/Rx-Z3
A'	0,17	0,39	0,39	1,36	1,36
1'	0,16	0,39	0,39	1,36	1,36
2'	0,16	0,39	0,39	1,38	1,38

5 \* La fracción en masa de etileno de nueva aportación es la relación de la cantidad de etileno de nueva aportación en la corriente de alimentación con respecto a la cantidad total de la corriente de alimentación basada en etileno.

\*\* La relación en peso de CTA se determina mediante cálculos de equilibrio de masas en las corrientes de flujo de procedimiento, teniendo en cuenta las conversiones en el reactor y la ubicación y/o distribución de la corriente de flujo de etileno de nueva aportación y la ubicación y/o distribución de la corriente de flujo de CTA de nueva aportación.

Tabla 6: Información adicional de los ejemplos comparativos y de la invención

Ej.	Caudal de PPG-AEMA kg de dieno por hora (1ª/2ª/3ª zonas)	PPG-AEMA (ppm en moles de dieno en corriente de alimentación basada en etileno en cada zona de reacción***) (1ª/2ª/3ª zonas)	CTA	Relación de concentración frontal de CTA frente a los flujos de alimentación secuencial*	Rendimiento hipercompresor total tonelada por hora	Rendimiento de polímero tonelada por hora**
A'	0/0/0	0/0/0	Isobutano	> 1	54,2	15,0
1'	38/18/5	142/86/86	Isobutano	> 1	54,2	14,9
2'	48/21/5	172/94/94	Isobutano	> 1	56,4	15,5

10 Observación\*: Relación(es) de concentración de CTA en la alimentación frontal basada en etileno frente a las concentraciones de CTA en corrientes de alimentación secuenciales basadas en etileno.

Observación\*\*: El rendimiento de polímero se calculó a partir de tomas de etileno de nueva aportación (nº. 1), CTA (nº. 22 y/o nº. 23) y PPG-AEMA (nº. 6 y/o nº. 7) corregidas para la corriente de purga del procedimiento (nº. 16).

15 \*\*\*La corriente de alimentación basada en etileno en cada zona de reacción se refiere a la corriente de alimentación comprimida y alimentada por el hipercompresor, y que contiene una cantidad mayoritaria de etileno (para ejemplos, mayores del 80 % en peso de etileno). También pueden estar presentes otros componentes, tales como comonomero, CTA, productos de disociación de peróxido, disolventes, etc.



Tabla 7: Propiedades del polímero de los ejemplos

Ej.	MI (I <sub>2</sub> ) (g/10 min)	Resistencia en masa fundida (cN)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
1'	4,0	4,3	0,9243
2'	3,9	8,9	0,9248
A'	4,1	7,4	0,9204

Resumen de los resultados de las polimerizaciones A' y 1' - 2'

5 Como se muestra en los ejemplos de la invención 1' y 2', los polímeros basados en etileno tienen mayores resistencias en masa fundida, como resultado del uso del uso de PPG-AEMA como modificador de la reología, y se produjeron con buena estabilidad de procedimiento y de reactor, en condiciones de reactor similares a las del Ejemplo comparativo A' sin el modificador de reología. Esto se atribuye a la selección de los agentes de transferencia de la cadena de hidrocarburos saturados e insaturados utilizados en el procedimiento, así como a un tratamiento opcional (Ejemplo 2') del modificador de la reología para reducir la concentración de oxígeno a un nivel bajo.

10

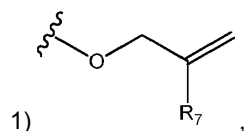
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho procedimiento polimerizar etileno y al menos un polieno asimétrico, que comprende un "extremo carbonilo alfa, beta insaturado" y un "extremo de doble enlace C-C", y

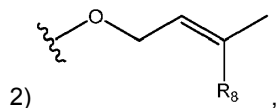
5 en el que la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; y en el que la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción i ( $i \geq 2$ ), en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1; y

10 en el que se añade al menos un agente de transferencia de cadena (CTA) a la polimerización, y en el que el CTA es un hidrocarburo saturado o un hidrocarburo insaturado

