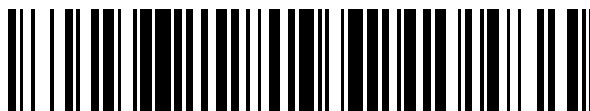


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 973**

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/US2014/072138**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15100318**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2014 E 14827373 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3087111**

54 Título: **Procedimientos para formar polímeros basados en etileno utilizando polienos asimétricos**

30 Prioridad:

26.12.2013 US 201361920899 P

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

26.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 717 973 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 formar 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. nº. 61/920899, presentada el 26 de diciembre de 2013, e incorporada en la presente memoria como referencia.

Antecedentes

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.

10 El documento de patente de EE.UU. publicado nº. 2008/0242809 describe un procedimiento para preparar un copolímero de etileno, en el que la polimerización tiene lugar en un reactor tubular a una temperatura pico entre 290°C y 350°C. El comonomero es un (met)acrilato funcional di- o superior utilizado en una cantidad de 0,008 a 0,200 por ciento en moles en función de la cantidad de copolímero de etileno.

15 El documento de patente internacional publicado nº. WO 2007/110127 describe una composición de revestimiento por extrusión que comprende un copolímero de etileno obtenido por polimerización en un reactor tubular a una temperatura pico de 300-350°C. El comonomero es un α , ω - alcadieno bifuncional.

20 El documento de patente internacional publicado nº. WO 97/45465 describe un copolímero de etileno insaturado, un método para producirlo, y su uso para producir estructuras reticuladas. El copolímero de etileno insaturado incluido en el polímero, obtenido mediante polimerización por radicales a través de un procedimiento de alta presión, de etileno, y al menos un monómero que es copolimerizable con etileno e incluye un comonomero diinsaturado de fórmula (I): $H_2C=CH-O-R-CH=CH_2$, en donde $R = -(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2CH_2O)_n-$, o $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-O-$, $m = 2-10$, y $n = 1-5$. Preferiblemente, el comonomero de fórmula (I) es 1,4-butanodiol divinil éter.

25 El documento de patente internacional publicado nº. WO 2012/057975 describe la necesidad de polímeros que comprendan agentes de transferencia de cadena monoméricos (CTA), y muestran mejor resistencia y bajo contenido soluble. El documento de patente internacional publicado nº. WO 2012/084787 describe reacciones tubulares simuladas en las que se utilizan comonomeros funcionales bi y/o superiores para aumentar el nivel de ramificación de cadena larga (LCB) en el polímero. Estos comonomeros funcionales bi y/o superiores tienen al menos un grupo vinilo y al menos un grupo de CTA, mediante los cuales se pueden formar LCB o ramificaciones T, después de la incorporación inicial en el polímero basado en etileno, por la primera funcionalidad, y posterior reacción de la
30 funcionalidad restante.

La solicitud de patente internacional nº. PCT/US13/029881 (ahora WO 2014/003837) describe un polímero basado en etileno, formado por la reacción de etileno y al menos un polieno asimétrico que comprende un "extremo alfa, beta insaturado" y un "extremo de doble enlace C-C", en donde la reacción tiene lugar en presencia de al menos un iniciador por radicales libres.

35 El impacto de los componentes multifuncionales descritos anteriormente en el polímero final a través de reacciones de acoplamiento y/o ramificación es complejo y depende del tipo y reactividad de los grupos funcionales. Un grupo funcional vinilo actuará como un comonomero y se incorporará en una cadena/molécula poliméricas. Cuando se aplica, la funcionalidad de CTA comenzará la formación de una nueva molécula de polímero, o iniciará, después de la incorporación del grupo monomérico, la formación de una LCB o una ramificación T. En un componente multi y/o
40 bifuncional para que afecte la reología del polímero, es importante que (1) reaccionen al menos dos grupos funcionales de la molécula del componente y (2) se formen ramificaciones eficaces en el polímero.

Las ramificaciones H son, o bien intermoleculares (entre dos moléculas), o bien intramoleculares (dentro de una molécula) y se forman por reacción de dos o más grupos vinilo del componente bi y/o multifuncional. La probabilidad de que los grupos funcionales reaccionen, y contribuyan a un aumento de la resistencia de la masa fundida,
45 depende de la reactividad de los grupos funcionales, el nivel de conversión general y restante, y la topología molecular del polímero, lo que muestra cómo es incorporado el componente por su primera funcionalidad de reacción. El impacto de la formación de ramificación H sobre la resistencia de la masa fundida será (1) insignificante con la formación de ramificación H intramolecular, (2) bajo para la formación de ramificación H intermolecular entre dos pequeñas moléculas poliméricas, y (3) significativo para la formación de ramificación H intermolecular entre dos
50 moléculas más grandes. Sin embargo, el último (3) podría dar lugar a la formación de geles, especialmente cuando se forman redes reticuladas entre y dentro de grandes moléculas poliméricas.

Teniendo en cuenta los datos de reacción cinética citados por Ehrlich y Mortimer en *Adv. Polymer Sci.*, vol. 7, pp. 386-448 (1970), y un nivel de conversión de etileno típico en un reactor tubular de 25-35%, se pueden hacer las siguientes observaciones generales: (i) el nivel de incorporación por pasada por el reactor es inferior al 50% para los
55 hidrocarburos diénicos, mientras que la probabilidad de formar ramificación H es inferior al 10%; (ii) un CTA

monomérico que contiene funcionalidad de monómero de acrilato tendrá un alto nivel de incorporación por pasada por el reactor, pero se requeriría reacción adicional para formar una ramificación T; y (iii) la probabilidad de que la funcionalidad de CTA reaccione, depende de la actividad de transferencia de cadena y del nivel de conversión restante. Para compuestos con una funcionalidad de CTA similar a los CTA normalmente utilizados para el procedimiento de LDPE a alta presión, la cantidad de ramificación T formada sería baja. Los componentes de (met)acrilato funcionales di o superiores darán lugar a una incorporación casi completa en el polímero, y a un nivel muy alto de reacción secundaria. La alta reactividad de los grupos funcionales hace que la distribución uniforme sobre el polímero formado en un reactor tubular sea difícil. Además, el acoplamiento o la formación de ramificación H, cuando el componente es alimentado a la primera zona de reacción, ya ocurrirá en la primera zona de reacción, lo que aumentará el riesgo de iniciar y/o formar geles del producto y la formación de incrustaciones en la primera zona de reacción, con más exposición y deterioro en las zonas de reacción/enfriamiento restantes si están presentes.

El documento de patente internacional publicado nº. WO2013/059042 describe el uso de la distribución de alimentación de etileno y/o CTA de nueva aportación para ampliar la distribución de peso molecular (MWD) y aumentar la resistencia de la masa fundida, al tiempo que todas las demás condiciones del procedimiento permanecen constantes.

Liu, J., et al., *Branched Polymer via Free Radical Polymerization of Chain Transfer Monomer. A Theoretical and Experimental Investigation*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (2007), 46, 1449-59, describe un modelo matemático para la polimerización por radicales libres de monómeros de transferencia de cadena que contienen, tanto grupos vinilo polimerizables como grupos telógenos. La arquitectura molecular del polímero se describe como pronosticada, según el modelo desarrollado, que se validó experimentalmente mediante la homopolimerización de 4-vinilbenciltiol (VBT), y su copolimerización con estireno.

Wu, P-C et al, *Monte Carlo simulation of structure of Low-Density Polyethylene; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, vol. 11, nº. 3, 352-357 (1972) describe la modelización de la formación de moléculas de polímero a través de ramificación consecutiva aplicando una simulación de Monte Carlo.

Iedema, P.D. et al., *Rheological Characterization of Computationally Synthesized Reactor Populations of Hyperbranched Macromolecules; Bivariate Seniority-Priority Distribution of LdPE, Macromolecular Theory and Simulations*, 13, 400-418 (2004) muestra las distribuciones de antigüedad y prioridad obtenidas informáticamente, con el fin de caracterizar el LDPE, utilizando cantidades reológicas, en términos de estructuras en forma de peine y de árbol de Cayley.

El procedimiento continuo del reactor de depósito agitado (CSTR), o autoclave, da lugar normalmente a un aumento de la topología polimérica molecular estructurada en árbol de Cayley, debido al nivel de LCB y a la distribución de tamaño de segmento de cadena inherentes más homogéneos, mientras que la distribución del tiempo de residencia crea trayectorias de crecimiento muy largas y muy cortas, lo que da lugar a una MWD más amplia. Además, se incorporará un comonómero de manera homogénea dentro de una zona de reacción independientemente de su reactividad. El procedimiento del reactor tubular generalmente da lugar a una topología polimérica molecular más en forma de peine, debido a las condiciones de bajo nivel de LCB de inicio y de temperatura más bajas que dan lugar a segmentos de cadena larga, mientras que la MWD se estrecha, debido a la distribución de tiempo de residencia más homogénea. Sin embargo, la falta de retromezclamiento, como está presente en un reactor CSTR, o mezclamiento axial, da lugar a una distribución de incorporación de comonómero que está fuertemente afectada por la reactividad del comonómero y la composición cambiante de los reactantes a lo largo del reactor tubular. Los comonómeros con reactividad similar al etileno, tal como el acetato de vinilo, darán lugar a copolímeros homogéneos, mientras que los comonómeros altamente reactivos, tal como los acrilatos, darán lugar a copolímeros fuertemente no homogéneos en un reactor tubular. La incorporación en una molécula polimérica más grande, en una posición más adentro de la esfera de la molécula polimérica (mayor prioridad y antigüedad en la estructura de árbol de Cayley), puede afectar la reactividad y aumentar la probabilidad de una reacción intramolecular. La incorporación en moléculas poliméricas más pequeñas (radio de giro inferior) y/o lineales (estructura de tipo peine) y/o en una posición más hacia el lado exterior de la esfera de la molécula polimérica (menor prioridad y antigüedad en una estructura de árbol de Cayley), puede afectar menos la reactividad, y aumentar la probabilidad de una reacción intermolecular.

El uso de componentes multifuncionales altamente reactivos también está sujeto a otros problemas de procedimiento y/o de polímeros, tales como la estabilidad del componente, la polimerización prematura y el potencial de formación de incrustaciones en las secciones de compresión y precalentamiento, incrustaciones en el reactor, formación de gel en el polímero, estabilidad del procedimiento que da lugar potencialmente a la descomposición del etileno, y similares.

El documento de patente internacional publicado nº. WO 2013/149699 describe la mejora de la pureza y/o estabilidad de los dobles enlaces no conjugados para reducir el porcentaje de conversión en el denominado "ensayo de conversión cero." El "ensayo de conversión cero" simula el potencial de polimerización y la formación de incrustaciones de un dieno no conjugado en una sección de precalentamiento del reactor tubular, antes de comenzar la reacción a través de la inyección/activación de un iniciador.

5 El documento de patente internacional publicado nº. WO2013/149698 describe el uso de un inhibidor para prevenir la polimerización no deseada (es decir, la polimerización prematura) en las paredes del precalentador, antes de la adición del iniciador de radicales libres, cuando se aplica un dieno no conjugado. El documento de patente internacional publicado nº. WO2013/132011 describe la prevención de incrustaciones de precalentamiento, alimentando el dieno no conjugado después de precalentar el etileno, y antes de comenzar la reacción a través de la inyección/activación con un iniciador.

El documento de patente internacional nº. WO 2012/044203 describe interpolímeros basados en etileno y procedimientos para producir los mismos.

10 El documento de patente internacional nº. WO 2013/095969 describe polímeros basados en etileno con mejor resistencia en masa fundida y procedimientos para producir los mismos.

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

15 Sigue existiendo la necesidad de dichos procedimientos que se puedan usar en combinación con componentes de acoplamiento y/o ramificación con reactividad monomérica diferenciada, para formar polímeros basados en etileno, tales como LDPE, con mejor resistencia en masa fundida, especialmente para aplicaciones de revestimientos de tipo película y por extrusión. Existe una necesidad adicional de este tipo de procedimientos que hagan un uso óptimo del componente de acoplamiento y/o ramificación, al mismo tiempo que eviten y minimicen la formación de incrustaciones y gel en el precalentador. Estas y otras necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

Compendio de la invención

20 La presente descripción proporciona procedimientos para formar polímeros basados en etileno y polímeros que se pueden obtener mediante los procedimientos como los que se definen en las reivindicaciones anexas de la presente memoria.

25 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" ("extremo carbonilo α , β insaturado") y un "extremo del doble enlace C-C", en donde la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; y en donde 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.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1, muestra un diagrama de flujo para un procedimiento de LDPE.

La Figura 2, muestra el perfil de temperatura para la configuración tubular utilizada en las polimerizaciones comparativas 1-2 y las polimerizaciones de la invención 1-3;

La Figura 3, muestra el perfil de temperatura para la configuración tubular utilizada en las polimerizaciones según la invención 4-6;

35 La Figura 4, muestra el perfil de temperatura para la configuración tubular utilizada en la Polimerización comparativa 3 y las polimerizaciones de la invención 7-8;

La Figura 5, muestra la frecuencia de incorporación de polieno (componente bifuncional) en el polímero localmente formado frente a la longitud del reactor para las polimerizaciones comparativas 1-2 y las polimerizaciones de la invención 1-2;

40 La Figura 6, muestra la frecuencia de incorporación de polieno (componente bifuncional) en el polímero localmente formado frente a la longitud del reactor para las polimerizaciones de la invención 3-5;

La Figura 7, muestra la frecuencia de incorporación de polieno (componente bifuncional) en el polímero localmente formado frente a la longitud del reactor para las polimerizaciones de la invención 6-7;

45 La Figura 8, muestra la frecuencia de incorporación de polieno (componente bifuncional) en el polímero localmente formado frente a la longitud del reactor para la Polimerización comparativa 3 y la Polimerización de la invención 8;

La Figura 9, muestra la frecuencia de LCB en el polímero localmente formado frente a la longitud del reactor para la Polimerización comparativa 1 y las polimerizaciones según la invención 5-6.

La Figura 10, muestra un diagrama de flujo para las polimerizaciones utilizadas para el Ejemplo de la invención A' y los ejemplos de la invención 1', 2' y 4'.

50 La Figura 11, muestra un diagrama de flujo para las polimerizaciones utilizadas para el Ejemplo Inventivo 3'.

La Figura 12, muestra la "frecuencia de incorporación simulada de PPG-AEMA en el polímero localmente formado frente a la longitud del reactor" para los ejemplos de la invención 1', 3' y 4'.

Descripción detallada

5 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 α , β insaturado" y un "extremo del doble enlace C-C", en donde la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; y en donde 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.

10 En una realización adicional, el número total de zonas de reacción = n . En una realización adicional, n es de 2 a 20, además de 2 a 10, y además de 2 a 6.

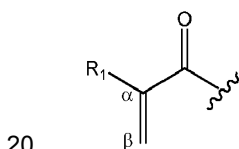
Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en esta memoria.

Polieno asimétrico

15 En una realización, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico. En una realización, el dieno asimétrico tiene un "extremo carbonilo α , β insaturado" que comprende una insaturación α , β y un grupo carbilo y un "extremo de doble enlace C-C" que comprende un doble enlace carbono-carbono.

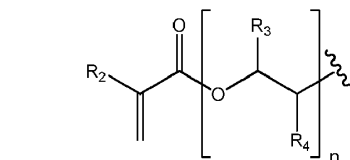
Se describen polímeros asimétricos en donde el "extremo carbonilo α , β insaturado"

a)



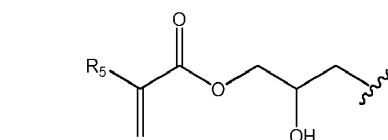
del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: en donde R_1 se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3);

b)



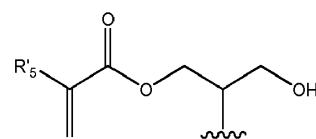
en donde R_2 se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3); R_3 se selecciona de H, CH_3 , o CH_2CH_3 ; R_4 se selecciona de H, CH_3 , o CH_2CH_3 ; y n es de 1 a 50, o de 1 a 20, o además de 1 a 10;

c)



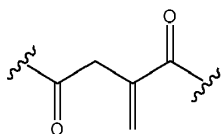
en donde R_5 se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3);

d)



en donde R'_5 se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3); y

e)



En las estructuras a) - e) anteriores, la notación "~~~~" representa una ruptura en el centro de un enlace covalente entre el "extremo carbonilo α , β insaturado" del polieno asimétrico y la estructura química restante del polieno asimétrico.

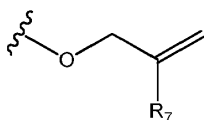
5

Se describen polímeros asimétricos en donde el "extremo carbonilo α , β insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: de a) a d), como se ha mostrado anteriormente.

