

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 552**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2014 PCT/US2014/072100**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15100302**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2014 E 14827677 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3087110**

54 Título: **Polímeros basados en etileno formados usando polienos asimétricos**

30 Prioridad:

26.12.2013 US 201361920916 P

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

23.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 552 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

Polímeros basados en etileno formados usando polienos asimétricos

Referencia a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE.UU. N ° 61/920916, presentada el 26 de diciembre de 2013.

Antecedentes

El polietileno convencional de baja densidad (LDPE) tiene buena procesabilidad; sin embargo, cuando se usa en aplicaciones de películas y/o revestimientos por extrusión, aún se desea una mayor resistencia de la masa fundida.

El documento GB1339511 se refiere a un procedimiento para la producción de terpolímeros con una base de etileno y acetato de vinilo.

La publicación de los EE.UU. N° 2008/0242809 y las publicaciones internacionales Nos. WO 2007/110127, W097/45465, WO 2012/057975 y WO 2012/084787 describen el uso de diversos componentes multifuncionales para ensanchar la distribución de pesos moleculares (MWD) y/o modificar las propiedades reológicas. para hacer un copolímero adecuado para aplicaciones de revestimiento por extrusión, entre otras. Los componentes multifuncionales incluyen, entre otros, di-(met)acrilatos funcionales y/o superiores, α,ω -alcadienos bifuncionales, comonomeros diinsaturados que contienen éter divinílico y agentes monómeros de transferencia de cadena (CTA).

La Solicitud Internacional N° PCT/US13/029881 (ahora WO 2014/03837) describe un polímero basado en etileno formado haciendo reaccionar etileno y al menos un polieno asimétrico que comprende un "extremo alfa,beta-insaturado" y un "extremo con doble enlace C-C", en donde la reacción ocurre en presencia de al menos un iniciador de radicales libres.

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 la reactividad de los grupos funcionales. Un grupo funcional vinílico actuará como un comonomero y se incorporará a una cadena/molécula de polímero. Cuando está involucrado, la funcionalidad de CTA comenzará la formación de una nueva molécula de polímero o iniciará, después de la incorporación del grupo monómero, la formación de una ramificación de cadena larga (LCB) o ramificación T. Para que un componente multifuncional y/o bifuncional impacte en la reología del polímero, es importante que (1) al menos dos grupos funcionales del componente reaccionen y (2) se formen ramificaciones efectivas en el polímero.

Las ramificaciones H son intermoleculares (entre dos moléculas) o 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 depende de la reactividad de los grupos funcionales, el nivel de conversión global y restante, y la topología molecular del polímero, que muestra cómo se incorpora el componente por su primera funcionalidad de reacción. El impacto de la formación de ramificaciones H en la resistencia de la masa fundida será (1) insignificante con la formación de ramificaciones H intramoleculares, (2) bajo para la formación de ramificaciones H intermoleculares entre dos moléculas de polímero pequeñas, y (3) significativo para la formación de ramificaciones H intermoleculares entre dos moléculas más grandes. Sin embargo, este último punto (3) podría conducir a la formación de geles, especialmente cuando se forman redes reticuladas entre y dentro de grandes moléculas de polímero.

Teniendo en cuenta los datos cinéticos de reacción dados por Ehrlich y Mortimer en Adv. Polymer Sci., Vol. 7, págs. 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 paso de reactor es menor que 50% para dienos de hidrocarburos, mientras que la probabilidad de formar ramificaciones H es menor que 10%; (ii) un CTA monómero que contiene la funcionalidad de monómero de acrilato tendrá un alto nivel de incorporación por paso de reactor, pero se requeriría una reacción adicional para formar una ramificación T; y (iii) la probabilidad de que la funcionalidad del CTA reaccione, depende de la actividad de transferencia en cadena y del nivel de conversión restante. Para compuestos con una funcionalidad de CTA similar a los CTA utilizados típicamente en el procedimiento de LDPE de alta presión, la cantidad de ramificaciones T formada sería baja. Los componentes de di-(met)acrilato o de mayor funcionalidad conducirán a una incorporación casi completa en el polímero, y un nivel muy alto de reacción secundaria. La alta reactividad de los grupos funcionales dificulta la distribución uniforme sobre el polímero formado en un reactor tubular. Además, cuando el componente se alimenta a la primera zona de reacción, el acoplamiento o la formación de ramificaciones H ya ocurrirá en la primera zona de reacción, lo que aumenta el riesgo de iniciar y/o formar geles y de ensuciamiento del producto en la primera zona de reacción, con más exposición y deterioro en las zonas restantes de reacción/enfriamiento, si están presentes.

Diversas publicaciones describen métodos para modelar y/o simular polimerizaciones usando agentes de ramificación y prediciendo las propiedades de los polímeros resultantes. Dichas publicaciones incluyen Liu, J., et al., *Branched Polymer via Free Radical Polymerization of Chain Transfer Monomer: A Theoretical and Experimental Investigation*, J. Polym. Sci. Parte A: Polym. Chem., (2007), 46, 1449-59; Wu, P-C et al., *Monte Carlo simulation of structure of Low-*

5 *Density polyethylene*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., Vol. 11, n°3, 352-357 (1972); Iedema, P.D. et al., *Rheological Characterization of Computationally Synthesized Reactor Populations of Hiperbranched Macromolecules; Bivariate Seniority-Priority Distribution of LdPE*, Macromolecular Theory and Simulations, 13, 400-418 (2004); T.C.B. McLeish et al., *Molecular rheology of H-Polymers*, Macromolecules, 21, 1062-1070 (1988); y D.J. Read et al., *Linking models of polymerization and dynamics to predict branched polymer structure and flow*, Science, 333, 1871-1874 (2011).

10 El procedimiento continuo en un reactor tipo tanque agitado (CSTR), o en un autoclave, típicamente conduce a una topología de polímero molecular estructurado en árbol de Cayley, debido al nivel de LCB y la distribución del tamaño de segmentos de cadena intrínsecos más homogéneos, mientras que la distribución del tiempo de residencia crea caminos de crecimiento muy largo y muy corto, que conducen a un MWD más amplio. Además, un comonomero se incorporará homogéneamente dentro de una zona de reacción, independientemente de su reactividad. El procedimiento en reactor tubular típicamente conduce más a una topología de polímero molecular en forma de peine, debido al bajo nivel inicial de LCB y las condiciones de temperatura más bajas que conducen a segmentos de cadena larga, mientras que el MWD se estrecha, debido a la distribución más homogénea del tiempo de residencia. Sin embargo, la falta de retromezcla, ya que está presente en un reactor CSTR, o mezcla axial, conduce a una distribución de la incorporación de comonomero que está fuertemente afectada por la reactividad del comonomero y la composición cambiante de reaccionantes a lo largo del reactor tubular. La incorporación en una molécula de polímero más grande, en una posición más dentro de la esfera de la molécula de polímero (mayor prioridad y antigüedad en la estructura de árbol de Cayley), puede afectar la reactividad y aumentar la probabilidad de una reacción intramolecular.

15 La incorporación en moléculas de polímero más pequeñas (radio de giro inferior) y/o lineales (estructura tipo peine) y/o en una posición más en el lado externo de la esfera de la molécula de polímero (prioridad y antigüedad más bajas en una estructura de árbol de Cayley), puede afectar menos a la menor reactividad y aumentar la probabilidad de una reacción intermolecular.

20 La Publicación Internacional No. WO 2013/059042 describe el uso de nuevas distribuciones de alimentación de etileno puro y/o CTA para ensanchar el MWD y aumentar la resistencia de la masa fundida, mientras que las condiciones restantes del procedimiento son constantes. La Publicación Internacional No. WO 2013/078018 describe polímeros de baja densidad basados en etileno con MWD anchas y bajo contenido de extraíbles fabricados en un reactor tubular en ausencia de un agente de reticulación y/o comonomero añadido con capacidad de reticulación.

30 La Publicación Internacional No. WO 2013/078224 describe resinas tubulares de LDPE de MWD ancha con bajo contenido de extraíbles. Las condiciones de polimerización necesitan seleccionarse cuidadosamente y equilibrarse para reducir la extracción a pesos moleculares más altos. Los parámetros importantes del procedimiento incluyen temperaturas máximas de polimerización, presión del y tipo de reactor, nivel y distribución del CTA.

35 Sigue existiendo la necesidad de nuevos polímeros basados en etileno que tengan resistencias de la masa fundida mayores a altas y bajas densidades, y que puedan fabricarse en un reactor tubular con bajos contenidos de gel. Existe una necesidad adicional de tales polímeros que también tienen un menor contenido de extraíbles en n-hexano. Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

Sumario de la invención

En el primer aspecto, la invención proporciona una composición que comprende un polímero basado en etileno, en la que el polímero basado en etileno comprende las siguientes propiedades:

- 40 a) al menos una estructura incorporada derivada de un polieno, en donde el polieno es un polieno asimétrico, en donde el polieno asimétrico es metacrilato de polipropilenglicol alil éter (PPG-AEMA), en donde el polímero basado en etileno comprende etileno y el polieno asimétrico como las únicas unidades monómeras; y
- b) una relación $M_w(\text{abs})$ versus índice de fluidez de la masa fundida (I_2): $M_w(\text{abs}) < A + B(I_2)$, en donde $A = 2,40 \times 10^5 \text{ g/mol}$ y $B = -8,00 \times 10^3 \text{ (g/mol)/(dg/min)}$.

45 En otro aspecto, la invención proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición que se describe en el presente documento.

50 También se describe una composición que comprende un polímero basado en etileno, polímero basado en etileno que comprende al menos una estructura incorporada derivada de un polieno seleccionado del grupo que consiste en i) a x), como se describe en el presente documento, en donde el polímero basado en etileno se forma en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de un procedimiento LDPE.

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

La Figura 3 muestra el perfil de temperatura para la configuración tubular usada en las polimerizaciones de la invención 4-6.

La Figura 4 muestra el perfil de temperatura para la configuración tubular usada en las polimerizaciones comparativas 3 y en la polimerización de la invención 7.

- 5 La Figura 5 muestra la frecuencia de incorporación de polieno (componente bifuncional) en el polímero formado localmente frente a la longitud del reactor para las polimerizaciones comparativas 0-2 y las polimerizaciones de la invención 1-2.

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

- 10 La Figura 7 muestra la frecuencia de incorporación de polieno (componente bifuncional) en el polímero formado localmente frente a la longitud del reactor para la polimerización comparativa 3 y la polimerización de la invención 7.

La Figura 8 muestra la frecuencia de LCB por 1000 átomos de carbonos en porcentaje de polímero formado para la polimerización comparativa 1 y las polimerizaciones de la invención 5-6.

- 15 La Figura 9 muestra un diagrama de flujo para las polimerizaciones utilizadas para el ejemplo comparativo A', y los ejemplos de la invención 1', 2' y 4'.

La Figura 10 muestra un diagrama de flujo para las polimerizaciones usadas para el ejemplo de la invención 3'.