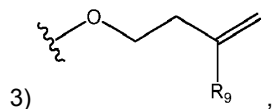
en el que el "extremo de doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:



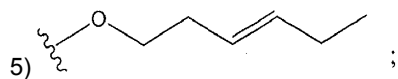
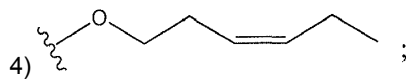
en la que R<sub>7</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>;



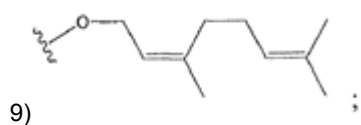
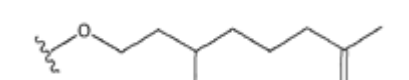
15 en la que R<sub>8</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>;

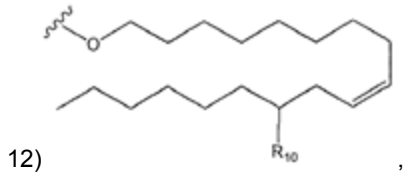
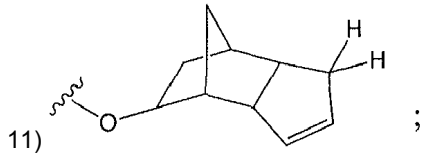
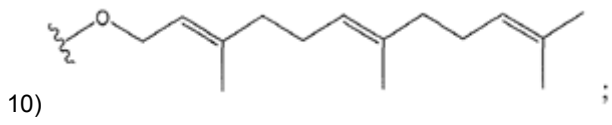


en la que R<sub>9</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>;

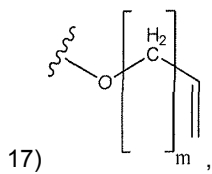
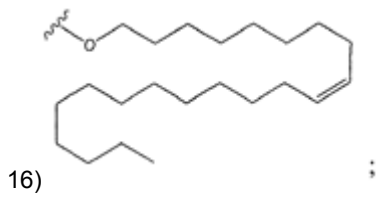
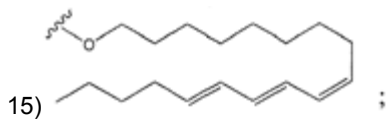
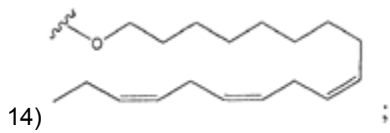
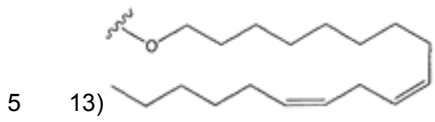


20 6) 

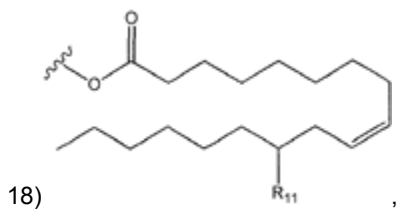




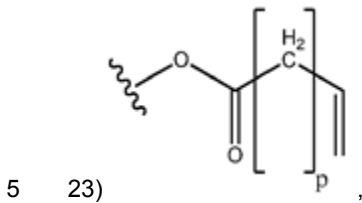
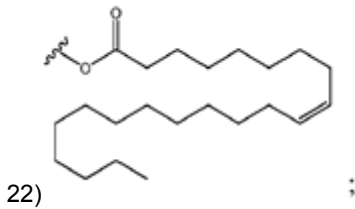
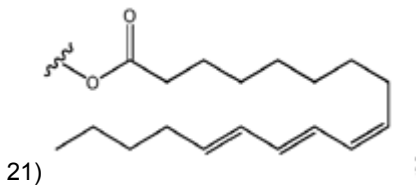
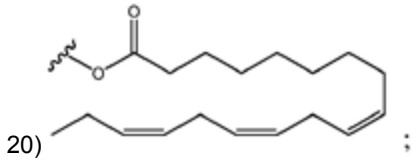
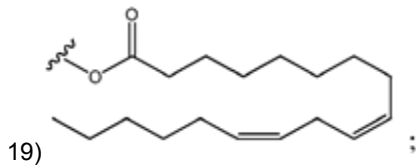
en la que R<sub>10</sub> se selecciona de H, o OH;