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

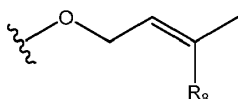
10

1)



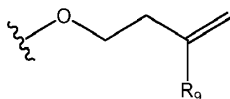
en donde R_7 se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3);

2)



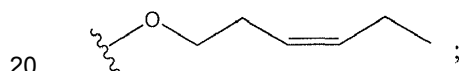
15 en donde R_8 se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3);

3)

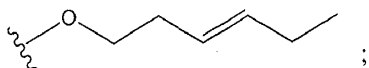


en donde R_9 se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3);

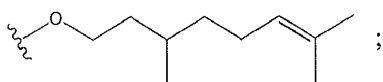
4)



5)

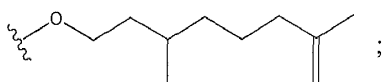


6)

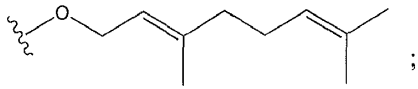


25

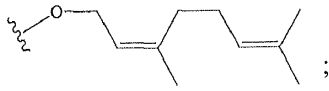
7)



8)

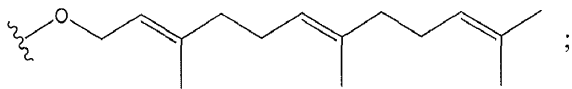


9)

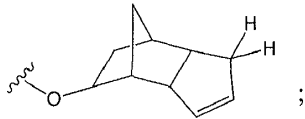


5

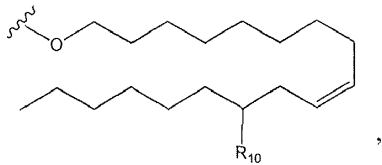
10)



11)



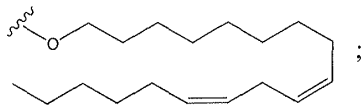
12)



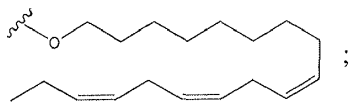
10

en donde R_{10} se selecciona de H o OH;

13)

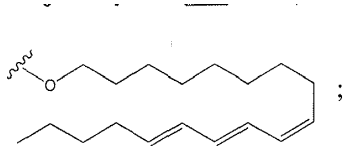


14)

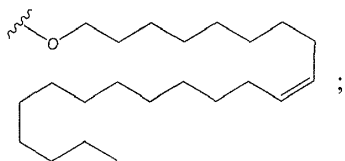


15

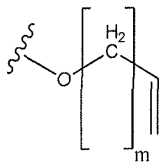
15)



16)

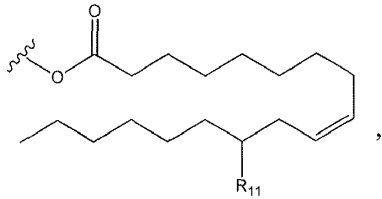


17)



en donde m = de 1 a 20;

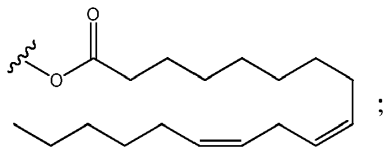
18)



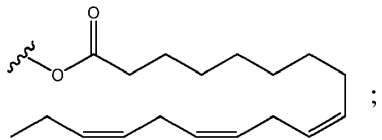
5

en donde R₁₁ se selecciona de H o OH;

19)

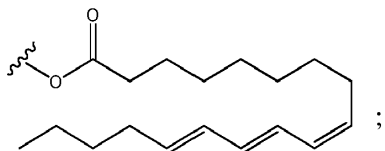


20)

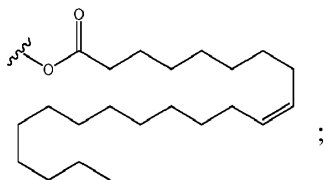


10

21)

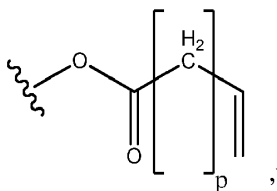


22)

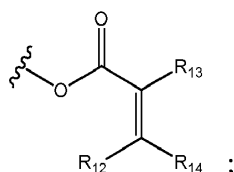


15

23)

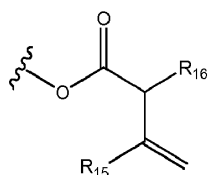


en donde p = de 1 a 20; 24)




5 en donde R_{12} se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3); R_{13} se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3); y R_{14} se selecciona de H, un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3) o un grupo fenilo (Ph); y

25)



en donde R_{15} se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3); R_{16} se selecciona de H o un alquilo C_1-C_6 (preferiblemente un alquilo C_1-C_3 y más preferiblemente CH_3).

10 En las estructuras 1) - 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.

15 Se describen polímeros asimétricos en donde 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.

Se describen polímeros asimétricos en donde 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), y 17), cada uno como se mostró antes.

20 Se describen polímeros asimétricos en donde el "extremo de doble enlace C-C" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: 1), 2), 3), 12), y 17) cada uno como se mostró antes.

Se describen polímeros asimétricos en donde 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.

25 Se describen polímeros asimétricos en donde el "extremo carbonilo α , β insaturado" del polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente: b) y c), cada uno como se mostró antes, y en otra realización, b) en la que R_3 y R_4 son ambos H; o cuando R_3 es CH_3 o CH_2CH_3 , luego R_4 es H; o cuando R_4 es CH_3 o CH_2CH_3 , luego R_3 es H;

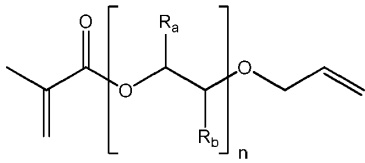
30 Se describen polímeros asimétricos en donde el "extremo carbonilo α , β insaturado" del polieno asimétrico es b) como se ha mostrado anteriormente. En una realización adicional, el "extremo carbonilo α , β insaturado" del polieno asimétrico es b) como se mostró antes, y en una realización adicional, b) en donde R_3 y R_4 son ambos H, o cuando R_3 es CH_3 o CH_2CH_3 , y R_4 es H, o cuando R_4 es CH_3 o CH_2CH_3 , y R_3 es H.

Se describen polímeros asimétricos en donde el "extremo carbonilo α , β insaturado" del polieno asimétrico es c) como se ha mostrado anteriormente.

35 La configuración de reactor comprende al menos un reactor. En una realización, el polieno asimétrico está presente en el reactor en una cantidad mayor o igual a 100 ppm en peso, basado en la cantidad total en peso de etileno en el reactor. En una realización, el polieno asimétrico está presente en una cantidad menor que, o igual a, 10000 ppm en peso, o menor que, o igual a, 5000 ppm, o menor que, o igual a, 1000 ppm, basado en la cantidad total en peso de etileno en el reactor.

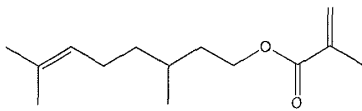
El polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:

i)

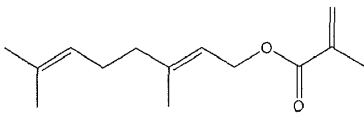


5 en donde n es de 1 a 50, además de 1 a 20 y además de 1 a 10; R_a se selecciona de H o un alquilo (preferiblemente etilo o metilo y más preferiblemente metilo); R_b se selecciona de H o un alquilo (preferiblemente etilo o metilo y más preferiblemente metilo); y preferiblemente en donde R_a y R_b se seleccionan del grupo que consiste en (i) R_a y R_b son 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);

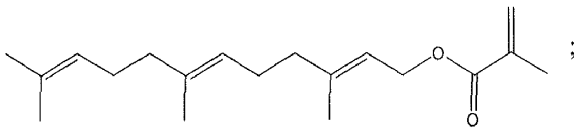
ii)



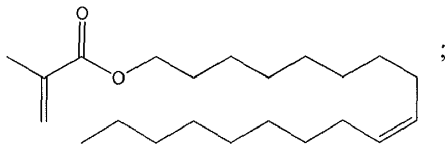
10 iii)



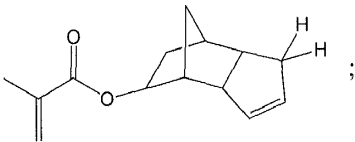
iv)



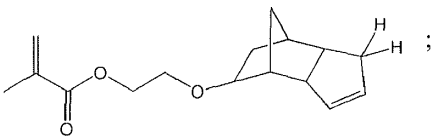
v)



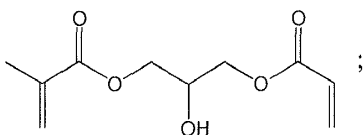
15 vi)



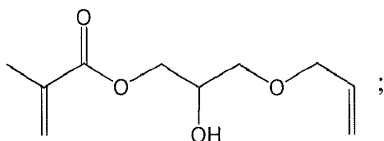
vii)



20 viii)

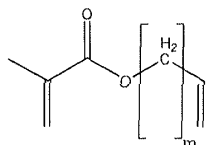


ix)



y

x)



5 en donde m = de 1 a 20.

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

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.

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

En una realización, el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en: vi), vii), viii), ix) 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.

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

En una realización, el dieno asimétrico tiene señales de RMN de ¹H de 3,0 a 6,5 ppm de desplazamiento químico.

20 En una realización, el "extremo carbonilo α, β insaturado" tiene una relación de reactividad (r₁) igual a k₁₁/k₁₂, en donde k₁₁, k₁₂ y r₁ son como se describen en Ehrlich y Mortimer, *Adv. Polymer Sci.*, vol. 7, pp. 386-448 (1970). En una realización, r₁ es menor que 0,8, o menor que o igual a 0,5, o menor que o igual a 0,3, o menor que o igual a 0,1.

En una realización, el "extremo de doble enlace C-C" tiene una relación de reactividad (r₁) igual a k₁₁/k₁₂, en donde k₁₁, k₁₂ y r₁ son como se describen en Ehrlich y Mortimer, *Adv. Polymer Sci.*, vol. 7, pp. 386-448 (1970). En una realización, r₁ es menor que 0,8, o menor que o igual a 0,7, o menor que o igual a 0,6, o menor que o igual a 0,4.

25 En una realización, la relación entre la relación de reactividad del "extremo de doble enlace CC" y la relación de reactividad del "extremo carbonilo α, β insaturado" es menor que 5, o menor que o igual a 3, o menor que o igual a 1, o menor que o igual a 0,4.

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

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

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

35 Polímero basado en etileno

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(s) comonomero(s), basado en el peso del LDPE modificado.

40

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

En las estructuras anteriores A) a D), la "||||||" 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.

5 En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, mayor que o igual a 0,015 moles del polieno asimétrico por 1000 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.

10 En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, 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 1000 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.

15 En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, al menos el 0,03 por ciento en peso del polieno asimétrico, basado en el peso del polímero. En una realización adicional, el polieno asimétrico es un dieno asimétrico como se describe en la presente memoria.

20 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.

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 (g/cm^3).

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 g/cm^3 .

25 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 g/cm^3 .

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 g/cm^3 .

30 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^3 .

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

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor que, o igual a, 0,921 g/cm^3 , además mayor que, o igual a, 0,922 g/cm^3 , además mayor que, o igual a, 0,923 g/cm^3 .

35 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero basado en etileno de la invención, como se describe en la presente memoria.

En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/ α -olefina con una densidad menor que o igual a 0,954 g/cm^3 .

40 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 (M_w (abs)), peso molecular medio en número (M_n (conv)), y/o índice de polidispersidad (M_w (abs)/ M_n (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.

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

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.

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.

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

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

Procedimiento

- 10 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 y/o monómero. En el segundo tipo, un tubo encamisado que tiene una
- 15 o más zonas de reacción se usa como un reactor. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitativas, pueden ser de 100 a 3600 metros (m), o de 1000 a 2800 m. El inicio de una zona de reacción, para cualquier tipo de reactor, se define típicamente por la inyección lateral del iniciador de la reacción, etileno, CTA (o telómero), o comonómero(s), y cualquier combinación de los mismos. Se puede llevar a cabo un procedimiento de alta presión en reactores de autoclave o tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores de autoclave y tubulares, cada uno de los cuales comprende una o más zonas de reacción.
- 20

En una realización, el procedimiento de la invención tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor de autoclave y/o tubular.

En una realización, el procedimiento de la invención tiene lugar en una configuración de reactor que comprende un reactor tubular.

- 25 En una realización, el procedimiento de la invención tiene lugar en una configuración de reactor que comprende un reactor tubular y/o reactor de autoclave. En una realización, el reactor tubular está aguas abajo del reactor de autoclave.

- A menudo se usa un CTA para controlar el peso molecular. En una realización, se añaden uno o más CTA a un procedimiento de polimerización de la invención. Los CTA suelen comprender al menos uno de los siguientes
- 30 grupos: alcanos, aldehídos, cetonas, alcohol, éter, ésteres, mercaptano o fosfina. En una realización adicional, un CTA comprende al menos un grupo de un alcano, un hidrocarburo insaturado, una cetona, un aldehído, un alcohol o éter. Preferiblemente, un CTA se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, cetonas, aldehídos, alcoholes, éteres, ésteres, mercaptanos y fosfinas. Más preferiblemente, un CTA se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, cetonas, aldehídos,
- 35 alcoholes y éteres. En una realización, un CTA se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos saturados, cetonas, alcoholes, éteres, ésteres, mercaptanos y fosfinas. Ejemplos de CTA incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metil etil cetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR-C, -E y -H (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol; y además propileno, propionaldehído, butano e isobutano. En una
- 40 realización, la cantidad de CTA utilizada es de 0,03 a 10 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla de reacción total.

En una realización en la que se añade CTA a la polimerización, la relación de la concentración de CTA en la alimentación a la zona de reacción i , en donde $i \geq 2$ y la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, con respecto a la concentración de CTA en la alimentación a la zona de reacción 1 es mayor que o igual a 1,0, o mayor que 1,5, o mayor que 2.

- 45 En una realización en la que se añade CTA a la polimerización, la relación de la concentración de CTA en la alimentación a la zona de reacción i , en donde $i \geq 2$ y la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, con respecto a la concentración de CTA en la alimentación a la zona de reacción 1 es menor que 1,0, o menor que 0,8, o menor que 0,6, o menor que 0,4.

- En una realización, el CTA se añade a la polimerización en al menos las zonas 1 y zona i , en donde $i \geq 1$, y en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en donde la relación de "la concentración de CTA en la alimentación a la zona de reacción i " con respecto a "la concentración de CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" es mayor que o igual a 1,0. Por ejemplo, las unidades de concentración de CTA de % en peso de CTA, están basadas en el peso total de la alimentación a la zona de reacción.
- 50

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 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.

5 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 utiliza un reactor multizona y describe 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.

10 Del mismo modo, los puntos de adición y la cantidad de polieno nueva aportación (agente de ramificación), 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. En una realización, el polieno de nueva aportación se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de polieno con respecto a etileno (por ejemplo, una relación en moles). El uso de un polieno (o agente de ramificación y/o acoplamiento) para ampliar la MWD y aumentar la resistencia de la masa fundida del polímero impondrá requisitos adicionales a la distribución del CTA y el polieno 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 polieno, etc.

En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular.

25 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 polieno de nueva aportación se pueden controlar de manera apropiada para lograr las relaciones deseadas de CTA con respecto a etileno y de polieno con respecto a etileno en las alimentaciones hacia y/o en las zonas de reacción.

30 En una realización, el polieno (agente de ramificación) es un dieno asimétrico como se describe en la presente memoria y se añade 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, basado en los moles totales de etileno y dieno asimétrico añadidos a la polimerización.

En una realización, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con múltiples o al menos dos zonas de reacción.

35 En una realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, zona de reacción 1 y zona de reacción i ($i \geq 2$) y en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1. En una realización, i es de 2-5, o de 2-4. En una realización, $i = 2$.

En una realización, el número total de zonas de reacción = n . En una realización adicional, n es de 1 a 20, además de 1 a 10, y además de 1 a 6.

En una realización adicional, n es de 2 a 20, además de 2 a 10, y además de 2 a 6.

40 En una realización, se añade más polieno, en masa, a la zona de reacción i en comparación con la cantidad de polieno, en masa, añadido a la zona de reacción 1. Como se usó 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 de arrastre).

45 En una realización, se añade más polieno, en masa, a la zona de reacción i en comparación con la cantidad de polieno, en masa, añadido a la zona de reacción 1. Como se usó 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 de transferencia).

50 En una realización, se añade una mayor concentración de polieno a la zona de reacción i en comparación con la concentración de polieno añadida a la zona de reacción 1. Por ejemplo, véase "cantidades en kg/h" en la Tabla 9, o "% en peso de distribución de polieno en la Tabla 4.

En una realización, se añade una mayor concentración de polieno a la zona de reacción 1 en comparación con la concentración de polieno añadida a la zona de reacción i . Por ejemplo, véase "cantidades en kg/h" en la Tabla 9, o "% en peso de distribución de polieno en la Tabla 4.

En una realización, el polieno se añade tanto a la zona de reacción 1 como a la zona de reacción i .

En una realización, no se añade polieno a la zona de reacción 1.

Dependiendo de las relaciones de reactividad del polieno y de la distribución del polieno entre las zonas de reacción, puede variar la cantidad de polieno incorporada en el polímero basado en etileno en cada zona de reacción y el extremo del polieno (es decir, "extremo carbonilo α , β insaturado" o "extremo de doble enlace C-C") que se incorpora al polímero basado en etileno.

En una realización, la relación de la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 1 con respecto a la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción i ($i \geq 2$, o de 2 a 6, o de 2 a 5, o de 2 a 4, o igual a 2) es menor que o igual a 1, o menor que 1, o menor que o igual a 0,75, o menor que o igual a 0,5. Por ejemplo, véase las relaciones de concentración en las tablas 6 y 12.

En una realización, la relación de la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 1 con respecto a la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 2 ($i = 2$) es menor que o igual a 1, o menor que 1, o menor que o igual a 0,75, o menor que o igual a 0,5. En una realización adicional, una cantidad mayoritaria de polieno incorporado en el polímero basado en etileno se incorpora a través del "extremo carbonilo α , β insaturado". Por ejemplo, véase las relaciones de concentración en las tablas 6 y 12.