Descripción detallada

Como se trató anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende un polímero basado en etileno, en la que el polímero basado en etileno comprende las siguientes propiedades:

- 20 a) al menos una estructura incorporada derivada de un polieno, en donde el polieno es un polieno asimétrico, en donde el polieno asimétrico es metacrilato de polipropilenglicol alil éter (PPG-AEMA), en donde el polímero basado en etileno comprende etileno y el polieno asimétrico como las únicas unidades monómeras; y
- b) una relación $M_w(\text{abs})$ versus I_2 : $M_w(\text{abs}) < A + B(I_2)$, en donde $A = 2,40 \times 10^5 \text{ g/mol}$ y $B = -8,00 \times 10^3 \text{ (g/mol)/(dg/min)}$.

- 25 También se describe una composición que comprende un polímero basado en etileno, polímero basado en etileno que comprende al menos una estructura incorporada derivada de un polieno seleccionado del grupo que consiste en i) a x), como se describe en el presente documento, en donde el polímero basado en etileno se forma en una configuración de reactor que comprende al menos un reactor tubular.

- 30 Un polímero basado en etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en este documento.

Polieno

- El polímero basado en etileno de la invención comprende al menos una estructura incorporada derivada de un polieno. Como se usa en el presente documento, una estructura incorporada derivada de un polieno se refiere al menos a una porción de un polieno que se incorpora estructuralmente a un polímero durante la polimerización resultante de la polimerización del polímero basado en etileno en presencia del polieno.

El polieno es un polieno asimétrico.

El polieno asimétrico tiene un "extremo α,β -insaturado-carbonilo" que comprende una insaturación α,β y un grupo carbonilo y un "extremo de doble enlace C-C" que comprende doble enlace carbono-carbono.

- 40 En una realización, el polieno asimétrico está presente en el reactor en una cantidad mayor que o igual que 100 ppm en peso, basada en la cantidad total en peso de etileno en el reactor.

El polieno asimétrico es metacrilato de polipropilenglicol alil éter (PPG-AEMA). (Véase la sección experimental).

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

Un polieno asimétrico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

- 45 Un dieno asimétrico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

En una realización, el polieno es un dieno asimétrico e incorporado en el polímero basado en etileno de la invención

en el "extremo α,β -insaturado-carbonilo".

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

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

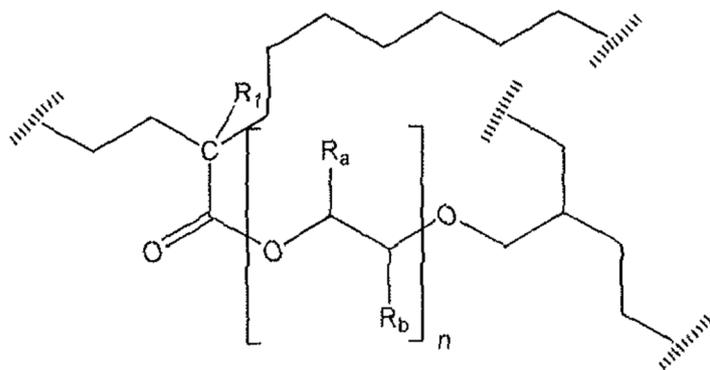
Un polieno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

Polímero basado en etileno

10 En una realización, el polímero basado en etileno es un polietileno modificado de baja densidad, que comprende, en forma polimerizada, etileno y grupos químicos enlazados derivados del polieno asimétrico. En una realización adicional, el LDPE modificado comprende menos que 2,0% en peso, adicionalmente menos que 1,0% en peso, de otro(s) comonomero(s), basado en el peso del LDPE modificado.

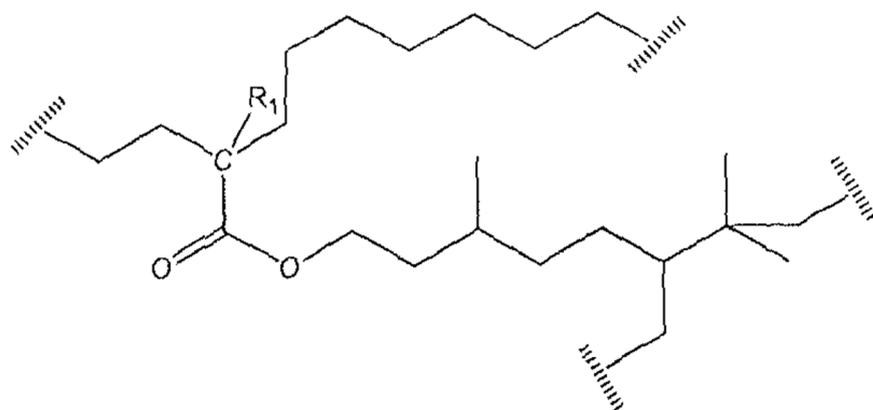
En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada del grupo que consiste en los siguientes A a D:

A)



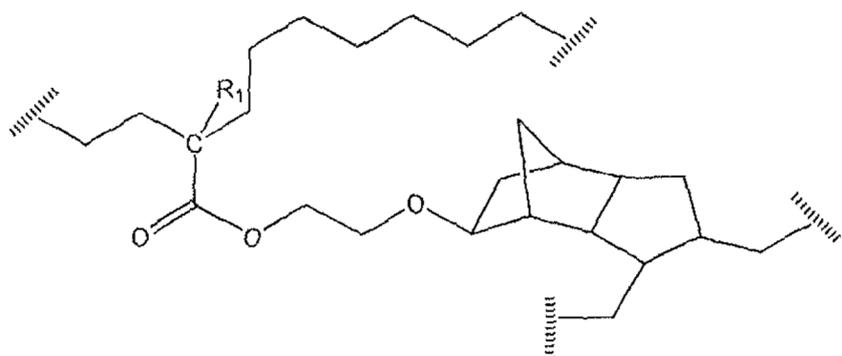
15 en donde n es de 1 a 50; R_1 se selecciona de H o un alquilo de C_1-C_6 ; R_a se selecciona de H o metilo; R_b se selecciona de H o metilo; y preferiblemente en donde R_a y R_b se seleccionan del grupo que consiste en (i) R_a y R_b son ambos H, (ii) cuando R_a es metilo, entonces R_b es H, (iii) cuando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

20 B)



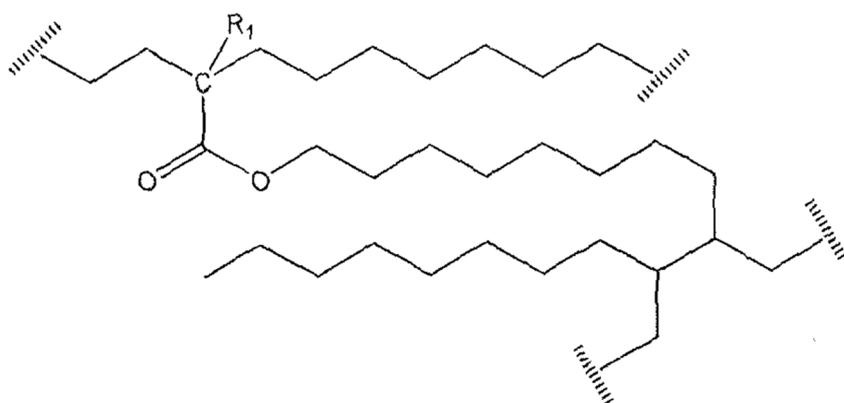
en donde R_1 se selecciona de H o un alquilo de C_1-C_6 ;

C)



en donde R₁ se selecciona de H o un alquilo de C₁-C₆; y

D)



5

en donde R₁ se selecciona de H o un alquilo de C₁-C₆.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras A) a C), como se muestra anteriormente.

10 En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de las estructuras A) y B), como se muestra anteriormente.

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

En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una estructura seleccionada de la estructura B), como se muestra anteriormente.

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

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

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

En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, más que o igual que 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. El polieno asimétrico es un dieno asimétrico.

25 En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, menos que o igual que 10 moles, o menos que o igual que 5 moles, o menos que o igual que 2 moles, o menos que o igual que 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. El polieno asimétrico es un dieno asimétrico.

En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada, al menos 0,03 por ciento en peso del polieno asimétrico, basado en el peso del polímero. El polieno asimétrico es un dieno asimétrico como se describe en este documento.

5 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fluidez de la 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. El polímero basado en etileno tiene una relación de peso molecular promedio en peso ($M_w(\text{abs})$) versus I_2 que cumple con lo siguiente: $M_w(\text{abs}) < A + B(I_2)$, en donde $A = 2,40 \times 10^5$ g/mol y $B = -8,00 \times 10^3$ (g/mol)/(dg/min).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor o igual que 0,910, o mayor o igual que 0,914, o mayor o igual que 0,916 gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad menor o igual que 0,940, o menor o igual que 0,935, o menor o igual que 0,932, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³).

15 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/cc.

Preferiblemente, en una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,912 a 0,940, o de 0,915 a 0,935, o de 0,920 a 0,930, o de 0,918 a 0,926 g/cc.

20 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/cc.

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

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad mayor o igual que 0,921 g/cc, adicionalmente mayor o igual que 0,922 g/cc, adicionalmente mayor o igual que 0,923 g/cc.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un valor G' que cumple la siguiente relación:

25
$$G' \geq C + D \log(I_2)$$

en donde se han usado los siguientes parámetros: $C = 162$ Pa and $D = -90$ Pa/log(dg/min).

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una resistencia de la masa fundida (M_S) y un I_2 que tiene la siguiente relación:

$$M_S \geq E * [(I_2)^F],$$

30 en donde se han usado los siguientes parámetros: $E = 13,5cN/(dg/min)^F = -0,055$.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene un contenido de extraíbles en n-hexano de menos que 4,0% en peso, o menos o igual que 3,0% en peso, o menos o igual que 2,6% en peso, o menos que 2,6% en peso sobre el peso total del polímero.

35 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un contenido de extraíbles en n-hexano de menos que 4,0% en peso, en donde el contenido de extraíbles en n-hexano está en porcentaje en peso basado en el peso total del polímero.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad entre 0,916 y 0,921 g/cc y un contenido de extraíbles en n-hexano menor que 4,0% en peso, preferiblemente menor que 3,0% en peso, y más preferiblemente menor que 2,6% en peso, basado en el peso total del polímero.

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

45 En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad entre 0,923 y 0,940 g/cc y un contenido de extraíbles en n-hexano menor que 4,0% en peso, o preferiblemente menor que 3,0% en peso, o más preferiblemente menor que 2,6% en peso, sobre el peso total del polímero.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,912 a 0,940 g/cc. En una realización adicional, el polímero basado en etileno tiene un contenido de extraíbles en n-hexano de menos que 4,0% en peso, basado en el peso total del polímero.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,920 a 0,940 g/cc. En una realización adicional, el polímero basado en etileno tiene un contenido de extraíbles en n-hexano de menos que 2,6% en peso, basado en el peso total del polímero.