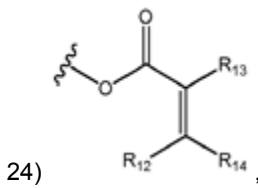
10 en la que m = de 1 a 20;



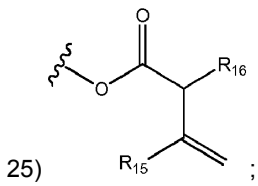
en la que R<sub>11</sub> se selecciona de H, o OH;



en la que p = de 1 a 20;



10 en la que R<sub>12</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>; R<sub>13</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>; y R<sub>14</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>, o Ph; y



en la que R<sub>15</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>; R<sub>16</sub> se selecciona de H, o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, además un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y además CH<sub>3</sub>

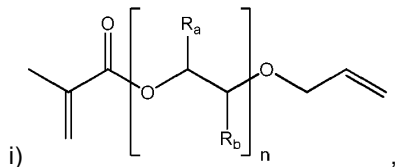
15 en el que la relación de “la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción i” con respecto a “la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción 1” es mayor que, o igual a 1; o

en el que la relación de “la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción i” con respecto a “la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción 1” es menor que 1; o

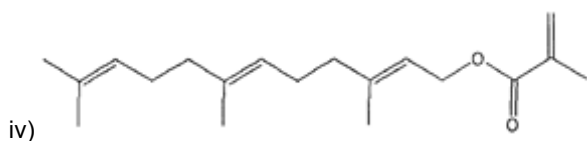
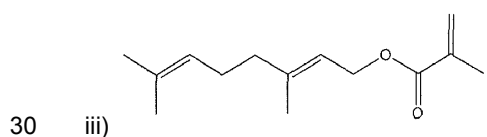
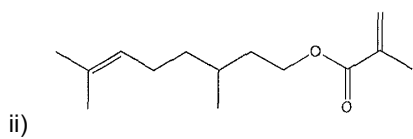
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el CTA se selecciona de un alcano, un alqueno, o

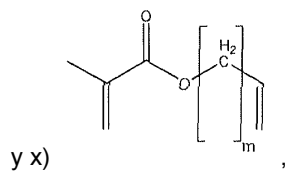
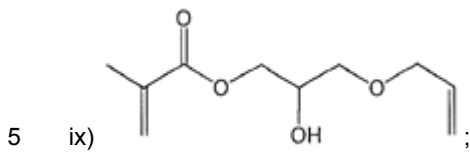
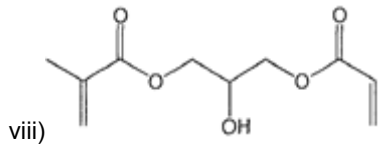
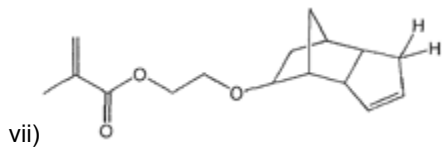
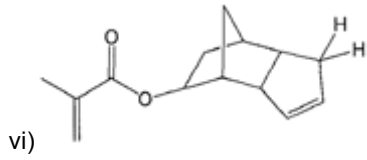
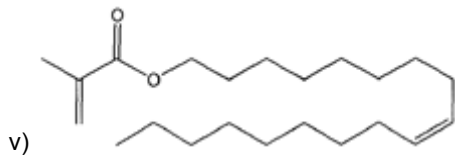
una combinación de los mismos.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el polieno se somete a un "etapa de eliminación de oxígeno" antes de ser alimentado a una zona de reacción.
- 5 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polieno se almacena en un recipiente de alimentación, y en el que el recipiente de alimentación tiene un "gas de espacio de cabeza" que comprende una cantidad inferior al 5,0 por ciento en volumen de oxígeno.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polieno se alimenta a través de una etapa de compresión directamente a la zona de reacción o directamente a la alimentación que va a la zona de reacción.
- 10 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polieno se alimenta directamente a la zona de reacción o directamente a la alimentación que va a la zona de reacción.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura máxima de la primera zona de reacción es mayor que la temperatura máxima de cada zona de reacción consecutiva aguas abajo de la primera zona de reacción.
- 15 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura máxima de la última zona de reacción es menor que la temperatura máxima de cada zona de reacción anterior.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que no se alimenta polieno a la zona de reacción 1.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade más polieno, a la zona de reacción i, en comparación con la cantidad de polieno añadida a la zona de reacción 1.
- 20 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de 10 a 100 por ciento del total de etileno alimentado a la polimerización.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.
- 25 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en los siguientes de i) hasta x):