En una realización, la relación de la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 1 con respecto a la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción $i + 1$ (en donde i es de 2 a $n-1$, y n es el número total de zonas de reacción) es menor que 1, o menor que 1, o menor que o igual a 0,75, o menor que o igual a 0,5.

En una realización, la relación de la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 1 con respecto a la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción i ($i = 2$ a $n-1$, en donde n es el número total de zonas de reacción) es menor que o igual a 1, o menor que 1, o menor que o igual a 0,75, o menor que o igual a 0,5, y la relación de la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción $i + 1$ con respecto a la concentración de polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción $i + 1$ es menor que 1, o menor que 1, o menor que o igual a 0,75 o menor que o igual a 0,5. En una realización adicional, una cantidad mayoritaria de polieno incorporado en el polímero basado en etileno se incorpora a través del "extremo carbonilo α , β insaturado".

En una realización, la relación de la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción $i + 1$ (i es de 2 a $n-1$ y n es el número total de zonas de reacción) con respecto a la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 2 es menor o igual que 1, o menor que 1, o menor que o igual a 0,7, o menor que o igual a 0,5. En una realización adicional, una cantidad mayoritaria de polieno incorporado en el polímero basado en etileno se incorpora a través del "extremo carbonilo α , β insaturado".

En una realización, antes de alimentarse a una zona de reacción, el polieno se alimenta a través de una etapa de compresión de un compresor secundario. En una realización, el polieno se alimenta a través de una etapa de compresión de un compresor secundario antes de ser alimentado a cada zona de reacción que recibe polieno. En otra realización, el polieno se alimenta a través de una etapa de compresión directamente a una zona de reacción o directamente a la alimentación para una zona de reacción. La elección del punto de alimentación a la reacción y/o una zona de reacción depende de varios factores, que incluyen, pero no se limitan a, la solubilidad del polieno en etileno y/o disolvente a presión, la condensación del polieno en etileno a presión y/o la formación de incrustaciones en el precalentador por polimerización prematura del polieno.

En una realización, la concentración de polieno en la alimentación total de etileno al reactor es menor que 0,2 por ciento en moles, o menor que 0,1 por ciento en moles, o menor que 0,05 por ciento en moles, o menor que 0,025 por ciento en moles, basado en el total de moles de etileno alimentado al reactor.

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

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, α -olefinas, acrilatos, metacrilatos y anhídridos, cada uno de los cuales no tiene por lo general más de 20 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina, que tienen una funcionalidad combinada de monómero y CTA, pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o, como alternativa, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de α -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 y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, los comonómeros de α -olefina se seleccionan de propileno, 1-buteno y combinaciones de los mismos.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende etileno y al menos un polieno asimétrico como las únicas unidades monoméricas.

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

10 Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros basados en etileno de la invención. Un iniciador de radicales libres, como se usa en la presente memoria, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o 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, basado en el peso de monómeros polimerizables.

15 En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción y 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 internacional n^{os}. WO 02/14379 y WO 01/68723.

25 En una realización, para el procedimiento de polimerización descrito en la presente memoria, la temperatura máxima (o pico) para cada zona de reacción es de 150°C a 360°C, o de 170°C a 350°C, o de 200°C a 340°C. En una realización adicional, la temperatura máxima para cada zona de reacción que recibe polieno de nueva aportación (es decir, polieno nuevo y/o reciclado, sin incluir el polieno de arrastre) es de 260°C a 330°C, o de 270°C a 320°C, o de 280°C a 310°C.

En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es mayor que la temperatura máxima para cada zona de reacción subsiguiente o consecutiva.

30 En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es al menos mayor que 300°C, o al menos mayor que 310°C, o al menos 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.

35 En una realización, la presión de polimerización medida en la primera entrada del reactor es de 1000 bar a 3600 bar, o de 1200 bar a 3500 bar, o de 1500 a 3400 bar, o de 2000 a 3200 bar.

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

40 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 menos del 5,0 por ciento en volumen de oxígeno.

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

Aditivos

45 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 relleno, agentes deslizantes, retardantes de fuego, auxiliares de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos del 10% del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero de la invención.

50 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

5 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 (tanto polipropileno modificador 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 de 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 US 6,545,088 (Kolthammer et al.); 6,538,070 (Cardwell, et al.); 6,566,446 (Parikh, et al.); 5,844,045 (Kolthammer et al.); 10 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

20 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, 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.

25 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 del calzado, y partes interiores de automóviles.

30 Definiciones

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.

35 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.

40 El término "mezcla" o la expresión "mezcla de polímeros", 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 formación de compuestos), o el nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

45 El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado al polimerizar monómeros, ya sea del mismo o 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 en y/o dentro del polímero.

50 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, al menos un comonómero.

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 al menos un comonómero.

55 La expresión "copolímero basado en etileno" se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de

etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y un comonomero como los únicos tipos de monómeros.

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, al menos un comonomero.

5 El término "polieno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto poliinsaturado que tiene dos o más dobles enlaces carbono-carbono.

Los términos "modificador de la reología" o "agente modificador de la reología", como se usan en la presente memoria, se refieren a los polienos, como se describe en la presente memoria, que pueden cambiar la reología del polímero, por ejemplo, aumentan G' y la resistencia de la masa fundida, cuando se incorporan al polímero.

10 El término "alquilo", como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo hidrocarburo saturado lineal, cíclico, o ramificado. Los ejemplos no limitativos de grupos alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo (o 2-metilpropilo), etc. En una realización, los alquilos tienen de 1 a 20 átomos de carbono.

15 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 1000 bar (100 MPa).

La expresión "fracción de masa", como se usa en la presente memoria, se refiere a la relación de masa de un componente en una mezcla con respecto a la masa total de la mezcla. La fracción de masa se puede determinar calculando las relaciones entre cantidades de masa o flujos de masa.

20 El término "alimentación" o la expresión "corriente de alimentación", como se usan en la presente memoria, se refieren al reactante de nueva aportación y/o reciclado añadido a una zona de reacción en una entrada. Una alimentación puede consistir en polieno o etileno, comprender polieno o etileno, o comprender polieno y etileno.

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 secuencial.

25 La expresión "de reposición", cuando se usa en la presente memoria en referencia a un reactante (es decir, "etileno de reposición", "CTA de reposición", "polieno de reposición", etc.), se refiere a la corriente de alimentación del reactante necesaria para compensar el reactante convertido y/o perdido en el procedimiento de polimerización a alta presión.

30 La expresión "de nueva aportación", cuando se usa en la presente memoria en referencia a un reactante (es decir, "etileno de nueva aportación", "polieno de nueva aportación"), se refiere al reactante obtenido de una(s) fuente(s) externa(s) y no internamente obtenido de una(s) fuente(s) reciclada(s). Por ejemplo, en una forma de realización, el etileno de nueva aportación se usa como "etileno de reposición" requerido para compensar el etileno consumido por la polimerización y/o pérdida, por ejemplo, purga del procedimiento y etileno residual en el polímero.

35 La expresión "zona de reacción", como se usa en la presente memoria, se refiere a una zona de reactor donde la reacción de polimerización se inicia o se reinicia mediante la adición de radicales libres o componentes que se disocian en y/o generan radicales libres. Típicamente, el medio de reacción se calienta y/o se enfría mediante un medio de transferencia de calor que fluye por el encamisado que rodea al reactor. Una zona de reacción también puede comenzar con la adición de etileno de nueva aportación y/o radicales libres o componentes que se disocian en y/o generan radicales libres.

40 La expresión "zona de reacción", como se usa en la presente memoria, se refiere a la primera zona de reactor donde la polimerización se inicia 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, 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, radicales, y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales; sin embargo, la n -ésima 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

Los términos "actividad de CTA" y "coeficiente de actividad de transferencia de cadena (valor C_s)" como se usan en la presente memoria, se refieren a la relación entre la "velocidad de transferencia de cadena" y la "velocidad de propagación de etileno". Véase las referencias a Mortimer proporcionadas en la página 34.

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 Booster puede consistir en bastidores de compresor únicos o múltiples, y se puede combinar potencialmente con bastidor(es) de compresor Primario.

El compresor Primario (Primario) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno de nueva aportación entrante, y/o b) el reciclado de baja presión proveniente del 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 bastidor(es) de compresor Booster.

El Hipercompresor (Hiper), o compresor Secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno proveniente 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 constar de uno o varios bastidores de compresor.

La expresión "polímero localmente formado", como se usa en la presente memoria, se refiere a un producto polimérico producido en una ubicación de reacción dada, por ejemplo, una zona de reacción dada. El polímero localmente formado puede consistir en nuevas moléculas poliméricas o nuevo polímero añadidos como ramificaciones de cadena larga a moléculas poliméricas ya formadas.

Las expresiones "que comprenden", "que incluyen", "que tienen" 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 la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delineado o enumerado.

Métodos de ensayo

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.

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 proporcionó 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 proporcionó en gramos eluidos por 10 minutos.

Método GPC: Datos de GPC convencional por cromatografía por permeación en gel de triple detector (TDGPC) - un sistema de cromatografía por permeación en gel de triple detector (3D-GPC o TDGPC) que consiste en un cromatógrafo de alta temperatura de Polymer Laboratories (ahora Agilent) Modelo 220, provisto de un detector de dispersión de luz láser (LS) de 2 ángulos Modelo 2040 (Precision Detectors, ahora Agilent), se usa un detector infrarrojo IR-4 de Polymer Char (Valencia, España) y un viscosímetro de disolución (DP) de 4 capilares (Visotek, ahora Malvern). La recolección de datos se realiza utilizando la caja de adquisición de datos de Polymer Char DM 100 y el programa informático relacionado (Valencia, España). El sistema también está provisto de un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (ahora Agilent).

Se utilizan columnas GPC de alta temperatura que consisten en cuatro columnas mixed A LS de 30 cm y 20 µm de Polymer Laboratories (ahora Agilent). El compartimento del carrusel de muestras funciona a 140°C, y el compartimento de la columna funciona a 150°C. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). El disolvente se barre con nitrógeno. Las muestras de polímero se agitan suavemente a 160°C durante cuatro horas. El volumen de inyección es de 200 microlitros. El caudal a través del GPC se establece en 1,0 ml/minuto.

La calibración de la columna y los cálculos del peso molecular de la muestra se realizan con el programa informático "GPC One" de Polymer Char. La calibración de las columnas de GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrecha. Los pesos moleculares de los patrones de poliestireno varían de 580 a 8.400.000 g/mol, y se organizan en 6 mezclas "cócteles", con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales.

Los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno usando la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968)): $M_{polietileno} = A(M_{poliestireno})^B$. En esta ecuación, B tiene un valor de 1,0, y el valor experimentalmente determinado de A es de aproximadamente 0,38 a 0,44.

- 5 La curva de calibración de la columna se obtiene ajustando un polinomio de primer orden a los respectivos puntos de calibración equivalentes de polietileno, obtenidos de la ecuación anterior a los volúmenes de elución observados.

Los pesos moleculares medio en número y medio en peso convencionales (M_n (conv) y M_w (conv), respectivamente) se calculan de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\overline{M_n} = \frac{\sum Wf_i}{\sum (Wf_i / M_i)} \quad , \quad \overline{M_w} = \frac{\sum (Wf_i * M_i)}{\sum Wf_i}$$

- 10 en las que, Wf_i es la fracción en peso del componente i -ésimo y M_i es el peso molecular del componente i -ésimo. La distribución de peso molecular (MWD) se expresa como la relación del peso molecular medio en peso (M_w) con respecto al peso molecular medio en número (M_n).

- 15 El valor A se determina ajustando el valor A en la ecuación de Williams y Ward, hasta el M_w , el peso molecular medio en peso, calculado utilizando la ecuación anterior, y el polinomio de volumen de retención correspondiente, de acuerdo con el valor independientemente determinado de M_w , obtenido de acuerdo con una referencia de homopolímero de polietileno lineal, con un peso molecular medio en peso absoluto conocido de 115.000 g/mol según lo medido por LALLS, de una manera trazable al polietileno de homopolímero estándar NBS1475.

El peso molecular medio en peso absoluto (M_w (abs)) se caracteriza mediante el detector LS y el detector de concentración IR-4 usando la siguiente ecuación:

20
$$M_w(abs) = K_{LS} * \frac{\sum(LS_i)}{\sum(IR_i)} \quad ,$$

en donde $\sum(LS_i)$ es el área de respuesta del detector LS, $\sum(IR_i)$ es el área de respuesta del detector IR-4, y K_{LS} es la constante del instrumento, que se determina utilizando un patrón NIST 1475 con concentración conocida y valor certificado para el peso molecular medio en peso de 52.000 g/mol.

El peso molecular absoluto en cada volumen de elución se calcula utilizando la siguiente ecuación:

25
$$M_{LS,i} = K_{LS} * \frac{LS_i}{IR_i} \quad ,$$

en donde K_{LS} es la constante determinada del instrumento, LS_i e IR_i son las respuestas de los detectores LS e IR del mismo componente de elución i -ésimo.

El peso molecular medio en número absoluto y medio zeta se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$M_n(abs) = K_{LS} \frac{\sum(IR_i)}{\sum(IR_i) / \left(\frac{LS_i}{IR_i}\right)} \quad , \quad M_z(abs) = K_{LS} \frac{\sum IR_i * \left(\frac{LS_i}{IR_i}\right)^2}{\sum IR_i * \left(\frac{LS_i}{IR_i}\right)}$$

- 30 Se realizó una extrapolación lineal en la gráfica $\log M_{LS,i}$ - volumen de elución, cuando los datos de $\log M_{LS,i}$ se dispersaron, debido a las bajas respuestas de los detectores LS o IR.

- 35 **Método convencional para las sustancias extraíbles con hexano** - Pelets de polímero (del procedimiento de polimerización y peletización, sin modificaciones adicionales); aproximadamente 2,2 gramos por prensa) se prensan en una prensa Carver a un espesor de 3,0-4,0 mils. Los pelets se prensan a 190°C durante 3 minutos a 40.000 lb_f. Se usaron guantes sin residuos (PIP* CleanTeam* CottonLisle Inspection Gloves, número de pieza: 97-501) para así no contaminar las películas con aceites residuales de las manos del operario. Las películas se cortaron en cuadrados de "2,54 cm x 2,54 cm (1 pulgada x 1 pulgada)", y se pesaron (2,5 ± 0,05g). Las películas se extrajeron durante dos horas, en un recipiente con hexano, que contenía aproximadamente 1000 ml de hexano, a 49,5 ± 0,5°C, en un baño de agua caliente. El hexano usado fue una mezcla de "hexanos" isómeros (por ejemplo, Hexanes (Optima), Fisher Chemical, fase móvil de alta pureza para HPLC y/o disolvente de extracción para aplicaciones de GC). Después de dos horas, se retiraron las películas, se lavaron con hexano limpio, y se secaron en un horno a vacío (80 ± 5°C) con vacío completo (ISOTEMP Vacuum Oven, Modelo 281A, a aproximadamente 76,2 cm (30 pulgadas) de Hg) durante 2 horas. Después las películas se pusieron en un desecador, y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente durante un mínimo de una hora. Después las películas se volvieron a pesar, y se calculó la cantidad de masa perdida debido a la extracción en hexano. Este método se basa en 21 CRF 177.1520 (d) (3) (ii), con una desviación del protocolo de la FDA al usar hexanos en lugar de n-hexano.
- 45

Método para la recolección de la fracción soluble de sustancias extraíbles con hexano para GPC y resonancia magnética nuclear (RMN) - Se utiliza el método anterior para las sustancias extraíbles con hexano convencionales. Para los cálculos analíticos y la preparación de fracciones solubles para los ensayos con GPC, se utilizan 2,5 g de película como se describió anteriormente. Para la preparación de fracciones solubles para RMN, se utilizan 7,5 g de película.

El hexano restante, incluido el hexano utilizado para el lavado, se reduce para recoger la fracción soluble. Se pueden usar destilación, evaporación rotacional u otras técnicas equivalentes para eliminar el disolvente. El hexano se reduce hasta que queden 100-150 mililitros de disolución. El hexano restante se transfiere a un plato de evaporación previamente pesado. El plato de evaporación se calienta ligeramente bajo nitrógeno hasta que se seque. Una vez evaporado a sequedad, el plato se transfiere a un horno a vacío a temperatura ambiente durante al menos 12 horas. El peso del residuo se calcula para determinar el porcentaje en peso de las sustancias extraíbles con hexano. El residuo restante se analiza por GPC y RMN.

G' reológico - La muestra usada en la medición de G' se preparó a partir de una placa de moldeo por compresión. Se puso un trozo de hoja de aluminio en una placa de apoyo, y se puso una plantilla o molde en la parte superior de la placa de apoyo. Se pusieron aproximadamente 12 gramos de resina en el molde, y se colocó un segundo trozo de hoja de aluminio sobre la resina y molde. Después se colocó una segunda placa de apoyo en la parte superior de la hoja de aluminio. El conjunto total se colocó en una prensa de moldeo por compresión, que se hizo funcionar en las siguientes condiciones: 3 min a 150°C y 1 MPa (10 bar) de presión, seguido de 1 min a 150°C y 15 MPa (150 bar), seguido de un enfriamiento rápido de "1,5 min" hasta la temperatura ambiente, a 15 MPa (150 bar). Se troqueló un disco de 25 mm de la placa moldeada por compresión. El espesor del disco fue de aproximadamente 2,0 mm.