5 La invención proporciona una composición que comprende un polímero basado en etileno de la invención, como se describe en el presente documento.

En una realización, la composición tiene un índice de gel (GI200) de menos que 70, o menos o igual que 65, o menos o igual que 10, o menos o igual que 60 mm² de gel por 24,6 cm³ de película.

En una realización, la composición tiene un índice de gel (GI200) de menos que 30, o menos o igual que 20, o menos o igual que 10, o menos o igual que 6 mm² de gel por 24,6 cm³ de película.

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

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, I_2 , peso molecular promedio en peso (Mw(abs)), peso molecular promedio en número (Mn(conv)), o índice de polidispersidad (Mw(abs)/(Mn(conv))).

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

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

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

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

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

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

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

Procedimiento

35 Para producir un polímero basado en etileno altamente ramificado, se usa típicamente un procedimiento de polimerización a alta presión iniciado por radicales libres. Se conocen dos tipos diferentes de reactores de polimerización a alta presión iniciada por radicales libres. En el primer tipo, se usa un recipiente autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El reactor autoclave normalmente tiene varios puntos de inyección para las alimentaciones del iniciador y/o de monómero. En el segundo tipo, se usa como reactor un tubo encamisado que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes adecuadas del reactor pueden ser de 100 a 3600 metros (m), o de 1000 a 2800 m. El comienzo 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), comonómero(s) y cualquier combinación de los mismos.

40 Se puede llevar a cabo un procedimiento a alta presión en autoclave o reactores tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de autoclave y reactores tubulares, comprendiendo cada uno una o más zonas de reacción.

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

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

En una realización, el procedimiento tiene lugar en una configuración de reactor que comprende un reactor tubular y un reactor autoclave. En una realización, el reactor tubular está aguas abajo del reactor autoclave.

50 A menudo se usa un CTA para controlar el peso molecular. En una realización, se añaden uno o más CTA a un proceso de polimerización. Los CTA típicamente comprenden al menos uno de los siguientes 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 o fosfinas. Más preferiblemente, se selecciona un CTA del grupo que consiste en hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, cetonas, aldehídos, alcoholes y éteres. En una
- 5 realización, se selecciona un CTA del grupo que consiste en hidrocarburos saturados, cetonas, alcohol, éteres, ésteres, mercaptanos y fosfinas. Los CTA ejemplo incluyen 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, isobutano, n-butano y propionaldehído. En una realización, la cantidad de CTA utilizada es de 0,03 a 10 por ciento en peso basada en el peso de la mezcla de reacción total.
- 10 En una realización en la que se agrega CTA a la polimerización, la relación de la concentración del 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, a la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción 1 es mayor o igual que 1,0, o mayor que 1,5, o mayor que 2.
- 15 En una realización en la que se agrega CTA a la polimerización, la relación de la concentración del 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, a la concentración de la 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.
- 20 En una realización, el procedimiento incluye un circuito de reciclaje de alta presión y baja presión para mejorar la eficiencia del etileno, ya que el etileno se convierte o consume solo parcialmente por paso de reactor. Típicamente, el nivel de conversión por paso de reactor está entre 12% y 40%, con los niveles de conversión para reactores tubulares en el extremo superior de este intervalo y los niveles de conversión para reactores autoclave en el extremo inferior de este intervalo.
- 25 En una realización, la polimerización puede tener lugar en un reactor tubular como se describe en la Solicitud Internacional N° PCT/US 12/059469, presentada el 10 de octubre de 2012. Esta solicitud de patente utiliza un reactor de múltiples zonas y describe ubicaciones alternativas de alimentación de etileno puro para controlar la relación de etileno a CTA y, por lo tanto, las propiedades del polímero. Se puede agregar etileno puro simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de etileno a CTA. De manera similar, la adición de CTA puro en los puntos de adición se puede seleccionar cuidadosamente para controlar las propiedades del polímero como se describe en la Solicitud Internacional No. PCT/US 12/064284, presentada el 9 de noviembre de 2012. El CTA puro se
- 30 puede agregar simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de CTA a etileno.
- 35 Asimismo, los puntos de adición y la cantidad de polieno puro (agente de ramificación), como se describe en esta solicitud, se pueden controlar para controlar la formación de geles, mientras se maximiza la propiedad deseada de mayor resistencia de la masa fundida y rendimiento en aplicaciones específicas. En una realización, se puede agregar polieno puro simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de polieno a etileno (por ejemplo, una relación molar). El uso de un polieno (agente de ramificación y/o acoplamiento) para ensanchar la MWD y aumentar la resistencia de la masa fundida del polímero impondrá requisitos adicionales sobre la distribución del CTA y el polieno a lo largo de un sistema reactor con el fin de lograr el cambio deseado en propiedades del producto sin o minimizando posibles impactos negativos como la formación de gel, ensuciamiento del reactor, inestabilidades del proceso, baja eficiencia de polieno, etc.
- 40 En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular. En un sistema multireactor, el reactor autoclave generalmente precede al reactor tubular. Los puntos de adición y las cantidades de etileno puro, CTA puro y polieno puro se pueden controlar de manera apropiada para lograr las relaciones deseadas de CTA a etileno y polieno a etileno en las alimentaciones hacia y/o en las zonas de reacción.
- 45 En una realización, el polieno (agente de ramificación) es un dieno asimétrico como se describe en el presente documento y se agrega a la polimerización en una cantidad de 0,002 a 0,300 por ciento en moles (% en moles), o de 0,005 a 0,300% en moles, basada 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.
- 50 En una realización, 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 ($i \geq 2$) y en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1. En una realización, i es de 2-6, o 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, adicionalmente de 1 a 10 y adicionalmente de 1 a 6.
- En una realización adicional, n es de 2 a 20, adicionalmente de 2 a 10 y adicionalmente de 2 a 6.
- 55 En una realización, se agrega más polieno, en masa, a la zona de reacción i en comparación con la cantidad de polieno, en masa, agregado a la zona de reacción 1. En otra realización, se agrega más polieno, en masa, a la zona

de reacción 1 en comparación con la cantidad de polieno añadida a la zona de reacción i. Como se usó anteriormente, la cantidad de polieno se determina en función del polieno agregado a una zona de reacción en una alimentación nueva (es decir, sin polieno arrastrado).

5 En una realización, se agrega una mayor concentración de polieno a la zona de reacción i en comparación con la concentración de polieno agregada a la zona de reacción 1. En otra realización, se agrega 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.

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

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

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

15 En una realización, la relación de la concentración del polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción 1 a la concentración de polieno incorporado en el polímero localmente formado de la zona de reacción i ($i \geq 2$, o de 2 a 5, o de 2 a 4, o igual que 2) es menor o igual que 1, o menor que 1, o menor o igual que 0,75, o menor o igual que 0,5.

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

En una realización, la relación de la concentración del polieno incorporado en el polímero formado localmente de la zona de reacción 1 a la concentración de polieno incorporado en el polímero formado localmente de la zona de reacción $i + 1$ es menor que 1, o menor que 1, o menor o igual que 0,75, o menor o igual que 0,5.

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

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

40 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, basada en los moles totales de etileno alimentados 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 de 10 a 100 por ciento, o de 20 a 80 por ciento, o de 25 a 75 por ciento, o de 30 a 70 por ciento, o de 40 a 60 por ciento del etileno total alimentado a la polimerización.

45 El polímero basado en etileno comprende como las únicas unidades monómeras etileno y el polieno asimétrico.

50 Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros de la invención basados en etileno. Un iniciador de radicales libres, como se usa en el presente documento, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Ejemplos de iniciadores de radicales libres incluyen peróxidos orgánicos que incluyen peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Los iniciadores preferidos son t-butil peroxi pivalato, di-t-butil peróxido, t-butil peroxi acetato y t-butil peroxi-2-hexanoato, o mezclas de los mismos. En una realización, estos iniciadores tipo peróxido orgánico se usan en una cantidad de 0,001 a 0,2% en peso, basada en el peso de monómeros polimerizables.

En una realización, se agrega un iniciador a al menos una zona de reacción y el iniciador tiene una temperatura de

semivida a un segundo mayor que 255°C, preferiblemente mayor que 260°C. En una realización adicional, tales iniciadores se usan a una temperatura de polimerización máxima 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 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 de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonane) disponibles en United Initiators. Véanse también las Publicaciones Internacionales Nos. WO 02/14379 y WO 01/68723.

En una realización, para el procedimiento de polimerización descrito en este documento, 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.

10 En una realización, la presión de polimerización medida en la primera entrada del reactor es de 100 MPa (1000 bar) a 360 MPa (3600 bar), o de 120 MPa (1200 bar) a 350 MPa (3500 bar), o de 150 a 340 MPa (1500 a 3400 bar), o de 200 a 320 MPa (2000 a 3200 bar).

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

15 En una realización, el polieno se almacena en un recipiente de alimentación, y donde el recipiente de alimentación tiene un "gas de espacio de cabeza" que comprende menos que 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 el presente documento.

Aditivos

20 Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen estabilizantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, cargas, agentes deslizantes, agentes ignífugos, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antiadherentes. La composición de polímero puede, por ejemplo, comprender menos que 10% del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero de la invención.

25 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 estabilizadores antes de la extrusión u otros procesos en estado fundido.

Una composición de la invención puede comprender además al menos otro polímero, además de un polímero basado en etileno de la invención. Se pueden preparar combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros adecuados para combinar con los polímeros de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Ejemplos de polímeros para mezclar incluyen polímeros basados en propileno (tanto polipropileno modificador del impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros al azar de propileno/etileno), varios tipos de polímeros basados en etileno, incluyendo LDPE obtenido a alta presión con radicales libres, LLDPE heterogéneamente ramificado (típicamente a través de catálisis de Ziegler-Natta), PE lineal o sustancialmente lineal homogéneamente ramificado (típicamente a través de un solo sitio, incluida la catálisis con metallocenos), incluyendo PE de múltiples reactores (composiciones "en el reactor" de PE heterogéneamente ramificado y PE homogéneamente ramificado, tales como productos descritos en los documentos USP 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell, et al.); 6.566.446 (Parikh, et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.); y 6.448.341 (Kolthammer et al.)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloques estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS), y poliuretanos termoplásticos. Otros polímeros basado en etileno incluyen polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros de olefinas (por ejemplo, polímeros disponibles bajo las designaciones comerciales AFFINITY Plastomers y ENGAGE Elastomers (The Dow Chemical Company) y EXACT (ExxonMobil Chemical Co.)). Los copolímeros basados en propileno (por ejemplo, los polímeros disponibles bajo la designación comercial VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.) también pueden ser útiles como componentes en combinaciones que comprenden un polímero de la invención.

Aplicaciones

Los polímeros, las combinaciones y las composiciones de polímeros de esta invención pueden emplearse en una variedad de procedimientos de fabricación convencionales de materiales termoplásticos para producir artículos útiles, que incluyen revestimientos 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.