en la que n es de 1 a 50;  $R_a$  se selecciona de H o alquilo;  $R_b$  se selecciona de H o alquilo;





en la que m = de 1 a 20.

14. Un polímero basado en etileno formado a partir del procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

10 15. Una composición que comprende el polímero basado en etileno de acuerdo con la reivindicación 14.

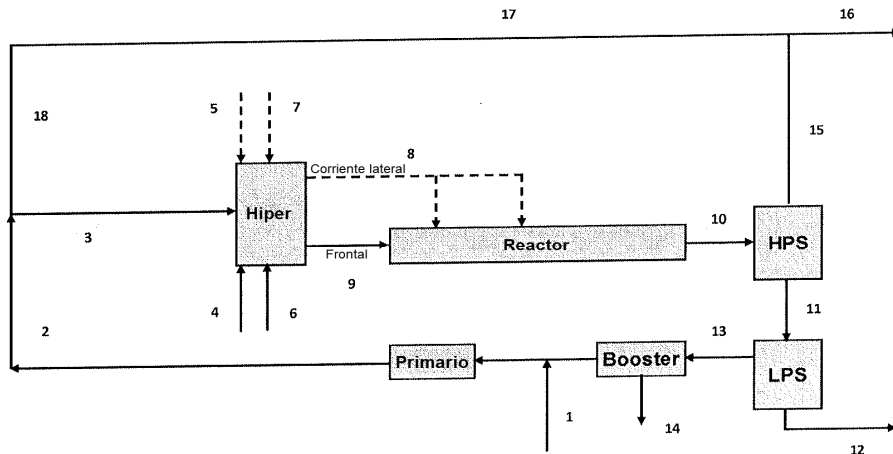


FIGURA 1

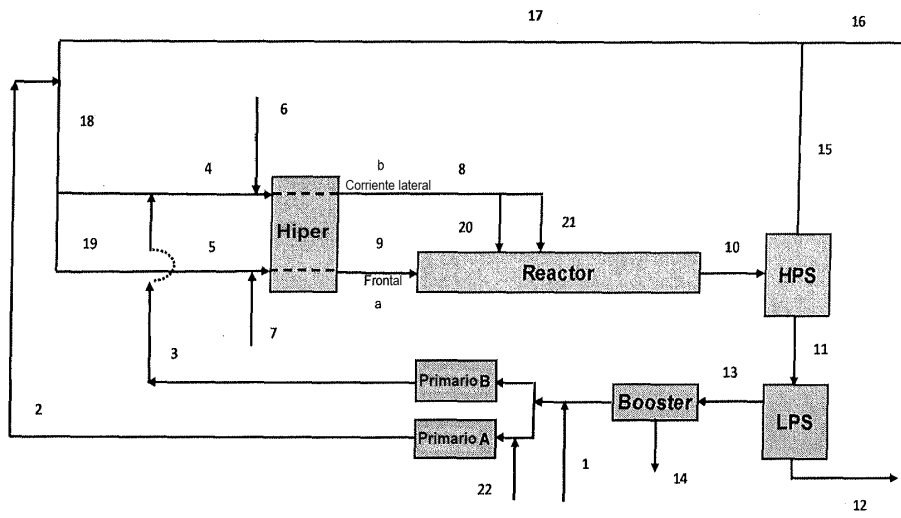


FIGURA 2