La medición de la reología para determinar G' se llevó a cabo en un entorno de nitrógeno, a 170°C, y a una deformación del 10%. El disco troquelado se colocó entre dos placas paralelas de "25 mm" colocadas en un horno de reómetro ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalentó durante al menos 30 minutos, a 170°C, y el espacio de las placas paralelas de "25 mm" se redujo lentamente hasta 1,65 mm. Después se dejó que la muestra permaneciera durante exactamente 5 minutos en estas condiciones. Después se abrió el horno, el exceso de muestra se recortó con cuidado alrededor del borde de las placas, y se cerró el horno. Se midieron el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdidas (G'') de la muestra mediante una cizalladura oscilatoria de pequeña amplitud, de acuerdo con un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando se puede obtener un valor de G'' inferior a 500 Pa a 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencia, se usaron 1- puntos (espaciados logarítmicamente) por década de frecuencia.

Los datos se representaron gráficamente (G' (eje Y) frente a G'' (eje X)) en una escala log-log. La escala del eje Y cubría el intervalo de 10 a 1000 Pa, mientras que la escala del eje X cubría el intervalo de 100 a 1000 Pa. Se usó el programa informático Orchestrator para seleccionar los datos en la región en la que G'' fue entre 200 y 800 Pa (o usando al menos 4 puntos de medición). Los datos se ajustaron a un modelo polinomial logarítmico usando la ecuación de ajuste $Y = C1 + C2 \ln(x)$. Usando el programa informático Orchestrator, G' a G'' igual a 500 Pa se determinó por interpolación.

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.

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/s². La fuerza de tracción se registró como una función de la velocidad de enrollado de los rodillos prensadores. 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/sec²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del tambor = 12 mm.

Medición de contenido en gel -

1. Aparato: El aparato consistía en una extrusora de laboratorio de 4 zonas, Modelo OCS ME 20, con una "boquilla de cinta de 150 mm (boquilla de película fundida)", una unidad de bobinado CR-8, una cuchilla de aire y una cámara de barrido de línea FS-3 (resolución de 50 micrómetros; disponible de OCS Optical Control Systems GmbH Hullener Feld 36, 58454 Witten, Alemania, o un equivalente).

2. Ajustes específicos del material para la fabricación de películas: El ajuste de temperatura para las zonas de calentamiento en el cilindro y la boquilla se determina para un polímero basado en etileno de acuerdo con los intervalos de MFR en dos grupos, de la siguiente manera:

Grupo 1: intervalo de MFR 1,5-3 g/10 min (190°C/2,16 kg), temperaturas: 160 (la primera zona)/180/180/180/180°C (boquilla).

Grupo 2: intervalo de MFR 3-6 g/10 min (190°C/2,16 kg), temperaturas: 150/150/150/150/150°C.

Parámetros preestablecidos: velocidad de rotación (tornillo): 70 rpm; velocidad de arrastre: 4 m/min; El espesor de la película colada fue de 76 µm ± 5 µm.

- 5 3. Medición: Un análisis inspecciona 50 lotes, donde un lote se define como un volumen de película de 24,6 cm³ que corresponde a una superficie específica de "0,324 m²" para un espesor de película de 76 µm.
4. Análisis: GI200 = la suma promedio de 50 lotes de "las áreas de todos los geles con un diámetro superior a 200 µm en cada lote". El diámetro del gel se determina como el diámetro de un círculo que tiene un área equivalente.

Parte experimental

Simulaciones de polimerización

- 10 Un modelo de simulación de polimerización con esquema de reacción aplicado y cinética es descrito por Goto et al., como se analizó anteriormente. Otros marcos de modelos de reactores y productos están disponibles a través de Aspen Plus de Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, EE. UU.; y PREDICI de Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemania. Las respuestas del procedimiento y del producto pronosticadas por estos marcos modelo están determinadas por los parámetros del reactor y el esquema de reacción y los parámetros
- 15 cinéticos aplicados. El esquema de reacción y los parámetros cinéticos aplicados se describen a continuación.

Las simulaciones de polimerización se lograron con el modelo de simulación Goto LDPE como se describe a continuación: S. Goto et al; *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 36, 21-40, 1981 (Title: *Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally*).

- 20 Los datos cinéticos utilizados por Goto et al. se derivaron de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a alta presión realizados a temperaturas, presiones y concentraciones de polímeros variables, como se describe a continuación: K. Yamamoto, M. Sugimoto; *Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene*; *J. Macromol. Science-Chem.*, A13 (8), pp. 1067-1080 (1979). Las siguientes etapas de reacción elementales han sido descritas por Goto et al.: i) propagación de etileno, ii) terminación de
- 25 radicales, iii) retromordida o formación de SCB, iv) transferencia a polímero o formación de LCB, v) eliminación beta de radicales secundarios que dan lugar a la formación de vinilo, y vi) eliminación beta de radicales terciarios que dan lugar a la formación de vinilideno.

- Véase la Tabla 1 para los datos cinéticos de las reacciones principales, en donde ko es el factor pre-exponencial o de frecuencia; Ea es la energía de activación, que refleja la dependencia de la temperatura; y ΔV es el volumen de
- 30 activación, que refleja la dependencia de la presión. Todas las constantes cinéticas son de Goto et al., excepto los valores de ko, Ea y ΔV para la retromordida, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de las ramificaciones de metilo (según se analiza mediante la técnica de RMN de ¹³C) en polietileno de alta presión, en función de las condiciones de presión y temperatura.

Tabla 1: Constantes cinéticas para las reacciones principales

| Reacción | ko | Ea | ΔV |
|---|------------------------|---------|----------------------|
| Unidades | m ³ /h/kmol | cal/mol | cm ³ /mol |
| Propagación | 5,63E+11 | 10520 | -19,7 |
| Terminación | 3E+11 | 3000 | 13 |
| Retromordida | 2,6E+12 | 12130 | -14 |
| Transferencia al polímero | 1,75E+12 | 14080 | 4,4 |
| Eliminación beta de radicales secundarios | 5,82E+11 | 15760 | -22,6 |
| Eliminación beta de radicales terciarios | 8,51E+10 | 14530 | -19,7 |

- 35 Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se dan en la Tabla 2. Las constantes cinéticas no se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas en el valor de Cs (ks / kp), según lo determinado por Mortimer (véanse las

referencias en la página 34), y la cinética de propagación de etileno dada por Goto et al. (véase la Tabla 1).

Los polienos se han descrito, y modelado, mediante la asignación de relaciones de reactividad cinética r_1 y r_2 (véanse las tablas 2 y 3 a continuación). Las relaciones de reactividad cinética r_1 y r_2 están, por definición, vinculadas a la cinética de propagación del etileno por sus dependencias de temperatura (E_a) y presión (V). En las simulaciones, se supuso que los polienos no presentan actividad de transferencia de cadena adicional. Además, para el consumo total, la incorporación y la formación de la ramificación H (inter e intramolecular), se ha supuesto que, después de la incorporación de un grupo funcional, la reactividad del otro grupo funcional no se ve afectada. En realidad, la reactividad del segundo grupo funcional disminuirá después de la incorporación del polieno a través de su grupo funcional primario en una molécula de polímero. Sin embargo, esta suposición no afectará la primera parte de este estudio, como se describe en las tablas 4 a 6. Este estudio se centra en la incorporación y posicionamiento óptimos del polieno a través de la reacción del primer grupo funcional, con el fin de optimizar el uso y la aplicación del polieno, en lo que respecta a la mejora de las propiedades reológicas, y la prevención o reducción de incrustaciones en el reactor y el precalentador y la formación de gel en el producto final. La segunda parte del estudio, que comprende los resultados reales de la polimerización y las simulaciones de estos, se centra en la incorporación del modificador de la reología en el polímero, y la conversión a ramificaciones H, con el fin de aumentar la resistencia de la masa fundida y los valores G' del polímero formado. El impacto final de una ramificación H formada dependerá de su "orden interno" y su ubicación en la topología molecular. El impacto de la formación de ramificación H en la resistencia de la masa fundida será el siguiente: (1) insignificante para la formación de ramificación H intramolecular, (2) baja para la formación de ramificación H intermolecular entre dos moléculas pequeñas de polímero, y (3) significativa para la formación de ramificación H intermolecular entre dos moléculas más grandes. Se supone que la relación intermolecular e intramolecular de la ramificación H es constante para un tipo de polieno, además (2) se potencia al alimentar el polieno a una o más zonas de reacción inferiores, además (3) se potencia al alimentar el polieno más a una o más zonas de reacción frontales.

Tabla 2: Constantes cinéticas para CTA y polienos seleccionados (componentes bifuncionales)

| Componente | Transferencia de cadena a modificador | | | Relaciones de reactividad | |
|-----------------------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | k_{ao} m ³ /h/kgmol | E_a cal/mol | ΔV cm ³ /mol | r_1 (k_{11}/k_{12}) | r_2 (k_{22}/k_{21}) |
| Propileno (CTA) | 2,20E+11 | 13220 | -16,7 | 3,10 | 0,77 |
| Propionaldehído (CTA) | 1,07E+11 | 9720 | -8,4 | 0,00 | 0,00 |
| Isobutano (CTA) | 3,51E+11 | 14020 | -16,7 | 0,00 | 0,00 |
| Enlace de dieno A (Polieno) | 0 | NA | NA | 0,08 | 12,50 |
| Enlace de dieno B (Polieno) | 0 | NA | NA | 0,40 | 2,50 |

NA - no aplicable

Tabla 3: Relaciones de reactividad para polienos (componentes del modelo bifuncional)

| | | Relaciones de reactividad | | |
|-----------------|----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | r_{1B}/r_{1A} | r_1 (k_{11}/k_{12}) | r_2 (k_{22}/k_{21}) |
| Bi-acrilato sim | Enlace A | 1 | 0,08 | 12,50 |
| | Enlace B | | 0,08 | 12,50 |
| Acrilato asim | Enlace A | 5 | 0,08 | 12,50 |
| | Enlace B | | 0,40 | 2,50 |
| Dieno HC sim | Enlace A | 1 | 1 | 1 |
| | Enlace B | | 1 | 1 |

Bi-acrilato sim = bi-acrilato simétrico
 Acrilato asim = acrilato asimétrico
 Dieno HC sim = dieno de hidrocarburo simétrico

La actividad de transferencia de cadena y los datos del esquema de reactividad del comonomero se describen a continuación: P. Ehrlich, G.A. Mortimer, *Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene*, *Adv. Polymer Sci.*, vol 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization*; vol. 4, p 881-900 (1966); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization*. Part IV. *Additional study at 1360 atm and 130°C*; vol 8, pp. 1513-1523 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization*. Part V. *The effect of temperature*; vol 8, pp. 1535-1542 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure*, vol 8, pp. 1543-1548 (1970); y G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depleteable transfer agents*, vol 10, pp. 163-168 (1972).

Descripción de los diagramas de flujo

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo generalizado de una configuración simulada de planta de polimerización a alta presión que contiene un reactor tubular. La corriente (1) es la alimentación de reposición de etileno de nueva aportación, que se comprime junto con el producto saliente del Booster por la corriente Primaria (2). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (18) y se distribuye sobre las entradas de succión del Hipercompresor. El Hipercompresor presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). Aunque no se representa, el diagrama de flujo podría incluir una combinación y/o distribución parcial de la corriente (2) y la corriente (18) sobre las entradas del Hipercompresor.

Las corrientes (4) y/o (5) ilustran la alimentación de reposición del sistema de CTA. La alimentación de reposición de CTA puede, en principio, distribuirse libremente sobre las corrientes de compresión principales alimentadas y/o distribuidas sobre la corriente lateral (8) y la corriente frontal (9). Las corrientes de reposición de CTA (4) y/o (5) se pueden alimentar a la(s) entrada(s), entre la(s) etapa(s), salida(s) del Hipercompresor y/o entrada(s) de las zonas de reacción. El sistema de CTA puede consistir en componentes únicos y/o múltiples e incluir composiciones variables.

La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de polieno. La alimentación de polieno puede, en principio, distribuirse libremente sobre las corrientes de compresión principales alimentadas y/o distribuidas sobre la corriente lateral (8) y la corriente frontal (9). Las corrientes de polieno (6) y/o (7) pueden alimentarse a la(s) entrada(s), entre la(s) etapa(s), en la(s) salida(s) del Hipercompresor, las corrientes de alimentación de etileno individuales al reactor y/o directamente a las zonas de reacción. La temperatura de descarga del Hipercompresor está típicamente en el intervalo de 60 a 100°C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción típicamente se precalienta a una temperatura de 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 del Reactor se dan en la Tabla 4. En el Reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de sistemas de iniciación por radicales libres, inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto establecido regulando la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al inicio de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y después de haber aplicado varias 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 pequeñas cantidades de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (11) que se envía para su 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 retirar las impurezas y/o compuestos inertes.

El polímero separado en LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno retirado (13) en el LPS se alimenta al Booster, donde, durante la compresión, los condensables tales como el disolvente, el aceite lubricante y otros se recogen y retiran a través de la corriente (14). El producto de salida del Booster se combina con la corriente de reposición de etileno (1) y la mezcla luego es comprimida por el compresor Primario.

Condiciones generales de polimerización utilizadas en polimerizaciones comparativas y de la invención

Se han simulado todas las polimerizaciones comparativas y de la invención, con una concentración total de 100 mol ppm de agente de ramificación (polieno), en la alimentación total de etileno, mientras que el índice de fluidez en masa fundida (I_2) del producto final se mantuvo a 4 dg/min ajustando la concentración de CTA en las simulaciones.

Configuraciones de reactor y de alimentación utilizadas en polimerizaciones comparativas y de la invención

La Tabla 4 muestra la configuración del reactor (es decir, las dimensiones, la disposición, la alimentación de etileno aplicada, la distribución de alimentación de polieno) utilizada para las polimerizaciones comparativas y de la invención simuladas. Las distribuciones de alimentación muestran el porcentaje de la corriente de alimentación de etileno o polieno total alimentada a cada zona de reacción.

La notación "100/0/0/0" significa que toda la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la primera zona de

- reacción, al tiempo que no se alimentan nuevas corrientes de alimentación a las zonas de reacción segunda, tercera y cuarta. El etileno o polieno recibido en la segunda, tercera, y cuarta zonas de reacción se transfiere desde las zonas de reacción anteriores. Del mismo modo, las notaciones "65/35/0/0" y "35/65/0/0" significan que el 65% de la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la primera zona de reacción (o segunda zona de reacción) y el 35% de la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la segunda zona de reacción (o primera zona de reacción), al tiempo que no se alimentan corrientes de alimentación de nueva aportación a la tercera y cuarta zonas de reacción. El etileno o polieno recibido en la tercera y cuarta zonas de reacción se transfiere desde las zonas de reacción anteriores.
- La notación "25/25/50/0/0" significa que el 25% de la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la primera y segunda zonas de reacción y el 50% de la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la tercera zona de reacción, al tiempo que no se alimentan corrientes de alimentación de nueva aportación a las zonas de reacción cuarta y quinta. El etileno o polieno recibido en la cuarta y quinta zonas de reacción se transfiere desde las zonas de reacción anteriores.
- Las columnas adicionales proporcionan información sobre el nivel de presión y la temperatura de inicio en la entrada de la primera zona de reacción, la temperatura de alimentación del etileno cuando se aplica una corriente de alimentación lateral de etileno, y las temperaturas máximas o pico en cada zona de reacción (Rx). Las últimas columnas de la Tabla 4 indican el tipo y la relación de reactividad del polieno simulado.
- Los perfiles de temperatura del reactor se dan en las Figuras 2 a 4. En estos diagramas, todas las zonas de reacción tienen una sección de enfriamiento; sin embargo, se pueden usar múltiples secciones de enfriamiento, con medios de transferencia de calor en contracorriente o paralelo, que funcionan a temperaturas de entrada diferenciadas.
- Se pueden aplicar diferentes medios de enfriamiento y/o calentamiento para las secciones de enfriamiento y/o precalentamiento del reactor. Los medios de enfriamiento y/o calentamiento comprenden agua, agua a presión (se puede variar el nivel de temperatura), condensado, condensado en ebullición, etc. La temperatura de los medios de enfriamiento está típicamente en el intervalo de 0 a 220°C, mientras que la temperatura para los servicios de precalentamiento está típicamente en el intervalo de 100 a 250°C. El enfriamiento/calentamiento se aplica a través de encamisados alrededor de los tubos de alta presión mediante flujos en paralelo o contracorriente. Se pueden aplicar zonas de enfriamiento y/o calentamiento únicas o múltiples en el reactor o en zonas de reacción. En las simulaciones, el enfriamiento/precalentamiento se aplicó en contracorriente y con una sección de enfriamiento por zona de reacción.
- Análisis de los resultados:*
- La Tabla 5 muestra los niveles simulados de conversión de etileno y polieno (agente de ramificación), la frecuencia de SCB y LCB en el polímero, y cómo se incorpora el polieno en el polímero. La incorporación a través de la funcionalidad B da lugar a un doble enlace interno A (disponible) (IDBA), mientras que la incorporación a través de la funcionalidad A da lugar a un doble enlace interno B (IDBB) (disponible).