Un polímero de la invención puede usarse en una variedad de películas, películas retráctiles de claridad, películas retráctiles de colación, películas estiradas moldeadas, películas de ensilaje, campanas extensibles, sellantes y láminas posteriores de pañales. Otras aplicaciones adecuadas incluyen alambres y cables, juntas y perfiles, adhesivos; componentes de calzado y piezas para interiores de autos.

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 son actuales a la fecha de presentación de esta solicitud.

5 El término "composición", como se usa en el presente documento, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

10 Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como 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 contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determine por espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla puede efectuarse mezclando físicamente los dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, resinas o composiciones que se mezclan en estado fundido), o a nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

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

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

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.

25 La expresión "interpolímero basado en etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y al menos un comonómero.

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

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

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

35 Las expresiones "modificador de la reología" o "agente modificador de la reología", como se usa en el presente documento, se refieren a los polienos, como se describen en el presente documento, que cuando se incorporan al polímero pueden cambiar la reología del polímero, por ejemplo, aumentar el G' y la resistencia de la masa fundida.

El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado lineal, cíclico o ramificado. Los ejemplos 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 1 a 20 átomos de carbono.

40 La expresión "procedimiento de polimerización a alta presión", como se usa en el presente documento, se refiere a un procedimiento de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una elevada presión de al menos 100 MPa (1000 bar).

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

45 El término "puro", cuando se usa en el presente documento con referencia a un reaccionante (es decir, "etileno puro", "polieno puro"), se refiere al reaccionante proporcionado desde una fuente o fuentes externas y no proporcionado internamente desde una fuente o fuentes recicladas. Por ejemplo, en una realización, el etileno puro se usa como "etileno de reposición" requerido para compensar el etileno consumido por la polimerización y/o perdido a través de, por ejemplo, la purga del proceso y el etileno residual en el polímero.

50 El compresor amplificador (Amplificador) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el reciclaje a baja presión proveniente del LPS (Separador de Baja Presión), y b) opcionalmente, las fugas reciclado del empaque del compresor, cada uno al nivel de presión requerido en el lado de entrada del compresor Primario. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples etapas de compresión y puede combinarse con enfriamiento intermedio. Un Amplificador

puede consistir en cuadros de compresores simples o múltiples, y puede combinarse potencialmente con un cuadro o con cuadros de compresores Primarios.

5 El compresor primario (Primario) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno puro que entra, y/o b) el reciclado a baja presión que viene del Amplificador, y/o c) las fugas recicladas del empaque del compresor, cada una al nivel de presión requerido en el lado de entrada del compresor Hiper. Esta compresión puede tener lugar en una de las múltiples etapas de compresión, y puede combinarse con enfriamiento intermedio. El Primario puede consistir en cuadros de compresores simples o múltiples, y puede combinarse potencialmente con un cuadro o cuadros de compresores Amplificadores.

10 El compresor Hiper (Hiper), o compresor Secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno proveniente del HPR (Reciclo a Alta Presión), y/o b) el Primario, cada uno a un nivel de presión requerido para alimentar el reactor a su punto de consigna de presión de entrada.

Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples etapas de compresión, y puede combinarse con enfriamiento intermedio. El Hiper comprende un compresor alternativo de émbolo y puede consistir en uno o múltiples cuadros de compresores.

15 La notación "DP" es el grado de polimerización, véanse las referencias Ehrlich et al. y Goto et al. El DP es la relación entre la velocidad de propagación dividida entre la suma de las velocidades de todos los otros eventos de terminación del crecimiento molecular. La suma no incluye la velocidad de transferencia al polímero (LCB). El DP refleja el número de unidades de monómero incorporadas por molécula formada. Debido al mecanismo de LCB, el DP a lo largo del reactor no reflejará el peso molecular de las nuevas moléculas de polímero, ya que, debido al LCB, una parte considerable del crecimiento del polímero se agregará a las moléculas existentes.

20 La notación "1/2DP" refleja el número de moléculas formadas por 500 moléculas de etileno o 1000 de átomos de carbono incorporados en el polímero formado.

La expresión "frecuencia de LCB", como se usa en el presente documento, se refiere al número de ramificaciones de cadena larga formadas por 500 moléculas de etileno o 1000 átomos de carbono incorporados en el polímero formado.

25 La expresión "frecuencia de SCB", como se usa en el presente documento, refleja el número de ramificaciones de cadena corta formadas por 500 moléculas de etileno o 1000 átomos de carbono incorporados en el polímero formado.

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

35 Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de si el mismo se describe específicamente o no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, compuesto auxiliar o compuesto adicional, ya sea polímero o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitado subsiguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado o listado específicamente.

Métodos de ensayo

40 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 20,7 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 50% HR durante 40 horas, antes del ensayo, utilizando la norma ASTM D792 Método B.

45 Índice de Fluidez de la Masa Fundida - El Índice de fluidez de la masa fundida, o I₂, se midió de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se informó en gramos eluidos por 10 minutos. El I₁₀ se midió de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se informó en gramos eluidos por 10 minutos.

50 Método GPC: Cromatografía de permeación en gel con triple detector (TDGPC) - Datos convencionales de GPC – Se utiliza un sistema de cromatografía de permeación en gel con triple detector (3D-GPC o TDGPC) que consiste en un cromatógrafo de alta temperatura Polymer Laboratories (ahora Agilent) Modelo 220, equipado con un 2 detector de difusión de luz láser (LS) de 2 ángulos Modelo 2040 (Precision Detectors, ahora Agilent), un detector de infrarrojos IR-4 de Polymer Char (Valencia, España) y un viscosímetro para disoluciones de 4 capilares (DP) (Visotek, ahora Malvern). La recopilación de datos se realiza utilizando la caja de adquisición de datos Polymer Char DM 100 y software relacionado (Valencia, España). El sistema también está equipado con un dispositivo de desgasificación de disolventes en línea de Polymer Laboratories (ahora Agilent).

55

Se utilizan columnas GPC de alta temperatura que consisten en cuatro columnas A LS mixtas de 30 cm y 20 µm de Polymer Laboratories (ahora Agilent). El compartimento del carrusel de muestras se opera a 140°C, y el compartimento de la columna se opera 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 muestras es 1,2,4-triclorobenceno (TCB) que contiene 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT). El disolvente se rocía 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 software Polymer Char "GPC One". La calibración de las columnas GPC se realiza con 21 patrones de poliestireno de distribución estrecha de pesos moleculares. Los pesos moleculares de los patrones de poliestireno varían de 580 a 8,400,000 g/mol, y están dispuestos en 6 mezclas "cóctel", con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales.

Los pesos moleculares máximos 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 este documento, B tiene un valor de 1,0, y el valor experimentalmente determinado de A es de alrededor de 0,38 a 0,44.

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 convencionales promedio número y en peso ($M_n(conv)$ y $M_w(conv)$, respectivamente) se calculan de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\overline{Mn} = \frac{\sum Wf_i}{\sum (Wf_i / M_i)} \quad \overline{Mw} = \frac{\sum (Wf_i * M_i)}{\sum Wf_i}$$

donde, Wf_i es la fracción en peso del componente i-ésimo y M es el peso molecular del componente i-ésimo. La distribución de pesos moleculares (MWD) se expresa como la relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n).

El valor A se determina ajustando el valor A en la ecuación de Williams y Ward, hasta M_w , el peso molecular promedio en peso, calculado usando la ecuación anterior, y el polinomio del volumen de retención correspondiente, acordado con el valor de M_w determinado independientemente, obtenido de acuerdo con una referencia de homopolímero de polietileno lineal, con un peso molecular promedio en peso absoluto conocido de 115000 g/mol medido por LALLS, de una manera trazable al polietileno homopolímero patrón NBS1475.

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

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

en donde $\sum(LS_i)$ es el área respuesta del detector LS, $\sum(IR_i)$ es el área 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 promedio en peso de 52.000 g/mol.

El peso molecular absoluto en cada volumen de elución se calcula utilizando la siguiente ecuación: $M_{LS,i} = K_{LS} * \frac{LS_i}{IR_i}$, en donde K_{LS} es la constante de instrumento determinada, LS_i e IR_i son las respuestas de los detectores LS e IR, respectivamente, del mismo componente de i-ésima elución.

Los pesos moleculares absolutos promedio en número y promedio zeta se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$Mn(abs) = K_{LS} \frac{\sum(IR_i)}{\sum(IR_i) / (\frac{LS_i}{IR_i})} , \quad Mz(abs) = K_{LS} \frac{\sum IR_i * (\frac{LS_i}{IR_i})^2}{\sum IR_i * (\frac{LS_i}{IR_i})} .$$

Se realizó una extrapolación lineal en el gráfico $\log M_{LS,i}$ - volumen de elución cuando los datos de $M_{LS,i}$ dispersados, causados por bajas respuestas del detector LS o IR.

Método estándar para los extraíbles en hexano – Se prensan pelets de polímero (del proceso de peletización de polimerización, sin modificación adicional; aproximadamente 2,2 gramos por prensa) en una prensa Carver con un espesor de 76,2-101,6 μm (3,0-4,0 mils). Los pelets se prensan a 190°C durante tres minutos a 178 kN (40.000 lbf). Se usan guantes sin residuos (PIP * CleanTeam * CottonLisle Inspection Gloves, Número de pieza: 97-501) para no contaminar las películas con aceites residuales de las manos del operador. Las películas se cortan en cuadrados de "2,54 cm por 2,54 cm (1 pulgada por 1 pulgada)" y se pesan ($2,5 \pm 0,05$ g). Luego se extraen las películas durante dos horas en un recipiente de hexano que contiene aproximadamente 1000 mL de hexano, a $49,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, en un baño de agua caliente. El hexano utilizado es 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 retiran las películas, se enjuagan en hexano limpio y se secan en un horno de vacío ($80 \pm 5^\circ\text{C}$) a vacío total (ISOTEMP Vacuum Oven, modelo 281A, a aproximadamente 76,2 cm (30 pulgadas) de Hg durante dos horas. Luego, las películas se colocan en un desecador y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante un mínimo de una hora. Las películas se vuelven a pesar y se calcula la cantidad de pérdida de masa debida 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.

Método para la recolección de la fracción soluble de extraíbles en hexano para GPC y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) - Se utiliza el método anterior para extraíbles en hexano estándar. Para los cálculos analíticos y la preparación de la fracción soluble para el ensayo de GPC se usan 2,5 g de película como se describió anteriormente. Para la preparación de la fracción soluble para RMN se usan 7,5 g de película.