Tabla 4: Configuraciones de reactores, modos de alimentación, condiciones de procedimiento y polímeros utilizados en polimerizaciones comparativas y de la invención

| Nº. de zonas Rx | Distribución de la alimentación de etileno sobre zonas Rx (% en peso) | Distribución de la alimentación de polieno sobre zonas Rx (% en peso) | Presión de entrada del reactor (bar) | Temp. de inicio en zona Rx 1 (°C) | Temp. de alimentación lateral de etileno (°C) | Max. temp. en zonas Rx | Funcionalidad de polieno | r _{1B} /r _{1A} |
|--|---|---|--------------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Polimerizaciones comparativas (PC) 1-2 y polimerizaciones de la invención (PI) 1-2: Diámetro interior del tubo (60 mm) y longitud de la zona Rx (distribución): 1600 m (400-400-400m) | | | | | | | | |
| PC1 4 | 100/0/0/0 | 100/0/0/0 | 2500 | 150 | -- | Todos 290 | Bi-acrilato sim | 1 |
| PC2 4 | 100/0/0/0 | 100/0/0/0 | 2500 | 150 | -- | Todos 290 | Dieno HC sim | 1 |
| PI1 4 | 100/0/0/0 | 100/0/0/0 | 2500 | 150 | -- | Todos 290 | Acrilato asim | 5 |
| PI2 4 | 100/0/0/0 | 50/50/0/0 | 2500 | 150 | -- | Todos 290 | Acrilato asim | 5 |
| Polimerización de la invención (PI) 3: Diámetro interior del tubo 50-60-60-60 mm y longitud de la zona Rx (distribución): 1600 m (300-500-400-400m) | | | | | | | | |
| fP3 4 | 65/35/0/0 | 0/100/0/0 | 2500 | 150 | 80 | Todos 290 | Acrilato asim | 5 |
| Polimerizaciones de la invención (PI) 4-6: Diámetro interior del tubo 40-60-60-60 mm y longitud de la zona Rx (distribución): 1600 m (200-500-500-400m) | | | | | | | | |
| PI4 4 | 35/65/0/0 | 0/50/50/0 | 2500 | 150 | 80 | Todos 290 | Acrilato asim | 5 |
| PI5 4 | 35/65/0/0 | 0/100/0/0 | 2500 | 150 | 80 | Todos 290 | Acrilato asim | 5 |
| PI6 4 | 35/65/0/0 | 0/100/0/0 | 2500 | 150 | 80 | 330/290/290/290 | Acrilato asim | 5 |
| Polimerización comparativa (PC) 3 y polimerizaciones de la invención (PI) 7-8: Diámetro interior del tubo 35-50-60-60-60 mm y longitud de la zona Rx (distribución): 1700 m (150-150-500-500-400m) | | | | | | | | |
| PC3 5 | 25/25/50/0/0 | 25/25/50/0/0 | 2500 | 150 | 80 | Todos 290 | Bi-acrilato sim | 1 |
| PI7 5 | 25/25/50/0/0 | 25/25/50/0/0 | 2500 | 150 | 80 | Todos 290 | Acrilato asim | 5 |
| PI8 5 | 25/25/50/0/0 | 0/100/0/0/0 | 2500 | 150 | 80 | Todos 290 | Acrilato asim | 5 |

Tabla 5: Conversión, ramificación y niveles de incorporación de polieno predichos

| | | | | | | | Incorporación de polieno | |
|-----|--------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------|---------------|--------------------------|------------------------|
| | Funcionalidad de polieno | r_{1B}/r_{1A} | Conversión del reactor (% en peso) | Conversión de polieno (% en peso) | LCB (/1000C) | SCB* (/1000C) | como IDBA (% en moles) | como IDBB (% en moles) |
| PC1 | Bi-acrilato sim | 1 | 32,6 | 99,95 | 3,54 | 24,4 | 50 | 50 |
| PC2 | Dieno HC sim | 1 | 32,7 | 45,3 | 3,56 | 24,4 | 50 | 50 |
| PC3 | Bi-acrilato sim | 1 | 34,8 | 99,99 | 4 | 24,5 | 50 | 50 |
| PI1 | Acrilato asim | 5 | 32,6 | 99,74 | 3,55 | 24,4 | 16,7 | 83,3 |
| PI2 | Acrilato asim | 5 | 32,6 | 97,27 | 3,55 | 24,4 | 16,7 | 83,3 |
| PI3 | Acrilato asim | 5 | 32,9 | 98,95 | 3,62 | 24,3 | 16,7 | 83,3 |
| PI4 | Acrilato asim | 5 | 32,7 | 96,6 | 3,52 | 23,7 | 16,7 | 83,3 |
| PI5 | Acrilato asim | 5 | 32,7 | 99,43 | 3,51 | 23,7 | 16,7 | 83,3 |
| PI6 | Acrilato asim | 5 | 33,7 | 99,4 | 3,81 | 24,3 | 16,7 | 83,3 |
| PI7 | Acrilato asim | 5 | 34,8 | 98,34 | 4 | 24,5 | 16,7 | 83,3 |
| PI8 | Acrilato asim | 5 | 34,85 | 99,92 | 4,01 | 24,4 | 16,7 | 83,3 |

* ramificaciones de etilo/butilo por retromordida; polímeros preparados en ausencia de propileno u otros CTA olefínicos

Polimerizaciones comparativas 1-2 y polimerizaciones de la invención 1-2

5 PC1, PC2 y PI1 muestran el impacto del tipo y la reactividad (distribución) del polieno, cuando el polieno se introduce por completo en la primera zona de reacción. El impacto de una distribución de alimentación cambiante de los acrilatos asimétricos se simula en PI2 (en comparación con PI1). La distribución de los acrilatos asimétricos sobre las zonas de reacción 1 y 2 disminuye ligeramente el nivel de incorporación del polieno.

10 La Figura 5 muestra la frecuencia de incorporación de polieno en el polímero formado a lo largo del reactor para PC1, PC2, PI1 y PI2. La frecuencia de incorporación se expresa como la frecuencia de incorporación del polieno por 1000 átomos de carbono en el polímero localmente formado. En resumen, se pueden hacer las siguientes observaciones.

15 PC1: Los bi-acrilatos simétricos (bi-acrilatos sim) tienen un nivel de incorporación alto y no homogéneo, con igual formación de IDBA e IDBB, e iguales posibilidades de reacciones secundarias de los grupos formados IDBA e IDBB en el polímero formado y que además reacciona. La probabilidad de reacciones secundarias (formación de ramificaciones H) es muy alta y localizada. Las reacciones secundarias se producirán principalmente en las moléculas de polímero que se originan en la primera zona de reacción, y formarán parte de la fracción de peso molecular muy alto en el polímero final. La alta probabilidad de reacciones secundarias en el polímero originado en la primera zona de reacción tendrá efectos adversos en la formación de incrustaciones en el reactor y aumentará la probabilidad de que se formen geles en el producto. Además, la alta reactividad y concentración pueden dar lugar fácilmente a una polimerización prematura y a la formación de incrustaciones en el precalentador del reactor.

25 PC2: Los dienos de hidrocarburo simétricos (dienos de HC de sim) tienen un nivel de incorporación muy homogéneo, aunque bajo en general, igual formación de IDBA e IDBB, y posibilidades iguales pero bajas de reacciones secundarias de los grupos formados IDBA e IDBB en el polímero formado y que además reacciona. La probabilidad de reacciones secundarias (formación de ramificaciones H) es muy baja debido a la baja reactividad y a los niveles muy bajos de IDBA e IDBB formados.

PI1: Los acrilatos bifuncionales asimétricos (acrilatos asim), con reactividad diferenciada, tienen un nivel de

5 incorporación no homogéneo y alto, con formación diferenciada de IDBA e IDBB, y posibilidades diferenciadas de reacciones secundarias para los grupos formados IDBA e IDBB en el polímero formado y que además reacciona. El nivel de incorporación de los acrilatos asimétricos es inferior al de los bi-acrilatos simétricos. La probabilidad de que se produzcan reacciones secundarias (formación de ramificaciones H) en la primera zona de reacción se reduce considerablemente, en comparación con PC1, debido a la menor reactividad de la funcionalidad B, y por lo tanto se reducen inesperadamente los efectos adversos que se originan en la primera zona de reacción, tales como la formación de incrustaciones en el reactor y geles en el producto.

10 PI2: La distribución de acrilato asimétrico da lugar a un nivel de incorporación más homogéneo, aunque el nivel de incorporación es ligeramente inferior. La probabilidad de que se produzcan reacciones secundarias (formación de ramificaciones H) en la primera zona de reacción se reduce considerablemente, en comparación con PC1 y PI1, debido al nivel de concentración muy reducido y/o la menor reactividad de la funcionalidad B. Los efectos adversos, tales como la formación de incrustaciones en el precalentador y las zonas de reacción, y de geles del producto, por lo tanto, se reducen inesperadamente de manera significativa.

Polimerizaciones de la invención 3-6

15 PI3 y PI5 muestran el impacto de la distribución de etileno, cuando el polieno (acrilato asimétrico) se alimenta por completo a la segunda zona de reacción. En PI5, se produce menos polímero (que no contiene polieno) en la primera zona de reacción, al tiempo que se mantienen las ventajas de PI3, es decir, la no exposición del precalentador del reactor y la primera zona de reacción al polieno.

20 El impacto de cambiar la distribución de la alimentación de acrilato asimétrico se simula en PI4. La distribución de polieno acrilato asimétrico en las zonas de reacción segunda y tercera da lugar a una incorporación más homogénea, aunque a costa de un nivel de incorporación reducido y reacciones secundarias reducidas.

La Figura 6 muestra la frecuencia de incorporación del polieno en el polímero formado a lo largo del reactor para PI3-5. La frecuencia de incorporación se expresa como la frecuencia de incorporación del polieno por 1000 átomos de carbono en el polímero localmente formado.

25 PI3 y PI5 difieren en la distribución de la alimentación de etileno a la primera y segunda zonas de reacción. Se descubrió sorprendentemente que con la misma distribución de polieno, la reducción de la alimentación de etileno en la primera zona de reacción mejorará las condiciones de polimerización, al reducir la cantidad de homopolímero en la primera zona de reacción, aumentando el nivel de incorporación del polieno en las zonas de reacción subsiguientes, y manteniendo las ventajas de PI3, es decir, no exponer el precalentador del reactor ni la primera zona de reacción al polieno.

30 El impacto de cambiar la temperatura de la primera zona de reacción se muestra en PI6. La frecuencia de incorporación del polieno para PI6 se muestra en la Figura 7. PI6 difiere de PI5 en la temperatura máxima de la primera zona de reacción (330°C frente a 290°C). El aumento de la temperatura máxima en la primera zona de reacción, da como resultado una mayor formación de LCB en la primera zona de reacción y un mayor nivel de LCB en la totalidad del polímero. La temperatura máxima en la primera zona de reacción se puede aumentar de manera segura, debido a la ausencia del polieno en la primera zona de reacción. Alternativamente, el nivel más alto de LCB se puede usar para disminuir el nivel de alimentación del polieno, mientras se mantiene la resistencia de la masa fundida a un nivel alto.

35 La Figura 9 muestra la mayor frecuencia de LCB en la polimerización de la invención 6 frente a la polimerización de la invención 5 y la polimerización comparativa 1. Como se ilustra en PI6, no exponer el precalentador del reactor y la primera zona de reacción a un polieno, permite elevar la temperatura máxima en la primera zona de reacción y el nivel de conversión del reactor, al tiempo que se mejora el nivel general de LCB, y por lo tanto el intervalo de elasticidad del producto fundido, y además que se reducen o se evitan los problemas de formación de incrustaciones en el reactor y de gel en el producto.

Polimerización comparativa 3 y polimerizaciones de la invención 7 y 8

45 PC3 y PI7 muestran el impacto de la reactividad del polieno (bi-acrilato sim frente a acrilato asim), cuando el polieno se distribuye uniformemente sobre la distribución de alimentación de etileno aplicada.

50 PI8 muestra el impacto de la alimentación de todo el acrilato asimétrico a la segunda zona de reacción. La frecuencia de incorporación del polieno en el polímero formado a lo largo del reactor para PC3, PI7 y PI8 se muestra en las figuras 7 y 8. La aplicación de acrilato asimétrico proporciona una frecuencia de incorporación más homogénea, en comparación con el uso de bi-acrilato simétrico, mientras que la alimentación de acrilato asimétrico a la segunda zona produce un nivel de incorporación inesperadamente mayor que la distribución uniforme de acrilato asimétrico en las corrientes de alimentación de etileno a las primeras tres zonas de reacción. Además, las consecuencias adversas de introducir polieno a la primera zona de reacción (es decir, el contacto del polieno en el precalentador del reactor y la primera zona de reacción) se evitan en PI8. La Tabla 6 proporciona una visión general de las relaciones de los niveles de incorporación del polieno, o componente bifuncional (BFC), para polimerizaciones comparativas y de la invención.

Tabla 6: Relaciones de concentraciones de polieno incorporado por zona Rx frente a estructura, distribución e incorporación del polieno

| | Relación de conc. de polieno incorporado en zonas Rx | | | | | Acrilato asim | Más polieno a Rx _i (i≥2) | Relación de conc. de polieno incorp. Rx ₁ /Rx _i (i≠2) ≤ 1 | Relación de conc. de polieno incorp. Rx ₁ /Rx _{i+1} ≤ 1 (i es de 2 a n-1) | Relación de conc. de polieno incorporado Rx _{i+1} /Rx _i ≤ 1 (i es de 2 a n-1) |
|-----|--|---------|---------|---------|---------|---------------|-------------------------------------|---|---|---|
| | Rx1/Rx2 | Rx2/Rx2 | Rx3/Rx2 | Rx4/Rx2 | Rx5/Rx2 | | | | | |
| PC1 | 22,1 | 1 | 0,14 | 0,0015 | NA | No | No | No | No | No |
| PC2 | 1,12 | 1 | 0,92 | 0,85 | NA | No | No | No | No | No |
| PC3 | 1,73 | 1 | 1,06 | 0,047 | 0,0048 | No | No | No | No | No |
| PI1 | 5,7 | 1 | 0,32 | 0,1 | NA | Si | No | No | No | No |
| PI2 | 0,54 | 1 | 0,32 | 0,1 | NA | Si | Si | Si | Si | Si |
| PI3 | 0 | 1 | 0,2 | 0,057 | NA | Si | Si | Si | Si | Si |
| PI4 | 0 | 1 | 1,85 | 0,52 | NA | Si | Si | Si | Si | No |
| PI5 | 0 | 1 | 0,146 | 0,041 | NA | Si | Si | Si | Si | Si |
| PI6 | 0 | 1 | 0,14 | 0,04 | NA | Si | Si | Si | Si | Si |
| PI7 | 1,62 | 1 | 1,03 | 0,17 | 0,048 | Si | Si | Si | Si | Si |
| PI8 | 0 | 1 | 0,057 | 0,0096 | 0,0026 | Si | Si | Si | Si | Si |

5 En la Tabla 6, "Rx" significa "zona de reacción" y el siguiente dígito indica qué zona de reacción. "Rx1" por lo tanto significa zona de reacción 1, y así sucesivamente. La concentración de polieno incorporada en una zona de reacción se calcula dividiendo la cantidad (en masa o en moles) de polieno consumida en esa zona de reacción por la cantidad (en masa o en moles) de polímero formado en esa zona de reacción. Por ejemplo, la concentración de polieno incorporada en Rx1 es, por lo tanto:

$$\left(\frac{\text{Cantidad de polieno consumido en Rx1}}{\text{Cantidad de polímero formado en Rx1}} \right)$$

10 La relación de la concentración de polieno incorporada en una primera zona de reacción con respecto a la concentración de polieno incorporada en una segunda zona de reacción se calcula dividiendo las concentraciones respectivas, dando como resultado una relación adimensional. Por ejemplo, para determinar la relación de la concentración de polieno incorporada en Rx1 con respecto a la concentración de polieno incorporada en Rx2, se usa la siguiente ecuación:

15
$$\left(\frac{\text{Cantidad de polieno consumido en Rx1}}{\text{Cantidad de polímero formado en Rx1}} \right) / \left(\frac{\text{Cantidad de polieno consumido en Rx2}}{\text{Cantidad de polímero formado en Rx2}} \right)$$

Aunque la invención se ha descrito con bastante detalle en los ejemplos anteriores, estos detalles tienen la finalidad de ilustrar y no deben interpretarse como una limitación de la invención como se describe en las reivindicaciones. Además, la invención se puede combinar con otros elementos del procedimiento, tales como etileno y CTA que componen las distribuciones de alimentación, la selección del CTA, etc., con respecto a la optimización adicional del procedimiento (nivel de conversión, transferencia de calor, costes de materia prima, estabilidad del procedimiento, etc.) y mejora adicional de las propiedades del producto tales como contenido de gel, MWD, densidad y similares.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para el Ejemplo comparativo A' y los ejemplos de la invención 1', 2' y 4''

25 La Figura 10 muestra el diagrama 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 1', 2' y 4. La corriente (1), alimentación de reposición de etileno de nueva aportación, se comprime junto con el producto de salida del Booster

mediante dos compresores Primarios paralelos A + B, teniendo ambos una capacidad similar, lo que da como resultado el flujo (2) y el flujo (3). Se añade CTA a través de (22) a la alimentación del compresor Primario A. La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje a alta presión (18), y se distribuye en el flujo (4) y el flujo (19). La parte del Hipercompresor que alimenta la parte frontal (9) del reactor, recibe desde la línea (18) la alimentación de etileno a través de la línea (19) y la línea (5). La parte del Hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) recibe alimentación de etileno a través de la tubería (4). La línea (4) recibe alimentación de etileno de la línea (3) y etileno adicional de la línea (18). El Hipercompresor presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor).

La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de polieno. La información sobre el sistema de reactor se puede encontrar a continuación. En el Reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de sistemas de iniciación por radicales libres, inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto establecido regulando la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al inicio de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y después de haber aplicado varias 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 pequeñas cantidades de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (11) que se envía para su 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 retirar las impurezas y/o compuestos inertes.