El hexano restante, incluido el hexano utilizado para el enjuague, se reduce para recoger la fracción soluble. Se puede utilizar destilación, rotovaporización u otras técnicas equivalentes para eliminar el disolvente. El hexano se reduce hasta que quedan 100-150 mililitros de solución. El hexano restante se transfiere luego a un plato de evaporación previamente pesado. El plato de evaporación se calienta ligeramente bajo nitrógeno hasta que se seca. Una vez evaporado a sequedad, el plato se transfiere a un horno de vacío a temperatura ambiente durante al menos 12 horas. El peso del residuo se calcula para determinar el porcentaje en peso de extraíbles en hexano. El residuo restante se analiza por GPC y RMN.

G' reológico - La muestra utilizada en la medición de G' se prepara a partir de una placa de moldeo por compresión. Se coloca un trozo de lámina de aluminio en una placa posterior y se coloca una plantilla o molde en la parte superior de la placa posterior. Se colocan aproximadamente 12 gramos de resina en el molde, y se coloca un segundo trozo de papel de aluminio sobre la resina y el molde. Luego se coloca una segunda placa posterior sobre la lámina de aluminio. El conjunto total se coloca en una prensa de moldeo por compresión en las siguientes condiciones: 3 minutos a 150°C y 10 bares, seguido de 1 min a 150°C y 150 bares, seguido de un enfriamiento rápido en "1,5 min" hasta temperatura ambiente a 150 bar. Se saca un disco de 25 mm de la placa moldeada por compresión. El grosor del disco es de aproximadamente 2,0 mm.

La medición de la reología para determinar G' se realiza en un ambiente de nitrógeno a 170°C y una deformación del 10%. El disco estampado se coloca entre las dos placas paralelas de "25 mm" ubicadas en un horno reómetro ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalienta durante al menos 30 minutos a 170°C, y el espacio de las placas paralelas de "25 mm" se reduce lentamente a 1,65 mm. Luego se deja que la muestra permanezca exactamente 5 minutos en estas condiciones. Luego se abre el horno, se recorta cuidadosamente el exceso de muestra alrededor del borde de las placas y se cierra el horno. El módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') de la muestra se miden a través de una pequeña amplitud, cizallamiento oscilatorio de acuerdo con un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando pueda obtener un valor G'' menor que 500 Pa a 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencias, se utiliza 1 punto (espaciado logarítmicamente) por década de frecuencia.

Los datos se representan gráficamente (G' (eje Y) versus G'' (eje X)) en una escala log-log. La escala del eje Y cubre el intervalo de 10 a 1000 Pa, mientras que la escala del eje X cubre el intervalo de 100 a 1000 Pa. El software Orchestrator se usa para seleccionar los datos en la región donde G'' está entre 200 y 800 Pa (o usando al menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustan a un modelo polinómico logarítmico utilizando la ecuación de ajuste $Y = C1 + C2 \ln(x)$. Usando el software Orchestrator, G' en G'' igual a 500 Pa se determina por interpolación.

Resistencia de la masa fundida - Las mediciones de la resistencia de la masa fundida se realizan en un equipo Gottfert Rheotens 71,97 (Göettfert Inc.; Rock Hill, SC) conectado a un reómetro capilar Gottfert Rheotester 2000. Se extruye una masa fundida de polímero a través de una matriz 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 minutos, el pistón se hace funcionar a una velocidad de pistón constante de 0,265 mm/s. La temperatura estándar del ensayo es 190°C. La muestra se extrae uniaxialmente a un conjunto de sujeciones aceleradoras, ubicadas 100 mm debajo de la matriz, con una aceleración de 2,4 mm/s². La fuerza de tracción se registra en función de la velocidad de recogida de los rodillos de sujeción. La resistencia de la masa fundida se da como la fuerza de la meseta (cN), antes de que se rompa el filamento. En las mediciones de

resistencia de la masa fundida se utilizan las siguientes condiciones: velocidad del émbolo = 0,265 mm/s; aceleración de la rueda = 2,4 mm/s²; diámetro capilar = 2,0 mm; longitud capilar = 30 mm; y diámetro del cilindro = 12 mm.

Medida del contenido de gel –

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

10 2. Configuraciones de materiales específicos para la fabricación de películas: La configuración de temperatura para las zonas de calentamiento en el cilindro y la matriz 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 (primera zona)/180/180/180/180°C (matriz).

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

15 Parámetros preseleccionados: Velocidad rotacional (husillo): 70 rpm; velocidad de arrastre: 4 m/min; el espesor de la película plana es 76 µm ± 5 µm.

3. Medición: Un análisis inspecciona 50 parcelas, donde una parcela se define como un volumen de película de "24,6 cm³" que corresponde a un área de superficie de "0,324 m²" para un espesor de película de 76 µm.

20 4. Análisis: GI200 = la suma promedio de 50 parcelas de "las áreas de todos los geles mayores que 200 µm de diámetro en cada parcela". El diámetro del gel se determina como el diámetro de un círculo que tiene un área equivalente.

Experimental

Simulaciones de polimerización

25 Como se describe a continuación, Goto et al. describen un modelo de simulación de polimerización con un esquema de reacción y cinética aplicados. Otros marcos de modelado de reactores y productos están disponibles a través de ASPENTECH y PREDICI de Dr. Wulkow Computing en Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemania. Las respuestas del proceso y del producto predichas por estos marcos modelo están determinadas por los parámetros del reactor y el esquema de reacción aplicado y los parámetros cinéticos. El esquema de reacción aplicado y los parámetros cinéticos se describen a continuación.

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

35 Los datos cinéticos utilizados por Goto et al. se derivan de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a alta presión realizados a diferentes temperaturas, presiones y concentraciones de polímero, 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), págs. 1067-1080 (1979). Goto et al describen los siguientes pasos de reacción elementales: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) retromordedura o formación de ramificaciones de cadena corta (SCB), iv) transferencia a polímero o formación de LCB, v) eliminación beta de radicales secundarios que conducen a la formación de vinilo, y vi) eliminación beta de radicales terciarios que conducen a la formación de vinilideno.

40 Consúltese la Tabla 1 para los datos cinéticos, donde ko es el factor preexponencial o de frecuencia; Ea es la energía de activación, que refleja la dependencia de la temperatura; y ΔV es el volumen de 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 retromordedura, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (según se analizó mediante la técnica de ¹³C-RMN), en polietileno de alta presión en función de las condiciones de presión y temperatura.

45 Tabla 1: Constantes cinéticas de las reacciones principales

Reacción	Ko	Ea	ΔV
Unidades	m ³ /h/kmol	cal/mol	cc/mol
Propagación	5,33E+11	10520	-19,7
Terminación	3E+11	3000	13
Retromordedura	2,6E+11	12130	-14

Transferencia a polímero	1,75E+11	14080	4,4
Eliminación beta de radicales secundarios	5,82E+11	15760	-22,6
Eliminación beta de radicales terciarios	8,51E+11	14530	-19,7

Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se dan en la Tabla 2. Las constantes cinéticas se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas en el valor Cs (ks/kp) según lo determinado por Mortimer (véanse las referencias en la página 17) y la cinética de propagación del etileno dada por Goto et al. (véase la Tabla 1).

- 5 Los polienos se han descrito y modelado mediante la asignación de relaciones cinéticas de reactividad r_1 y r_2 (véanse las Tablas 2 y 3 a continuación). Las relaciones cinéticas de reactividad r_1 y r_2 están, por definición, vinculadas a la cinética de propagación del etileno respecto a sus dependencias de temperatura (Ea) y presión (ΔV). En las simulaciones, se supuso que los polienos no exhiben actividad adicional de transferencia de cadena. Además, para el consumo total, la incorporación y la formación de ramificaciones H (intermoleculares e intramoleculares), se ha asumido 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 el alcance de este estudio porque este estudio se centra en la incorporación y el posicionamiento óptimo del polieno a través de la reacción del primer grupo funcional con el fin de optimizar el uso y la aplicación del polieno con respecto a la mejora de las propiedades reológicas y la prevención o reducción del ensuciamiento del reactor y del precalentador y la formación de gel en el producto final.

Tabla 2: Constantes cinéticas de CTAs y polienos seleccionados (componentes bifuncionales)

Componente	Transferencia de cadena a modificador			Relaciones de reactividad	
	Kao m ³ /h/kmol	Ea cal/mol	ΔV cc/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 dieno A (polieno)	0	NA	NA	0,08	12,50
Enlace dieno B (polieno)	0	NA	NA	0,40	2,50

NA - no aplicable

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

		Relaciones de reactividad		
		r_{1B}/r_{1A}	r_1 (k_{11}/k_{12})	r_2 (k_{22}/k_{21})
bi-Acrilato simétrico	Enlace A	1	0,08	12,50
	Enlace B		0,08	12,50
Acrilato asimétrico	Enlace A	5	0,08	12,50
	Enlace B		0,40	2,50
Dieno hidrocarbonado simétrico	Enlace A	1	1	1
	Enlace B		1	1

- 20 Los datos de actividad de transferencia de cadena y del esquema de reactividad del comonomero se describen en lo que sigue: P. Ehrlich, O.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, p 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, p 1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization Part VI. The effect of pressure*, vol 8, p 1543-1548 (1970); and G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depleteable transfer agents*, vol 10, p 163-168 (1972).

30 Descripción del diagrama de flujo

La Figura 1 muestra un esquema de flujo generalizado de una configuración de planta de polimerización de alta presión simulada con un reactor tubular. La corriente (1), reposición de etileno puro, se comprime a la corriente (2) junto con

la salida del Amplificador mediante el Primario. La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje a alta presión (18) y se distribuye por las entradas de succión del Hiper. El Hiper presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). Aunque no se muestra, el esquema de flujo podría incluir una combinación y/o distribución parcial de la corriente (2) y la corriente (18) sobre las entradas del Hiper.

La corriente (4) y/o (5) representa la alimentación de reposición del sistema CTA. La reposición de CTA puede, en principio, distribuirse libremente sobre las principales corrientes de compresión 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 en la o las entradas, entre etapa o etapas, salida o salidas del Hiper y/o entrada o entradas de las zonas de reacción. El sistema de CTA puede consistir en componentes simples 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/o la corriente frontal (9). Las corrientes de polieno (6) y/o (7) se pueden alimentar en la o las entradas, entre etapa o etapas, salida o salidas del Hiper, corrientes de alimentación de etileno individuales al reactor, y/o directamente a las zonas de reacción. La temperatura de descarga del Hiper está típicamente en el intervalo de 60 a 100°C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura de 130 a 180°C, mientras que el etileno de la alimentación lateral se alimenta al reactor a la temperatura de descarga del Hiper o se enfría antes de la alimentación 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 comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa en el separador de alta presión (HPS). El HPS separa la mezcla de reacción en una corriente rica en etileno (15), que contiene cantidades menores de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (11) que se envía para una separación adicional al LPS. La corriente de etileno (15) se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas y/o inertes.

El polímero separado en LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno eliminado (13) en el LPS se alimenta al Amplificador, donde, durante la compresión, los condensados tales como el disolvente, el aceite lubricante y otros se recogen y eliminan a través de la corriente (14). La salida del Amplificador se combina con una corriente de etileno de reposición (1), y el Primario lo comprime aún más.

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

Condiciones del reactor CSTR usadas en la polimerización comparativa 0:

La polimerización comparativa (CP) 0 se simuló como un CSTR adiabático en la zona 1 (reactor autoclave, producción = 40.000 kg/h; longitud interna = 6,5 m; diámetro interno 0,508 m) con una corriente de alimentación de etileno y agente de ramificación (polieno) en las condiciones siguientes: presión = 2000 bar; $T_{\text{entrada}} = 40^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{polimerización}} = 250^{\circ}\text{C}$. Se simuló CPO con una concentración global de 100 ppm en moles de agente de ramificación (polieno) en la alimentación global de etileno, mientras que el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) del producto final se mantuvo en 4 dg/min ajustando la concentración de CTA en las simulaciones.

Los niveles de conversión y la información sobre la incorporación de polieno y la formación de ramificaciones H se dan en la Tabla 5. Debido al sistema de reactor completamente mezclado, el polímero es completamente homogéneo con respecto al SCB, LCB, la incorporación del agente de ramificación y el nivel y la frecuencia de formación de ramificaciones H. Las frecuencias se expresan como $n^{\circ}/1000\text{C}$.

Debido al menor nivel de conversión de etileno (15,2% para CPO versus alrededor del 34% para todos los demás ejemplos) y la concentración constante de agente de ramificación de 100 ppm en moles en la alimentación de etileno, se logra un mayor nivel de incorporación en el polímero en CPO, a pesar del menor porcentaje de conversión para el agente de ramificación. En la práctica, se ajustará la concentración de agente de ramificación en la alimentación, dependiendo del objetivo de resistencia de la masa fundida y la efectividad de la incorporación del agente de ramificación, pero el nivel incorporado para el polímero formado en un reactor CSTR aún sería homogéneo a un nivel inferior. Además, el nivel de conversión del agente de ramificación y los porcentajes de formación de IDBA, IDBB, HA y HB no se verán afectados por una concentración cambiante de agente de ramificación en la alimentación de etileno de un CSTR.

La incorporación a través de la funcionalidad B conduce a un doble enlace interno (disponible) A (IDBA), mientras que la incorporación a través de la funcionalidad A conduce a un doble enlace interno (disponible) B (IDBB). La reacción adicional del polieno conduce a la formación de ramificaciones H inter o intramoleculares a través del doble enlace interno A (HA) restante en el caso de un IDBA, o a través del doble enlace interno B (HB) restante en el caso de un IDBB.

Descripción de la configuración del reactor y la alimentación aplicada en las polimerizaciones comparativas 1-3 y las polimerizaciones de la invención 1-7:

5 Las polimerizaciones comparativas (CP) 1-3 y las polimerizaciones de la invención (IP) 1-7 se han simulado con una concentración global de 100 ppm en moles de agente de ramificación (polieno) en la alimentación global de etileno, mientras que el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) del producto final se mantuvo en 4 dg/min ajustando la concentración de CTA en las simulaciones.

10 La Tabla 4 muestra las configuraciones del reactor con respecto a las dimensiones, la disposición de la zona de reacción y la distribución de la alimentación de etileno y polietileno aplicada para las polimerizaciones simuladas comparativas y de la invención. Las distribuciones de la alimentación muestran el porcentaje de la corriente de alimentación total de etileno o agente de ramificación alimentado a cada zona de reacción (Rx) separados por "/". Por ejemplo, la notación 65/35/0/0 significa que el 65% y el 35% del reaccionante total (es decir, etileno o polieno) se alimenta a la primera y segunda zona de reacción, respectivamente, mientras que ninguna corriente de alimentación pura (que no incluye arrastre de zonas de reacción anteriores) se alimenta a la tercera y cuarta zonas de reacción. Otras columnas 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 de etileno, cuando se aplica una corriente lateral de alimentación de etileno, y las temperaturas máximas o pico en cada zona de reacción. Las últimas columnas de la Tabla 4 indican el tipo y la relación de reactividades del agente de ramificación simulado.

20 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 co-corriente que operan a temperaturas de entrada diferenciadas.

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.

Tabla 4: Configuraciones de reactor, modos de alimentación, condiciones de proceso y polienos utilizados en polimerizaciones comparativas y de la invención

	Nº de zonas Rx	Distribución de la alimentación de etileno por las zonas Rx (% en peso)	Distribución de la alimentación de polieno por las zonas Rx (% en peso)	Presión de entrada al reactor (bar)	Temp. de inicio en la zona Rx 1 (°C)	Temp. de la alimentación de etileno (°C)	Temp. máx. en las zonas Rx	Funcionalidad del polieno	r_{1B}/r_{1A}
Polimerizaciones comparativas (CP) 1-2 y polimerizaciones de la invención (IP) 1-2: diámetro interior del tubo (60 mm) y longitud (distribución) de la zona Rx: 1600 m (400-400-400-400 m)									
CP1	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	Todas 290	Bi-acrilato simétrico	1
CP2	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	Todas 290	Dieno hidrocarbonado simétrico	1
IP1	4	100/0/0/0	100/0/0/0	2500	150	--	Todas 290	Acrilato asimétrico	5
IP2	4	100/0/0/0	50/50/0/0	2500	150	--	Todas 290	Acrilato asimétrico	5
Polimerización de la invención (IP) 3: Diámetro interior del tubo 50-60-60-60 mm y longitud (distribución) de la zona Rx: 1600 m (300-500-400-400 m)									
IP3	4	65/35/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	Todas 290	Acrilato asimétrico	5
Polimerizaciones de la invención (IP) 4-6: Diámetro interior del tubo 40-60-60-60 mm y longitud (distribución) de la zona Rx: 1600 m (200-500-500-400 m)									
IP4	4	35/65/0/0	0/50/50/0	2500	150	80	Todas 290	Acrilato asimétrico	5
IP5	4	35/65/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	Todas 290	Acrilato asimétrico	5
IP6	4	35/65/0/0	0/100/0/0	2500	150	80	330/290/290/290	Acrilato asimétrico	5

Polimerización comparativa (CP) 3 y polimerizaciones de la invención (IP) 7-8: Diámetro interior del tubo 35-50-60-60-60 mm y longitud (distribución) de la zona Rx: 1700 m (150-150-500-500-400 m)									
CP3	5	25/25/50/0/0	25/25/50/0/0	2500	150	80	Todas 290	Bi-acrilato simétrico	1
IP7	5	25/25/50/0/0	25/25/50/0/0	2500	150	80	Todas 290	Acrilato asimétrico	5
IP8	5	25/25/50/0/0	0/100/0/0/0	2500	150	80	Todas 290	Acrilato asimétrico	5

Tabla 5: Niveles predichos de conversión, ramificación e incorporación de polieno

	Funcionalidad del polieno	r_{1B}/r_{1A}	Conversión en el reactor % en peso	Conversión de polieno % en peso	LCB/1000C	SCB*/1000C	Incorporación de polieno			
							Como HB % en moles	Como HA % en moles	Como IDBA % en moles	Como IDBB % en moles
CP0	Acrilato asimétrico	5	15,2	73,05	3,02	25,2	21,5	21,5	9,5	47,6
CP1	Bi-acrilato simétrico	1	33,2	99,996	3,63	24,5	49,4	49,4	0,6	0,6
CP2	Dieno hidrocarbonado simétrico	1	33,2	49,8	3,66	24,6	10	10	40	40
CP3	Bi-acrilato asimétrico	1	35,3	99,61	4,05	24,4	48,9	16,1	0,5	34,4
IP1	Acrilato asimétrico	5	33,2	99,77	3,63	24,5	47,2	16,2	0,4	36,2
IP2	Acrilato asimétrico	5	33	98,65	3,62	24,5	26,6	8,5	0,6	64,3
IP3	Acrilato asimétrico	5	33,1	98,98	3,64	24,3	37,5	15,5	1,2	45,9
IP4	Acrilato asimétrico	5	32,8	96,49	3,52	23,7	32,4	14,3	2,3	50,9
IP5	Acrilato asimétrico	5	33	99,47	3,54	23,7	42	15,9	0,7	41,3
IP6	Acrilato asimétrico	5	34	99,46	3,84	24,4	41,9	15,0	0,8	41,4
IP7	Acrilato asimétrico	5	35,29	99,92	4,04	24,4	53,1	16,5	0,2	30,3

* Ramificaciones de etilo/butilo por retromordedura; polímeros preparados en ausencia de propileno u otros CTAs olefínicos

5 Predicción de la densidad del producto

La densidad del producto se modeló en función de la frecuencia de SCB simulada con la ayuda de densidades conocidas y niveles de SCB simulados de productos descritos en la Tabla 6. Con respecto a los SCB, el mecanismo de retromordedura genera principalmente ramificaciones de etilo y butilo, mientras que las ramificaciones de metilo se forman mediante copolimerización cuando el propileno se usa como CTA para reducir la densidad del producto. Una ramificación de metilo tiene menos impacto en la densidad del producto que una ramificación de etilo/butilo y, para fines de cálculo, se ha supuesto que el impacto de una ramificación de metilo es el 75% del impacto de una ramificación de etilo/butilo sobre la densidad del producto, lo que lleva a :

$$SCB_{dens} = SCB_{por\ retromordedura} + 0,75 * SCB_{mediante\ propileno}$$

Se supuso la misma regla de cálculo para las predicciones de densidad que se muestran en la Tabla 7.

Tabla 6: Niveles y densidades de SCB simulados de productos de LDPE y HDPE de MWD ancha

Producto	MI (dg/min)	Densidad (g/cm ³)	SCB* simulado (/1000C)
LDPE	4	0,919	27
HDPE	4	0,965	No simulado

* Ramificaciones de etilo/butilo por retromordedura; polímeros preparados en ausencia de propileno u otros CTAs olefínicos

- 5 La siguiente ecuación se ha derivado aplicando una regresión lineal, en la que SCB es como se define en la Tabla 6 anterior:

$$\text{Densidad} = -1,6911\text{E}^{-03} * \text{SCB} + 9,6503\text{E}^{-01}$$

Esta ecuación se usa para predecir la densidad del producto del polímero hecho de acuerdo con las condiciones de IP6, como se describió anteriormente, y con un CTA saturado (CTA sat) y propileno como CTA, respectivamente.

- 10 Tabla 7: Densidad predicha del producto en función de SCB por retromordedura y formación de metilo por copolimerización con propileno

Densidad = 0,965 – 0,00169*SCB _{dens} IP6 y CTA uniformemente distribuidos en las corrientes de alimentación de etileno		
Tipo de CTA	CTA sat	Propileno
SCB por retromordedura (/1000C)	23,75	23,75
SCB mediante propileno (/1000C)	0	4,36
SCB _{dens} (/1000) para predecir la densidad	23,75	27,02
Predicción de la densidad (g/cc)	0,9249	0,9193

- 15 Las simulaciones para IP6 muestran que la densidad se puede variar entre 0,919 y 0,925 g/cc mediante la selección de CTA, mientras se mantienen constantes todas las demás condiciones del proceso. La variación en las condiciones del proceso, como la presión de operación, temperatura, configuración del reactor, etc., permitirá una mayor extensión del intervalo de densidad. Por ejemplo, se puede aplicar una presión operativa más alta y temperaturas máximas más bajas para aumentar la densidad del producto y viceversa, mientras que se pueden cumplir los requisitos reológicos y/o de MWD variando el nivel de polieno (componente bifuncional).