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

Descripción del diagrama de flujo utilizado para el Ejemplo de la invención 3'

La Figura 11 muestra el diagrama de flujo del procedimiento de polimerización a alta presión con un reactor tubular, utilizado para producir el Ejemplo de la invención 3'. La corriente (1), alimentación de reposición de etileno de nueva aportación, se comprime junto con el producto de salida del sistema del Booster por el sistema de compresor Primario, lo que produce un flujo (2). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (19) y se alimenta a través de la tubería 5 a la parte del Hipercompresor que alimenta la parte frontal (9) del reactor. La parte del Hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) recibe alimentación de etileno a través de la tubería (4). La tubería (4) recibe alimentación de etileno de la línea (18). El CTA se alimenta a través de la tubería (23). La tubería 22 es una tubería opcional para alimentar un componente de CTA, pero no se usó en el Ejemplo 3'. El Hipercompresor presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor).

La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de polieno. La información sobre el sistema de reactor se puede encontrar a continuación. En el Reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de sistemas de iniciación por radicales libres, inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto establecido regulando la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al inicio de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y después de haber aplicado varias etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10), y se separa como se explicó anteriormente para la Figura 10.

Polimerizaciones adicionales - Ejemplo A' (LDPE comparativo)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. 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 de la camisa del reactor. La presión de entrada fue de 2220 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 10. Se alimentaron peróxidos orgánicos (véase la Tabla 7) 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.

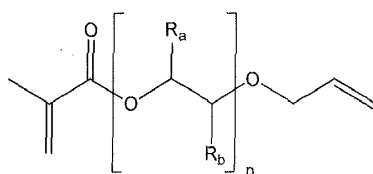
Después de alcanzar la primera temperatura pico (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con la ayuda del agua presurizada. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió aún más inyectando una corriente de alimentación rica en etileno fría y 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 8 y 9.

5 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 = Polipropilenglicol alquil éter metacrilato) se añadió a través de la corriente n°. 7 y n°. 6. La cantidad se puede encontrar en la Tabla 9. Se puede encontrar información adicional en las tablas 7-9.

PPG-AEMA se parece al polieno que se describe en la Tabla 3 como acrilato asimétrico con la relación de reactividad $r_{1b}/r_{1a} = 5$. Los resultados de la simulación de este polieno se pueden encontrar en la Tabla 5. La estructura y las propiedades adicionales para PPG-AEMA se pueden encontrar a continuación:



15 Mn de aproximadamente 280 g/mol; n de aproximadamente 1 a aproximadamente 10; mezcla oligomérica isomérica, para cada n, Ra = H y Rb = CH₃, y Ra = CH₃ y Rb = H).

20 *Síntesis de dieno asimétrico poli(propilenglicol) alil éter metacrilato (PPG-AEMA)*. Todos los monómeros de metacrilato en esta solicitud se prepararon de acuerdo con el método del Ejemplo 1 en la patente US 4,916,255. En este caso, se usó XUS-13402.00, un poliglicol, disponible comercialmente en The Dow Chemical Company, para elaborar el poli(propilenglicol) metil éter metacrilato.

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 n°. 22 (véase la Figura 10), y se redujo la presión de entrada de la zona de reacción 1. Se puede encontrar información adicional en las tablas 7-9.

Ejemplo 3' (Polímero basado en etileno de la invención)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. Véase la Figura 11. 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 11. Esta configuración da lugar a las relaciones más bajas de concentración de CTA en la alimentación frontal basada en etileno frente a las concentraciones de CTA en las corrientes de alimentación secuenciales basadas en etileno. Mientras que en el Ejemplo A', 1', 2' y 4', las relaciones de concentración de CTA en la alimentación frontal basada en etileno frente a las concentraciones de CTA en las corrientes de alimentación secuenciales basadas en etileno fueron mayores, y superiores a 1.

En cada zona de reacción, la polimerización se inició con peróxidos orgánicos como se describe en el Ejemplo comparativo A'. Después de alcanzar la primera temperatura pico en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con agua a presión. A la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente de alimentación rica en etileno, fría y de nueva aportación (n°. 20), y la reacción se inició nuevamente, alimentando un sistema de peróxido orgánico a la zona de reacción. Este procedimiento se repitió al final de la segunda zona de reacción, para permitir una mayor polimerización en la tercera zona de reacción.

La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno con respecto a las tres zonas de reacción fue de 1.00:0,60:0,40. Para el agente de transferencia de cadena, se usó propionaldehído (PA), y estaba presente en cada entrada del reactor, que se originó a partir de los flujos de reciclaje de alta y baja presión (n°. 13 y n°. 15), así como por la corriente de reposición de CTA recién inyectada n°. 23. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente n°. 1. Al igual que en el Ejemplo 1', el modificador de la reología (PPG-AEMA) se añadió a través las corrientes n°. 7 y n°. 6. Se puede encontrar información adicional en las tablas 7-9.

Ejemplo 4' (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 por la cantidad y la ubicación de la alimentación del modificador de la reología. Se puede encontrar información adicional en las tablas 7-9.

Tabla 7: Iniciadores

| Iniciador | Abreviatura | Usado en zona Rx 1/2/3 |
|---------------------------------------|-------------|------------------------|
| Peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo | TBPO | si/si/no |
| Peróxido de di-terc-butilo | DTBP | si/si/si |

5 Tabla 8A: Condiciones de presión y temperatura de ejemplos comparativos y de la invención

| Ej. | Tipo | Presión de entrada /bar | Temp. de inicio /°C | Temp. reiniciación zona /°C | de 2da Temp. reiniciación zona /°C | de 3ra | 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. | 2.155 | 145 | 148 | 217 | | 293 | 293 | 294 |
| 3' | Inv. | 2.140 | 145 | 160 | 199 | | 293 | 293 | 293 |
| 4' | Inv. | 2.220 | 140 | 148 | 213 | | 294 | 293 | 294 |

10 Tabla 8B: Distribución de CTA

| Fracción en masa de etileno de nueva aportación en la zona de reacción Alimentación de etileno* | | | | Relación en peso de la concentración de CTA en las Alimentaciones de reactor de etileno** | |
|---|-------|-------|-------|---|-------------|
| Ej. | 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 |
| 3' | 0,57 | 0,00 | 0,00 | 0,43 | 0,43 |
| 4' | 0,16 | 0,39 | 0,39 | 1,36 | 1,36 |

*La fracción en masa de etileno de nueva aportación es la relación entre 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 masa sobre las corrientes de flujo del 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 9: Información adicional de los ejemplos comparativos y de la invención

| Ej. | Caudal de PPG-AEMA kg de dieno por hora (1ra/2da /3ra zonas) | PPG-AEMA (mol ppm de dieno en una corriente de alimentación basada en etileno en cada zona de reacción ***) (1ra/2da /3ra zonas) | CTA | Relación de concentración de CTA en flujos de alimentación frontal frente a secuencial* | Producción total del Hipercompresor tonelada por hora | Producción de polímero tonelada por hora** | Resistencia en masa fundida cN |
|----------------|--|--|-----------|---|---|--|--------------------------------|
| A' | 0/0/0 | 0/0/0 | Isobutano | >1 | 54,2 | 15,0 | 4,3 |
| 1' | 38/18/5 | 142/86/86 | Isobutano | >1 | 54,2 | 14,9 | 8,9 |
| 2 ^a | 48/21/5 | 172/94/94 | Propileno | >1 | 56,4 | 15,5 | 7,4 |
| 3 ^a | 10/37/25 | 34/219/219 | PA | <1 | 56,2 | 15,9 | 8,0 |
| 4' | 0/50/13 | 0/233/233 | Isobutano | >1 | 54,2 | 14,9 | 6,3 |

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**: La producción 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).

***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 (por ejemplo, más del 80% en peso de etileno). También pueden estar presentes otros componentes, tales como comonómero, CTA, productos de disociación de peróxido, disolventes, etc.

a) PPG-AEMA se desoxigenó antes de la inyección en cada zona del reactor.

Los resultados de la simulación se muestran en las tablas 10 y 12. Las propiedades del polímero se muestran en la Tabla 11.

5 Tabla 10: Resultados simulados en niveles de ramificación y conversiones para los ejemplos comparativos y de la invención

| Ej. | SCB | Metilo* | LCB | Conversión PPG-AEMA | Conversión a ramificación H** | Nivel simulado de ramificación H*** |
|-----|---------|---------|---------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| | #/1000C | #/1000C | #/1000C | % | % | #/1000C |
| A' | 26,5 | 0 | 3,74 | 0 | 0 | 0,0 |
| 1' | 25,7 | 0 | 3,62 | 98,2 | 57,6 | 0,205 |
| 2' | 25,5 | 2,2 | 3,67 | 98,1 | 57 | 0,239 |
| 3' | 25,1 | 0 | 3,64 | 94,7 | 42,9 | 0,226 |
| 4' | 25,8 | 0 | 3,66 | 95,4 | 42,7 | 0,198 |

Observación*: Las ramificaciones de metilo se originan a partir del propileno incorporado como comonómero.

Observación**: Conversión en ramificaciones H es la conversión de PPG-AEMA alimentado al reactor.

Observación***: Nivel de ramificaciones H simuladas totales (ramificaciones H inter más intramoleculares).

Tabla 11: Propiedades poliméricas de los ejemplos

| Ej. | MI (I ₂) dg/min ⁻¹ | Mw (abs) g/mol | GI-200 unidad = mm ² de gel por 24,6 cm ³ de película | G' (a 170°C; G'' = 500 Pa) unidad = Pa | Densidad g/cm ³ | Sustancia extraíble con n- hexano % |
|-----|--|-------------------|--|---|-------------------------------|---|
| A' | 4,0 | 118.100 | 0,7 | 89 | 0,9243 | 1,4 |
| 1' | 3,9 | 159.200 | 22,7 | 137 | 0,9248 | 1,7 |
| 2' | 4,1 | 161.700 | | 124 | 0,9204 | 2,1 |
| 3' | 3,8 | 153.000 | | 122 | 0,9258 | 13 |
| 4' | 3,7 | 136.400 | 56* | 112 | 0,9243 | 1,5 |

*Medio de dos pasadas de películas moldeadas por colada.

Tabla 12: Relaciones simuladas de las concentraciones de polieno (PPG-AEMA) incorporadas por zona Rx para polimerizaciones reales A', 1' 2' 3' y 4'.

| | Relación de conc. de polieno incorporado en zonas Rx | | | Acrilato asim e | Más polieno e a Rxi (i≥2) | Relación de conc. de polieno incorp. en el polímero final Rx 1/Rx2 (i=2) ≤ 1 | Relación de conc. de polieno incorp. en el polímero final Rx1/Rxi+1 ≤ 1 (i es de 2 a n-1) | Relación de conc. de polieno incorp. en el polímero final Rxi+1/Rx2 ≤ 1 (i es de 2 a n-1) |
|----|--|---------|---------|-----------------|---------------------------|--|---|---|
| | Rx1/Rx2 | Rx1/Rx3 | Rx3/Rx2 | | | | | |
| A' | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA | NA |
| 1' | 2,9 | 7,8 | 0,37 | Si | No | No | No | Si |
| 2' | 3,1 | 8,5 | 0,37 | Si | No | No | No | Si |
| 3' | 0,57 | 0,5 | 0,72 | Si | Si | Si | Si | Si |
| 4' | 0 | 0 | 0,42 | Si | Si | Si | Si | Si |

5 Resumen de los resultados de las polimerizaciones A' y 1'-4'

Como se muestra en la Tabla 11, los polímeros basados en etileno de la invención tienen valores de G' significativamente más altos en comparación con el polímero comparativo, y estos valores de G más altos indican mayores resistencias en masa fundida para los polímeros de la invención. Véase también la Tabla 9. Una mayor resistencia en masa fundida proporciona mejores propiedades de revestimiento por extrusión, por ejemplo, reducción del estrechamiento (contracción de la red en comparación con el ancho de la boquilla; por ejemplo, véase el documento de patente US 2012/0252990 (página 11)) y una mejor estabilidad de la red durante el procedimiento de revestimiento por extrusión. Los ejemplos de la invención que utilizan isobutano o propionaldehído, como CTA (Ejemplos 1', 3' y 4'), dieron como resultado densidades de producto más altas, principalmente por encima de 0,920 g/cm³, y más específicamente por encima de 0,922 g/cm³. El uso de propileno, como CTA, dio como resultado densidades de producto menores que, o iguales a 0,920 g/cm³.

10

15

Análisis de los resultados de las polimerizaciones reales

La comparación del Ejemplo Comparativo A' con los ejemplos de la invención 1' a 4' muestra que el PPG-AEMA (modificador de la reología; dieno asimétrico) es eficaz para aumentar el valor de G' y la resistencia en masa fundida, formando, predominantemente, ramificaciones intermoleculares. Los resultados con isobutano, como CTA, muestran la importancia de la distribución del modificador de la reología sobre las zonas de reacción, para lograr un buen equilibrio entre los valores altos de G' y los niveles bajos de gel. El "recuento de gel GI-200" se midió en películas moldeadas por colada, y proporciona una indicación de los niveles de gel en la aplicación de revestimiento de extrusión final; sin embargo, debido a temperaturas y condiciones de cizallamiento significativamente más altas en el procedimiento de revestimiento por extrusión, los niveles de gel en un revestimiento se reducirían

20

significativamente, y por lo tanto, un revestimiento formado a partir de un polímero basado en etileno modificado, descrito en la presente memoria, sería comparable en apariencia a un revestimiento fabricado con un polímero convencional basado en etileno no modificado (por ejemplo, LDPE fabricado en un procedimiento de autoclave) con una densidad similar.

5 Los resultados del isobutano como CTA, con actividad de CTA reducida en la entrada del reactor y/o en la primera zona de reacción, en comparación con el uso de propileno como CTA, muestran la importancia de reducir la actividad de CTA en la entrada del reactor y/o en la primera zona de reacción con respecto a la actividad de CTA en zonas de reacción subsiguientes. El reemplazo del isobutano por el propileno dio como resultado densidades más bajas, niveles de sustancia extraíbles más altos y un uso menos eficaz del modificador de la reología, como lo
10 demuestra una mayor velocidad de consumo del modificador de la reología.

Sorprendentemente, el uso de PA (propionaldehído), como CTA, y la distribución de su concentración y actividad en las zonas de reacción subsiguientes, dió lugar a un uso eficaz (niveles altos de G', niveles bajos de gel y/o, en general, bajo consumo del modificador) del modificador de la reología, y un alto valor de G'. El nivel de gel fue visualmente más bajo a pesar del mayor peso molecular inicial en la parte frontal del reactor debido a la distribución aplicada de propionaldehído a las zonas de reacción posteriores.
15

Comparación de los resultados de las polimerizaciones reales con las simuladas de la Tabla 4, 5 y 6.

Las polimerizaciones simuladas, como se describe en las Tablas 4, 5 y 6, variaron la distribución de la alimentación de etileno (% en peso) sobre las zonas de reacción, a saber, 100/0/0/0, 65/35/0/0, 35/65/0/0 y 25/25/50/0/0. Las polimerizaciones reales se realizaron en un reactor de tres zonas con una distribución de alimentación de etileno (% en peso) de 50/40/10 y 50/30/20. Aunque las distribuciones de la alimentación de etileno difieren entre las polimerizaciones reales y las simuladas, los resultados de cada una aún pueden compararse para estimar el impacto de la distribución del agente modificador (acrilato asimétrico o PPG-AEMA) de los polímeros basados en etileno formados a partir de las polimerizaciones reales. Los resultados de la simulación indicaron que la alimentación de todo el agente modificador de la reología en la parte frontal es buena para aumentar el valor G' del producto polimérico, pero aumenta el riesgo de formación de gel a través de la formación de ramificaciones H intermoleculares e intramoleculares localizadas. Además, como se muestra en los resultados simulados, se encontró que la alimentación del agente modificador de la reología en las zonas de reacción de la parte posterior, dió lugar a una mejor distribución del agente, pero debería dar lugar a un menor valor G' del polímero. Se prefiere la distribución del agente modificador de la reología en las zonas de reacción frontal y secuencial (véase PI6). La incorporación de PPG-AEMA en el polímero para las polimerizaciones reales se estimó mediante simulaciones. Estas simulaciones se llevaron a cabo con un procedimiento similar utilizado para PC 1 a PC 3 y PI 1 a PI 8, excepto para usar las condiciones reales del reactor y de la alimentación. Estos hallazgos de las simulaciones están en concordancia con las polimerizaciones experimentales y simuladas que se muestran en las tablas 10, 11 y 12, que muestran los mejores resultados para los ejemplos de la invención 1' y 3' para valores altos de G' y niveles de gel suficientemente bajos. Los valores altos de G' y los niveles bajos de gel son indicativos de una mejor distribución del agente modificador de la reología en el polímero final. La información sobre los niveles de ramificación simulados en el polímero se puede encontrar en la Tabla 10. Esta tabla contiene además información sobre el nivel de incorporación de PPG-AEMA en el polímero, y el nivel de conversión de PPG-AEMA alimentado al reactor con respecto al nivel de ramificaciones H en el polímero (ramificaciones H intermoleculares más intramoleculares).
20
25
30
35