Estimación del nivel de extraíbles en n-hexano:

- 20 La capacidad de extracción de las moléculas de polímero en disolventes no polares está influenciada por la densidad del polímero (o, en otras palabras, por el punto de fusión del polímero o la frecuencia de SCB) y el peso de la molécula. Un nivel de SCB más alto y un peso molecular más bajo promoverán la extracción.

- 25 En un reactor tubular, el polímero formado en la última zona de reacción, a la temperatura máxima, contribuirá al y determinará en gran medida el nivel extraíble final, ya que típicamente tiene el nivel más alto de SCB combinado con una longitud de cadena baja, debido al menor DP y el mayor grado de LCB. La probabilidad de un mayor crecimiento de las moléculas pequeñas formadas por el mecanismo de LCB es mínima por el tamaño de las moléculas y la baja cantidad de polimerización restante.

- 30 La longitud de cadena se puede calcular con la ayuda de la siguiente fórmula: Longitud de cadena = 1000C/(1/DP+LCB_{frece}). Usando el nivel máximo de SCB y la frecuencia máxima de LCB en la última zona de reacción, se puede calcular un valor promedio para la longitud mínima de la cadena de polímero. La longitud mínima de la cadena listada en la Tabla 8 incluye el número de átomos de carbono de la cadena principal lineal, así como de las SCBs adjuntas.

- 35 El nivel extraíble en n-hexano se estima con la ayuda del contenido máximo de SCB y la longitud de cadena mínima promedio calculada de las nuevas moléculas de polímero formadas en las últimas zonas de reacción. Véase la Tabla 8 para datos medidos, modelados y estimados. Los polímeros tienen resistencias de la masa fundida y valores de G' similares.

Tabla 8: Estimación del nivel de extraíbles en n-hexano

	CTA	Polímero completo			Polímero formado en la 4ª zona de reacción				Extraíbles en n-hexano, % en peso
		MI dg/min	Densidad g/cc	SCB _{rec.} /1000C	SCB _{rec.} /1000C máx.	LCB _{rec.} /1000C máx.	1/DP/1000C	Longitud de cadena mín. nº Cs	
LDPE	PA	4*	0,919*	27	36,6	11,4	1,12	79,9	3,42*
IP5	Butano y/o PA	4	0,925	24	32,5	9,5	0,99	95,5	<2,6**

PA = propionaldehído

* Medido

** Estimación del nivel de extraíbles en n-hexano con la ayuda de datos de referencia de LDPE y tendencias simuladas para el polímero formado en la última zona de reacción.

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

CP1, CP2 e IP1 muestran el impacto del tipo y la reactividad (distribución) del polieno (agente de ramificación). El impacto de una distribución de alimentación cambiante del acrilato asimétrico se ha simulado en la polimerización de la invención 1 y 2. La Figura 5 muestra la frecuencia de incorporación de polieno (componente bifuncional) en el polímero en función del porcentaje de polímero formado a lo largo del reactor para CP 0-2 e IP 1-2. En resumen, se pueden hacer los siguientes comentarios:

CP1: el bi-acrilato simétrico conduce a un nivel de incorporación muy alto y muy no homogéneo. La probabilidad de reacciones secundarias (formación de ramificaciones H) es muy alta y localizada, y se producirá principalmente en 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. Además, debido al mecanismo de ramificaciones de cadena larga y la continuación del crecimiento a lo largo del reactor, los segmentos de cadena que contienen altos niveles de agente de ramificación tendrán una alta prioridad y antigüedad en la topología molecular, más propensos a los efectos de blindaje y a la reacción intramolecular será promovida como reacción secundaria. Todos estos efectos aumentan la tendencia a la formación de gel.

CP2: el dieno hidrocarbonado simétrico conduce a un nivel de incorporación muy homogéneo y bajo. Además, 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. Por lo tanto, los dienos hidrocarbonados simétricos son menos efectivos para ensanchar la MWD y aumentar la resistencia de la masa fundida. Además, el alto nivel de dieno sin reaccionar y residual en el producto es un factor negativo para la aplicación en contacto con alimentos como revestimiento por extrusión.

IP1: el acrilato asimétrico conduce a un nivel de incorporación alto y no homogéneo. La probabilidad de que ocurran reacciones secundarias (formación de ramificaciones H) en la primera zona de reacción se reduce fuertemente, en comparación con CP1, debido a la menor reactividad de la funcionalidad B y, por lo tanto, los efectos adversos como la formación de gel se reducen inesperadamente.

IP2: la distribución de acrilato asimétrico conduce a un nivel de incorporación más homogéneo. El acrilato asimétrico, después de la reacción de su primera funcionalidad, de manera más homogénea y con menor prioridad y antigüedad, se distribuye (intramolecular) sobre las moléculas más grandes, reduciendo así inesperadamente la formación de gel y el potencial de reacción intramolecular, al tiempo que promueve la reacción intermolecular que conduce a una formación más eficaz de las ramificaciones H y a una mayor resistencia de la masa fundida.

Polimerizaciones de la invención 3-6

IP3 e IP5 muestran el impacto de la distribución de etileno cuando el polieno (acrilato asimétrico) se alimenta por completo a la segunda zona de reacción. En IP5, se produce menos polímero (que no contiene ningún polieno) en la primera zona de reacción, mientras que se mantienen las ventajas de IP3, es decir, no exponer el precalentador del reactor y la primera zona de reacción al polieno. El impacto de cambiar la distribución de la alimentación del acrilato asimétrico se simula en IP4. La distribución del polieno tipo acrilato asimétrico en la segunda y tercera zonas de reacción conduce 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 IP3-6.

El impacto de cambiar la temperatura de la primera zona de reacción se muestra en IP6. IP6 difiere de IP5 en la temperatura máxima de la primera zona de reacción (330°C versus 290°C). La Figura 8 muestra el aumento de la frecuencia de LCB de la polimerización de la invención 6 frente a la 5 y la polimerización comparativa 1. Como se

ilustra mediante IP6, 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 en el reactor, mientras que se mejora el nivel global de LCB y, por lo tanto, el intervalo de resistencia a la masa fundida del producto, mientras que el ensuciamiento del reactor y los problemas de formación de gel del producto se reducen o evitan.

5 Polimerización comparativa 3 y polimerización de la invención 7

CP3 e IP7 muestran el impacto de la reactividad del componente bifuncional cuando el componente bifuncional se distribuye uniformemente sobre la distribución de alimentación de etileno aplicada. La frecuencia de incorporación del polieno en el polímero formado a lo largo del reactor para CP3 e IP7 se muestra en la Figura 7. La aplicación de acrilato asimétrico da una frecuencia de incorporación más homogénea en comparación con el uso de bi-acrilato simétrico.

Aunque la invención se ha descrito con considerable detalle en los ejemplos precedentes, este detalle tiene fines ilustrativos y no debe interpretarse como una limitación de la invención como se describe en las siguientes reivindicaciones. Además, la invención se puede combinar con otros elementos del proceso, como las distribuciones de alimentación de reposición de etileno y CTA, la selección de CTA, etc., con respecto a una mejora adicional de las propiedades del producto, por ejemplo, contenido de gel, MWD, densidad y otras propiedades .

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

La Figura 9 muestra el esquema de flujo del proceso 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), de reposición de etileno puro, se comprime junto con la salida del Amplificador mediante dos compresores Primarios paralelos A+B, ambos tienen una capacidad similar, lo que resulta en el flujo (2) y el flujo (3). Se agrega 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 por el flujo (4) y el flujo (19). La parte del compresor Hiper que alimenta el frente (9) del reactor, recibe de la línea (18) la alimentación de etileno a través de la línea (19) y la línea (5). La parte del compresor Hiper que alimenta la corriente lateral (8) recibe la alimentación de etileno a través de la línea (4). La línea (4) recibe la alimentación de etileno desde la línea (3) y agrega etileno adicional desde la línea (18). El Hiper 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 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 comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa en el separador de alta presión (HPS). El HPS separa la mezcla de reacción en una corriente (15) rica en etileno, que contiene cantidades menores de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (11) que se envía para una separación adicional al LPS. La corriente de etileno (15) se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas y/o inertes.

El polímero separado en LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno eliminado (13) en el LPS se alimenta al Amplificador, donde, durante la compresión, se recogen los condensables tales como el disolvente, el aceite lubricante y otros a través de la corriente (14). La salida del Amplificador se combina con la corriente de etileno de reposición (1), y los compresores Primarios la comprimen aún más.

Descripción del diagrama de flujo del ejemplo de la invención 3'

La Figura 10 muestra el esquema de flujo del procedimiento de polimerización a alta presión con un reactor tubular, usado para producir el ejemplo de la invención 3'. La corriente (1), de reposición de etileno puro, se comprime junto con la salida del Amplificador mediante el sistema de compresores primarios, lo que da como resultado el flujo (2). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (19) y se alimenta a través de la línea 5 a la parte del compresor Hiper que alimenta la parte delantera (9) del reactor. La parte del compresor Hiper que alimenta la corriente lateral (8) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4). La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (18). El CTA se alimenta a través de la línea (23). La línea 22 es una línea opcional para alimentar un componente CTA, pero no se usó en el Ejemplo 3'. El Hiper 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 Reactor se puede encontrar a continuación. En el Reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de sistemas de iniciación de radicales libres, inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto establecido regulando la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa como se comentó anteriormente para la Figura 9.