40 En resumen, para todas las polimerizaciones reales de la invención, se encontró que el PPG-AEMA (agente modificador de la reología) es un modificador de la reología eficaz. Su eficacia se ve afectada por el tipo y/o la distribución de CTA, y que la distribución del modificador de la reología debe diseñarse cuidadosamente, para lograr un equilibrio óptimo entre el valor alto de G' y el nivel bajo de gel. Los ejemplos también muestran que el PPG-AEMA (agente modificador de la reología) es un agente modificador de la reología eficaz para producir productos con altos valores de resistencia en masa fundida y de G' a mayores densidades de producto, a saber, por encima de 0,920 g/cm³, y más específicamente por encima de 0,922 g/cm³. El uso de propileno, como CTA, dio como resultado densidades de producto menores que, o iguales a 0,921 g/cm³. Además, se encontró que los resultados de la simulación concuerdan con los hallazgos de las polimerizaciones reales. Véase las tablas 10 y 12.
45

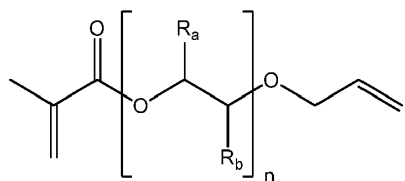
REIVINDICACIONES

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 en donde la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; y

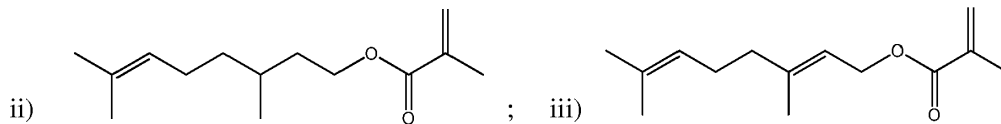
5 en donde la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción i ($i \geq 2$), en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1,

en donde el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en lo siguiente:

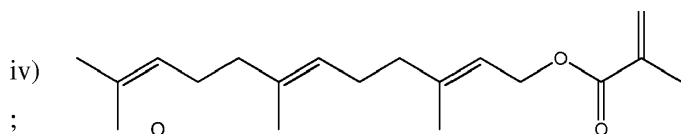
10 i)



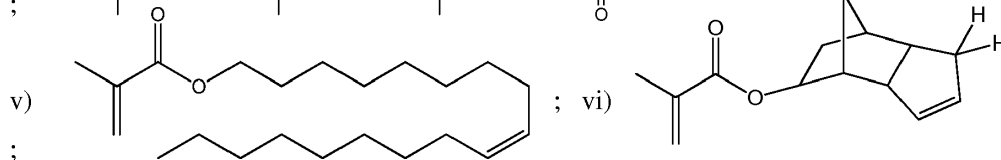
en donde n es de 1 a 50; Ra se selecciona de H o alquilo; Rb se selecciona de H o alquilo;



;

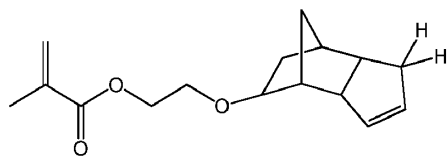


;



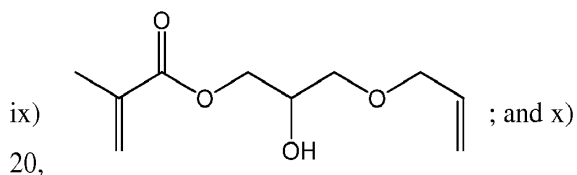
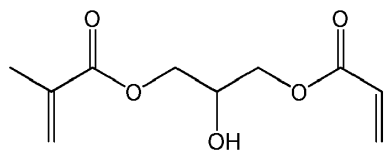
;

vii)



15

viii)



20,

wherein $m = 1$ to

20 en donde se añade más polieno a la zona de reacción i en comparación con la cantidad de polieno añadido a la zona de reacción 1, o

en donde se añade más polieno a la zona de reacción 1 en comparación con la cantidad de polieno añadido a la zona de reacción i .

2. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polieno se alimenta a través de una etapa de compresión de un compresor secundario, antes de alimentarse a una zona de reacción.
- 5 3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde se añade más polieno a la zona de reacción i en comparación con la cantidad de polieno añadido a la zona de reacción 1, y
en donde la relación de "la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 1" con respecto a "la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 2 ($i = 2$)" es menor que o igual a 1.
- 10 4. El procedimiento de la reivindicación 3, en donde la relación de "la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 1" con respecto a "la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción $i + 1$ " es menor que 1; y en el que i es de 2 a $n-1$, y $n =$ número total de zonas de reacción.
- 15 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación de "la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción $i + 1$ " con respecto a "la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 2" es menor que o igual a 1, en el que i es de 2 a $n-1$, y $n =$ número total de zonas de reacción.
- 20 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de 10 a 100 por ciento del etileno total alimentado a la polimerización.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde 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.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos un CTA se añade a la polimerización.
- 25 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde el CTA comprende al menos uno de los siguientes grupos: alcanos, aldehídos, cetonas, alcohol, éter, éster, mercaptano o fosfina.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.
- 30 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el CTA se añade a la polimerización en al menos las zonas 1 y zona i , en donde $i \geq 1$, y en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en donde 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 1,0.
- 35 12. Un polímero basado en etileno formado a partir del procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

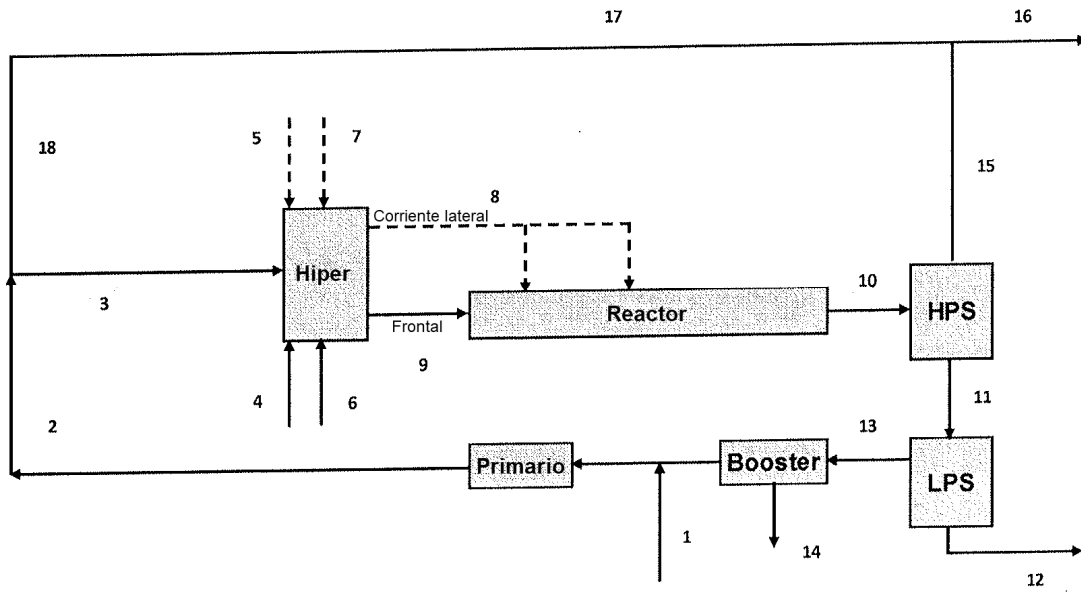


FIGURA 1

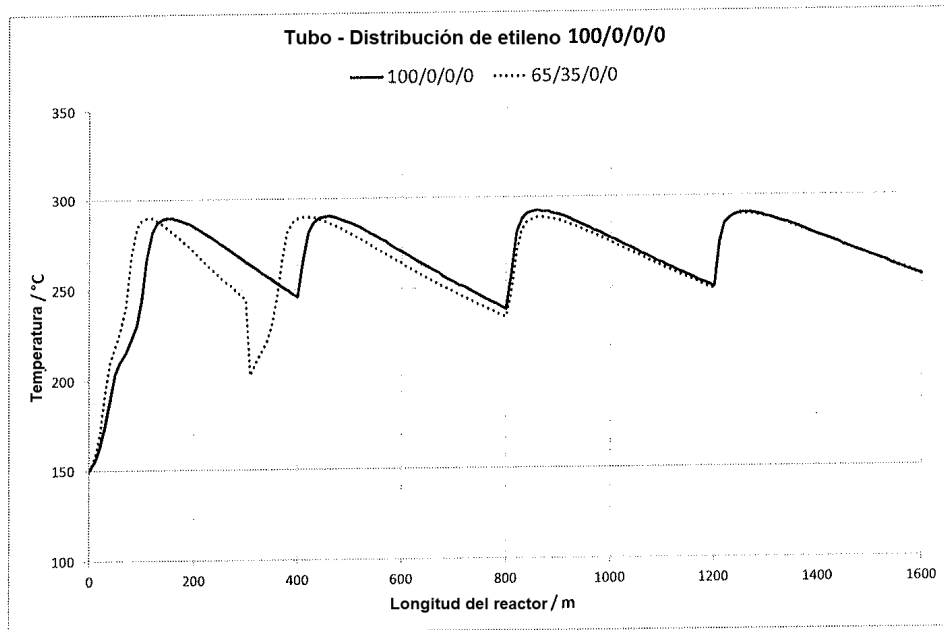


FIGURA 2

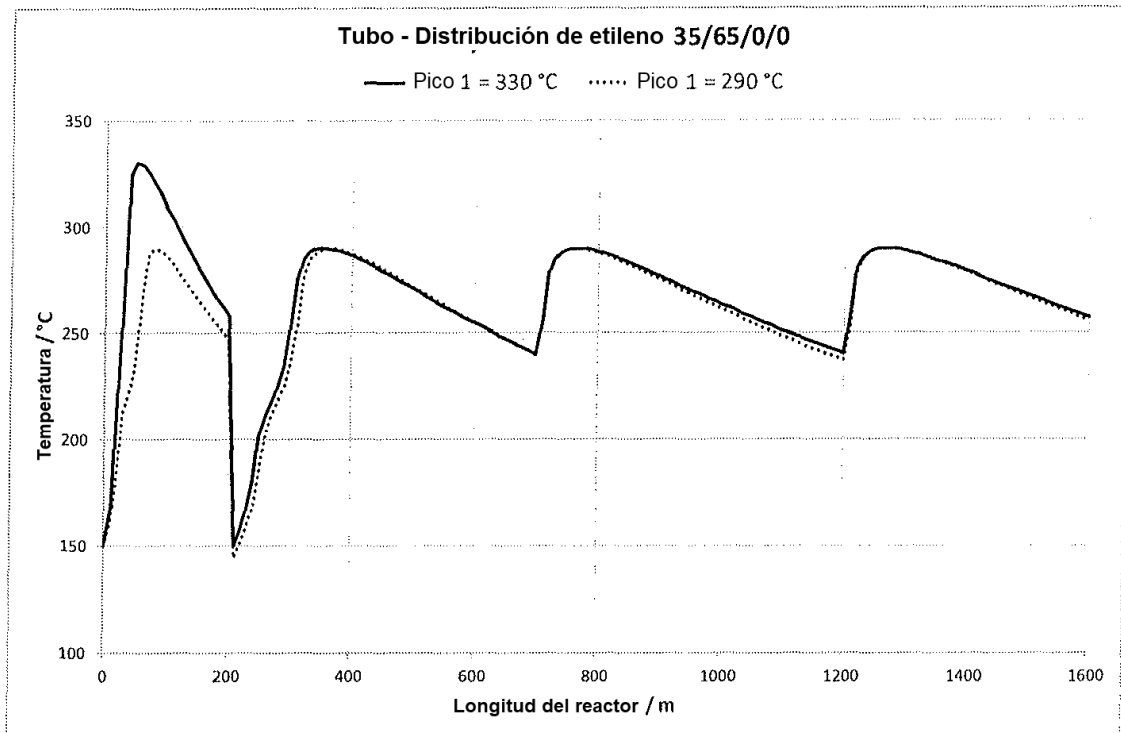


FIGURA 3

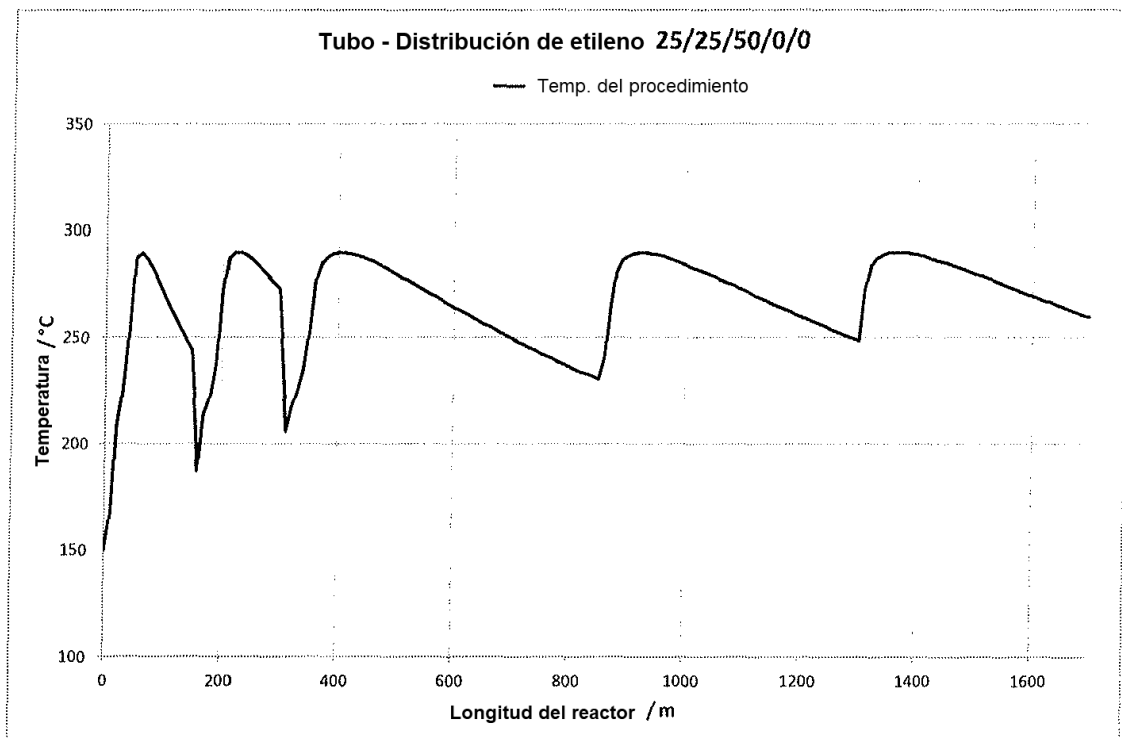


FIGURA 4

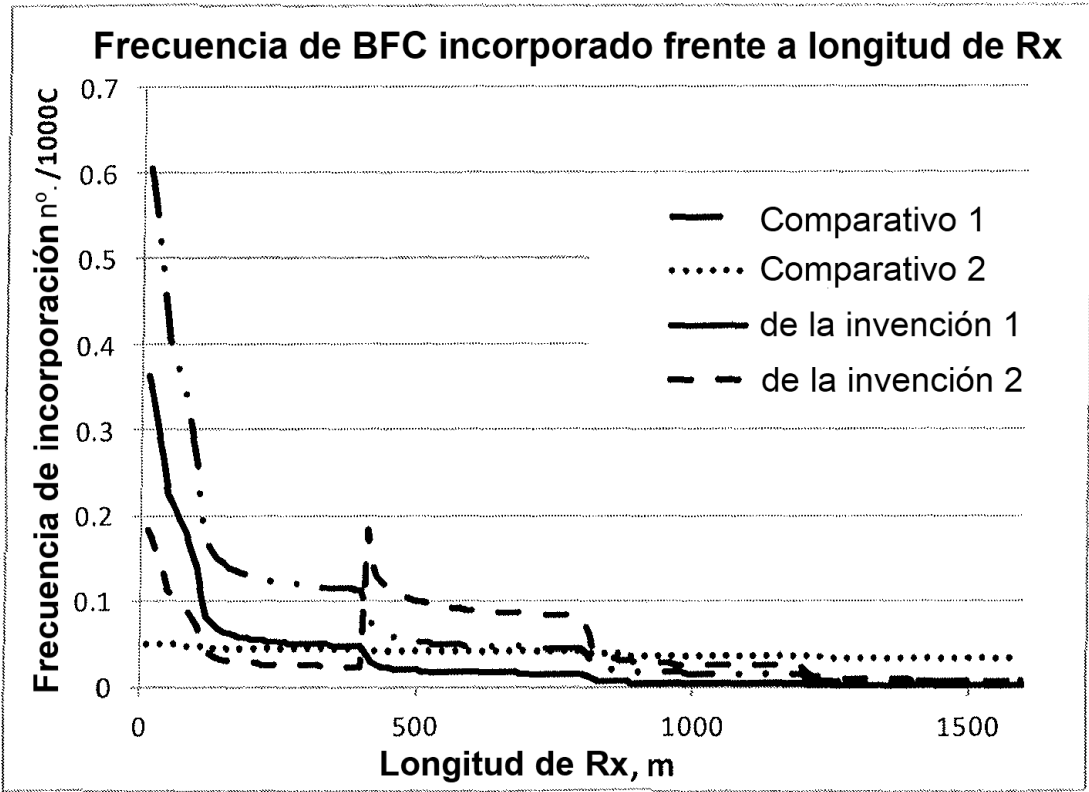


FIGURA 5

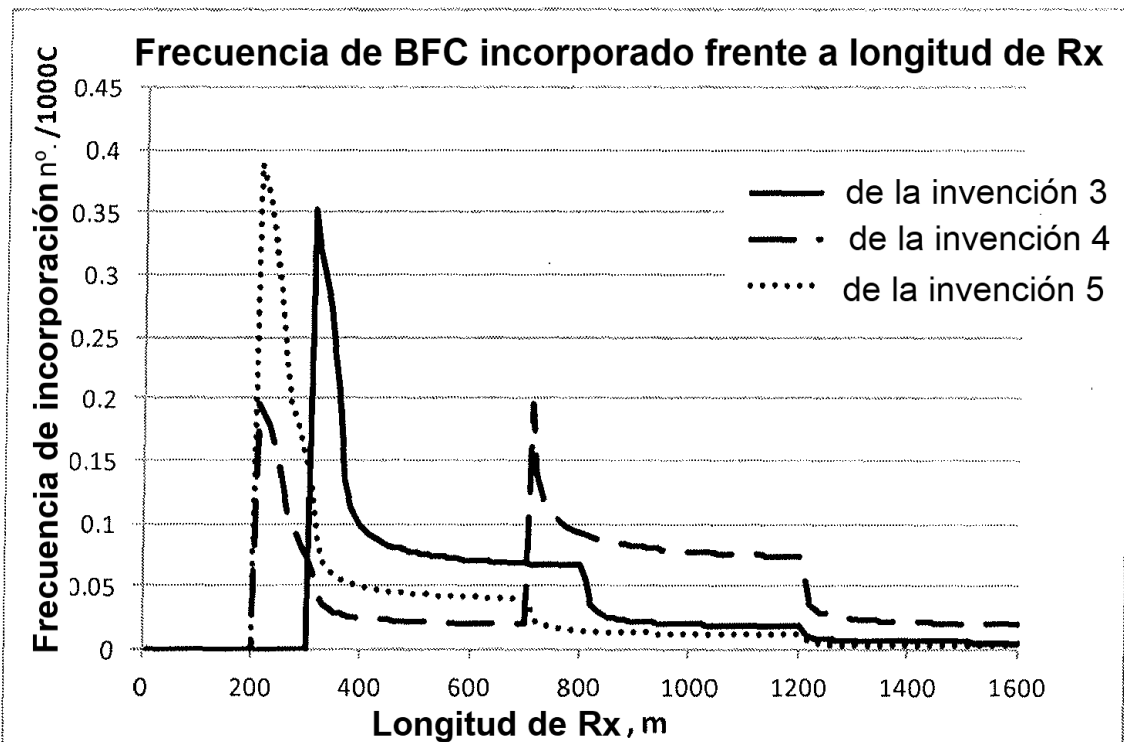


FIGURA 6

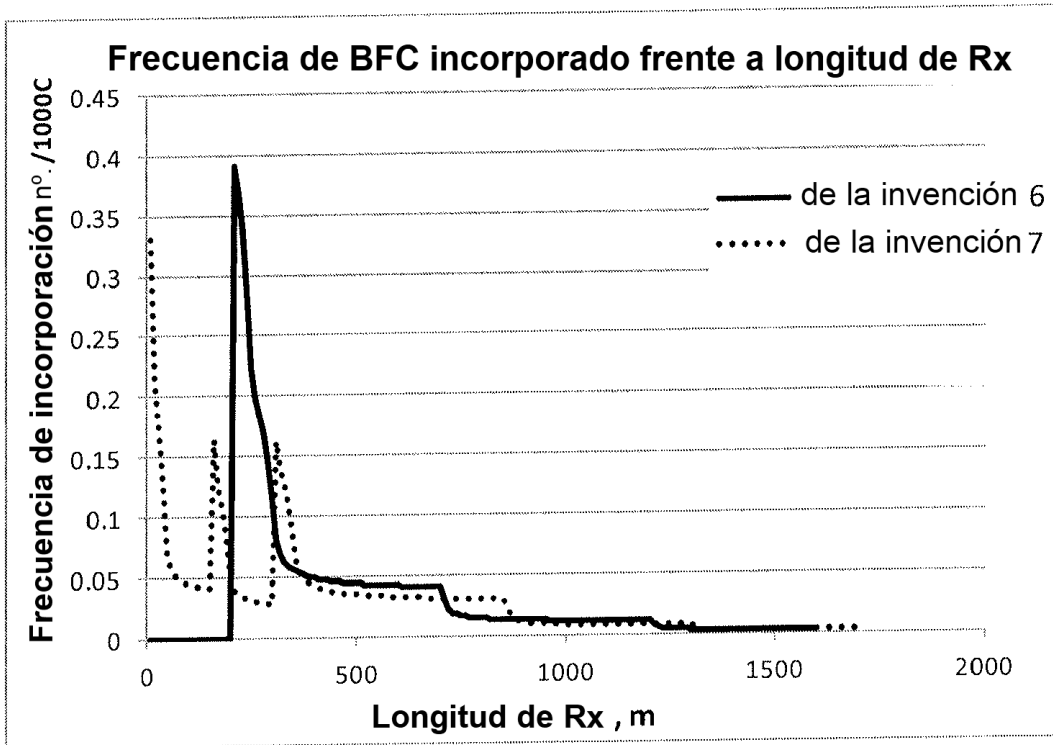


FIGURA 7

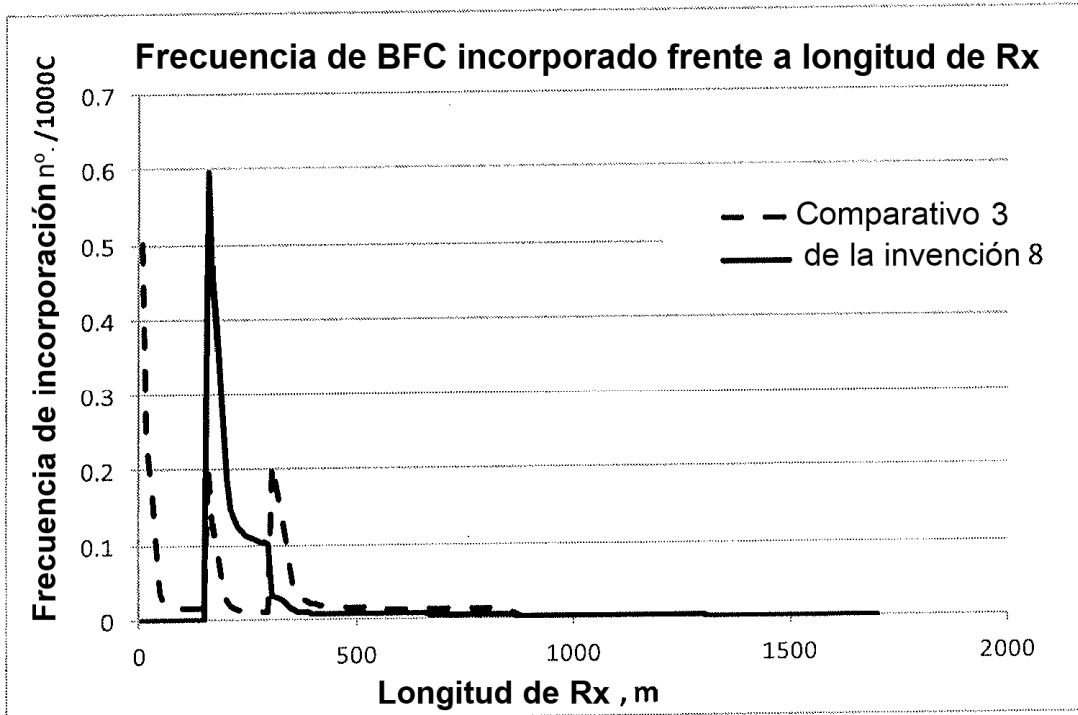


FIGURA 8

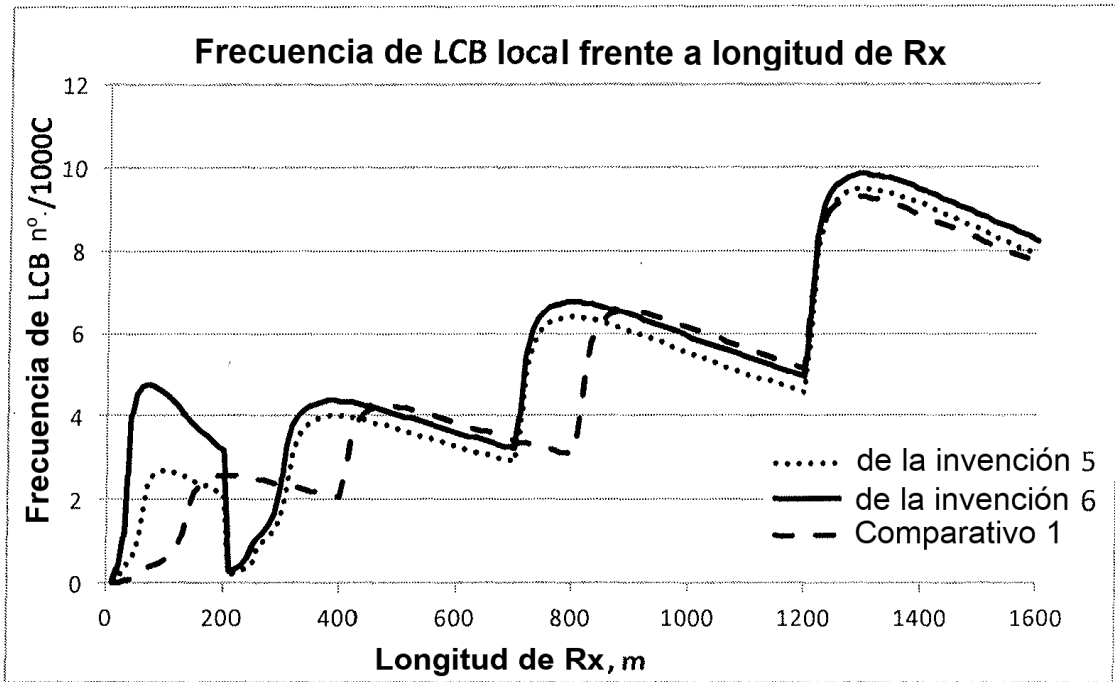


FIGURA 9

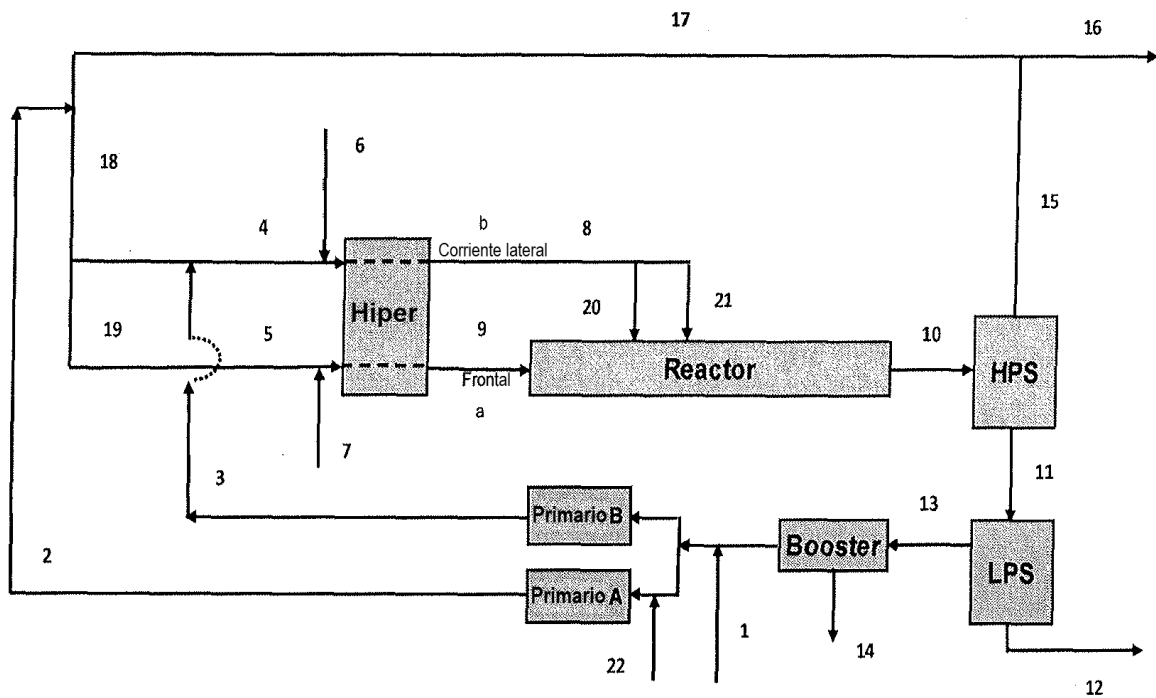


FIGURA 10

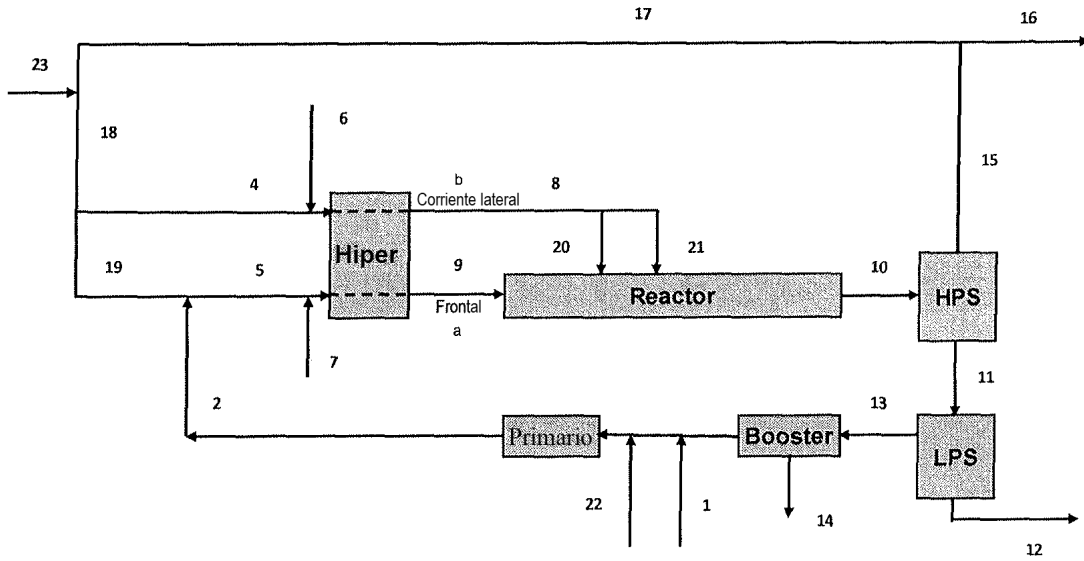


FIGURA 11

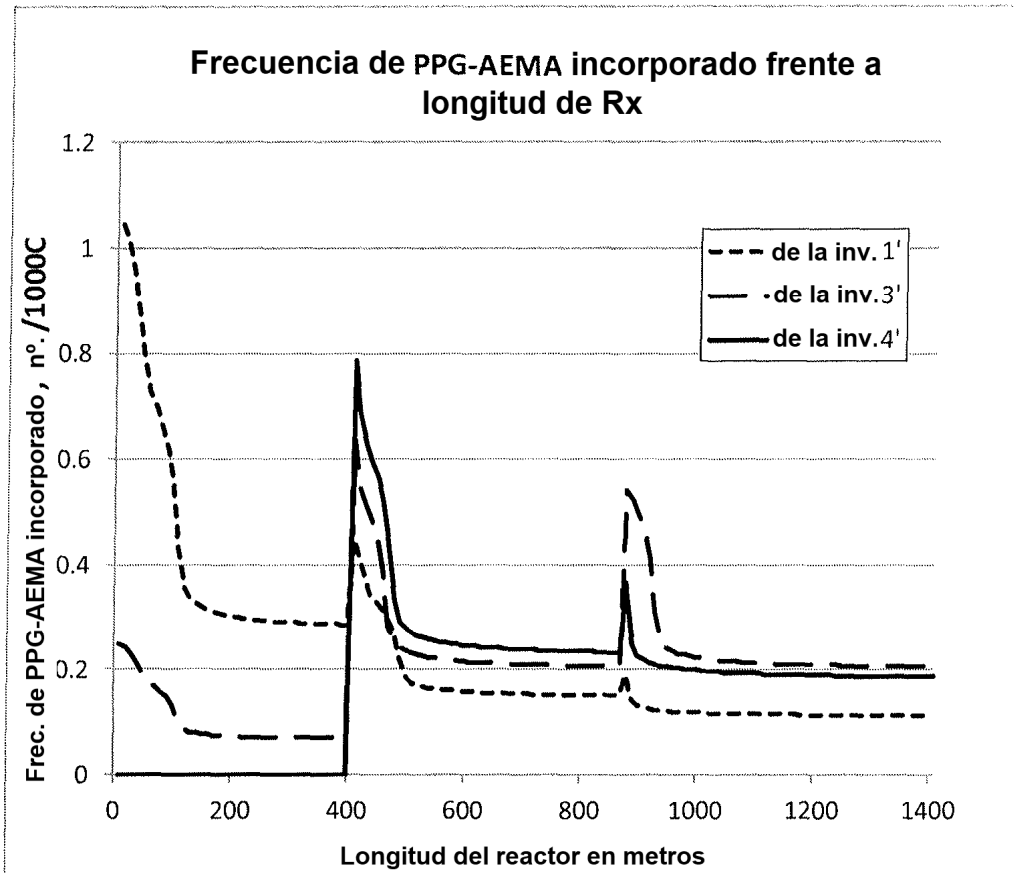


FIGURA 12