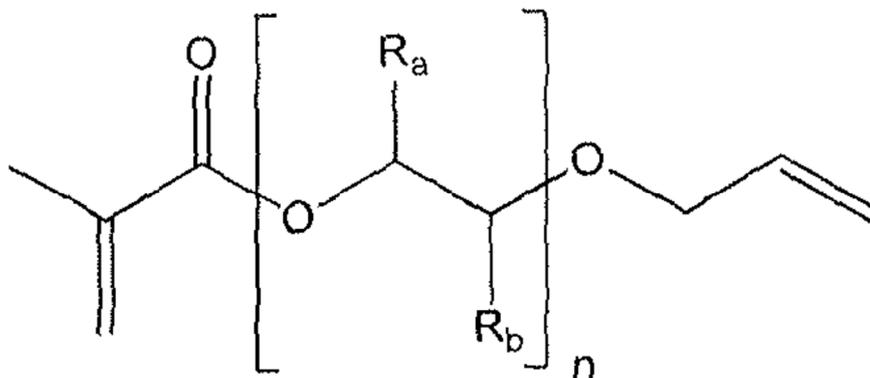
Polimerizaciones adicionales - Ejemplo A' (LDPE comparativo)

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 222 MPa (2220 bares), y la pérdida de carga en todo el sistema del reactor tubular fue de aproximadamente 30 MPa (300 bares). Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistió en la corriente de salida de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadida. El etileno no convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron a través de reciclados a alta presión y a baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de un compresor amplificador, uno primario y uno Hiper (secundario), de acuerdo con el esquema de flujo mostrado en la Figura 9. Los peróxidos orgánicos (véase la Tabla 9) se alimentaron a cada zona de reacción. El isobutano se usó como agente de transferencia de cadena (CTA), y estaba presente en cada entrada a la zona de reacción, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja presión y alta presión (n° 13 y n° 15), así como de la corriente de reposición de CTA n° 22 recién inyectada. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente n° 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 a presión. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió aún más inyectando una corriente de alimentación pura, fría y rica en etileno (n° 20), y la reacción se reinició alimentando un sistema de peróxido orgánico. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción, para permitir una polimerización adicional en la tercera zona de reacción. El polímero se extruyó y se peletizó (aproximadamente 30 pelets por gramo), utilizando una extrusora de husillo único, a una temperatura de fusión de alrededor de 230-250°C. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,80:0,20. La velocidad interna del proceso fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s para las zonas de reacción primera, segunda y tercera, respectivamente. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 10 y 11.

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 trató anteriormente para el Ejemplo Comparativo A'. Todas las condiciones del proceso son las mismas que para el Ejemplo Comparativo A', excepto que se añadió el modificador de reología (PPG-AEMA = metacrilato de polipropilenglicol alil éter) a través de las corrientes n° 7 y n° 6. La cantidad se puede encontrar en la Tabla 11. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 9 y 10. PPG-AEMA se asemeja al polieno que se describe en la Tabla 3 como acrilato asimétrico con la relación de reactividades $r_{1b}/r_{1a} = 5$. Los resultados de la simulación en este polieno se pueden encontrar en la Tabla 5. La estructura y las propiedades adicionales para PPG-AEMA se pueden encontrar a continuación:



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

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

Ejemplo 2' (polímero basado en etileno de la invención)

La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se trató anteriormente para el Ejemplo de la Invención 1'. Todas las condiciones del proceso son las mismas que para el Ejemplo 1', excepto que se usó propileno como CTA, y se agregó CTA a través de la corriente n° 22 (véase Figura 9), y se redujo la presión de entrada de la zona de reacción 1. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 9-11.

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 10. El etileno no convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, fueron reciclados a través de los reciclados a alta presión y baja presión, y fueron comprimidos y distribuidos a través de los compresores amplificador, primario e Hiper (secundario) de acuerdo con el esquema de flujo que se muestra en la Figura 10. Esta configuración conduce a las relaciones más bajas 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. Mientras que en los Ejemplos A', 1', 2' y 4', las relaciones de concentración de CTA en la alimentación frontal basada en etileno versus las concentraciones de CTA en las corrientes de alimentación secuenciales basadas en etileno fueron mayores, y por encima de 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, la reacción media se enfrió aún más inyectando una corriente de alimentación (nº 20) pura, fría, rica en etileno, y la reacción se inició nuevamente alimentando un sistema de peróxido orgánico a la zona de reacción. Este proceso 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 a las tres zonas de reacción fue 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, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja y alta presión (nº 3 y nº 15), así como de la corriente nº 23 de reposición de CTA recién inyectada. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente nº 1. Al igual que en el Ejemplo 1', el modificador de la reología (PPG-AEMA) se agregó a través de las corrientes nº 7 y nº 6. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 9-11.

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 trató anteriormente para el Ejemplo de la Invención 1' (véase la Figura 9). Todas las condiciones del proceso son las mismas que para el Ejemplo 1', excepto la cantidad y la ubicación de la alimentación del modificador de la reología. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 9-11.

Tabla 9: Iniciadores

Iniciador	Abreviación	Usado en la zona Rx 1/2/3
Hexanoato de terc-butil peroxi-2-etilo	TBPO	sí/sí/no
Di-terc-butil peróxido	DTBP	sí/sí/sí

Tabla 10A: Condiciones de presión y temperatura de ejemplos comparativos y de la invención

Ej.	Tipo	Presión de entrada / MPa (bar)	Temp. de inicio /°C	Temp. de reiniciación de la 2ª zona /°C	Temp. de reiniciación de la 3ª zona /°C	Primera temp. máxima /°C	Segunda temp. máxima /°C	Tercera temp. máxima /°C
A'	Comp.	222 (2220)	140	150	207	294	292	294
1'	De la invención	222 (2220)	144	148	211	293	293	293
2'	De la invención	215,5 (2155)	145	148	217	293	293	294
3'	De la invención	214 (2140)	145	160	199	293	293	293
4'	De la invención	222 (2220)	140	148	213	294	293	294

Tabla 10B: Distribución de CTA

Ej.	Fracción en masa de etileno puro en la alimentación* de etileno a la zona de reacción			Relación en peso de la concentración de CTA en las alimentaciones** de etileno al reactor	
	Rx-Z1	Rx-Z2	Rx-Z3	Rx-Z1/Rx-Z2	Rx-Z1/Rx-Z3
A'	0,17	0,39	0,39	1,36	1,36
1'	0,16	0,39	0,39	1,36	1,36
2'	0,16	0,39	0,39	1,38	1,38
3'	0,57	0,00	0,00	0,43	0,43
4'	0,16	0,39	0,39	1,36	1,36

* La fracción de masa de etileno puro es la relación entre la cantidad de etileno puro en la corriente de alimentación a la cantidad total de la corriente de alimentación basada en etileno.

5 ** La relación en peso de CTA se determina mediante cálculos de balance de masas sobre las corrientes de flujo del proceso, teniendo en cuenta las conversiones en el reactor y la localización y/o distribución de la corriente de flujo de etileno puro y la localización y/o distribución de la corriente de flujo de CTA puro.

Tabla 11: Información adicional de los ejemplos comparativos y de la invención.

	Flujo de PPG-AEMA, kg de dieno por hora (zona 1 ^a /2 ^a /3 ^a)	PPG-AEMA (ppm en moles de dieno en la corriente de alimentación basada en etileno en cada zona de reacción*** (zona 1 ^a /2 ^a /3 ^a))	CTA	Relación de la concentración de CTA en el frente versus los flujos* de alimentación secuencial	Producción total del Hiper, toneladas por hora	Producción de polímero, toneladas por hora**	Resistencia de la 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

Nota*: Relación(es) de concentración de CTA en la alimentación frontal basada en etileno versus las concentraciones de CTA en corrientes de alimentación secuenciales basadas en etileno.

10 Nota**: La producción de polímero se calculó a partir de las entradas de etileno puro (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 proceso (nº 16).

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

a) PPG-AEMA fue desoxigenado antes de la inyección en cada zona del reactor.

Tabla 12: Propiedades de los polímeros de los ejemplos.

Ej.	MI (I ₂) dg/min	Mw (abs) g/mol	GI-200 unidad = mm ² gel por 24,6 cm ³ de película	G'(a 170°C; G'' = 500 Pa) unidad = Pa	Densidad g/cm ³	Extraíbles en n-hexano %	A + B(I ₂)* unidades = g/mol	C + Dlog(I ₂)** unidad = Pa
A'	4,0	118.100	0,7	89	0,9243	1,4	208.000	108
1'	3,9	159.200	22,7	137	0,9248	1,7	208.800	109
2'	4,1	161.700		124	0,9204	2,1	207.200	107
3'	3,8	153.000		122	0,9258	1,3	209.600	110
4'	3,7	136.400	56***	112	0,9243	1,5	210.400	111

* A = 2,40 x 10⁵ g/mol, y B = -8,00 x 10³ (g/mol)/(dg/min)

** C = 162 Pa y D = -90 Pa/log(dg/min)

*** Promedio de dos operaciones de película plana.

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

5 Como se muestra en la Tabla 12, los polímeros basados en etileno de la invención tienen valores de G' significativamente mayores, en comparación con el polímero comparativo, y estos valores altos de G' indican mayores resistencias de la masa fundida de los polímeros de la invención. Consúltense también la Tabla 11. Una mayor resistencia de la masa fundida proporciona mejores propiedades de revestimiento por extrusión, por ejemplo, reducción del cuello (contracción de la banda en comparación con el ancho de la matriz; véase por ejemplo el documento US 2012/0252990 (página 11)) y una mejor estabilidad de la banda durante el proceso de revestimiento por extrusión. Los ejemplos de la invención que usan isobutano o propionaldehído como CTA (Ejemplos 1', 3' y 4'), dieron como resultado mayores densidades de producto, concretamente por encima de 0,920 g/cc, y más específicamente por encima de 0,922 g/cc. El uso de propileno, como CTA, dio como resultado densidades de producto menores o iguales que 0,920 g.

15 Los ejemplos que usan isobutano o propionaldehído como CTA dieron como resultado mayores densidades de producto, es decir, por encima de 0,920 g/cc y más específicamente por encima de 0,922 g/cc. El uso de propileno como CTA da lugar a densidades de producto iguales o inferiores a 0,920 g/cc. Como se ve en la Tabla 12, los polímeros de la invención también cumplen la relación: $M_w(\text{abs}) < A + B(l_2)$, donde $A = 2,40 \times 10^5 \text{ g/mol}$, y $B = -8,00 \times 10^3 \text{ (g/mol)/(dg/min)}$, lo que indica que los polímeros de la invención se producen a un peso molecular ($M_w(\text{abs})$) más bajo para una buena procesabilidad, y todavía tienen niveles de G' suficientemente altos para aplicaciones de revestimiento (por ejemplo, revestimiento por extrusión).

Discusión de los resultados reales de polimerización

25 La comparación del Ejemplo Comparativo A' con los Ejemplos de la Invención 1' a 4' muestra que el PPG-AEMA (modificador de reología) es un modificador de reología efectivo. Los resultados con isobutano, como CTA, muestran la importancia de la distribución del modificador de reología en las zonas de reacción, para lograr un buen equilibrio entre el aumento de G' y los bajos niveles de gel. Se mide el "conteo de gel GI-200" en aplicaciones de película plana, cuyo valor es indicativo del nivel de gel en la aplicación final de revestimiento por extrusión; sin embargo, debido a temperaturas y condiciones de cizallamiento significativamente más altas en el proceso de revestimiento por extrusión, los niveles de gel en los artículos fabricados se reducen significativamente, y, por lo tanto, un revestimiento formado a partir de un polímero basado en etileno modificado, descrito en el presente documento, sería comparable en aspecto a un revestimiento hecho de un polímero convencional basado en etileno no modificado (por ejemplo, LDPE fabricado en un proceso en autoclave) con una densidad similar.

35 Los resultados de comparación del isobutano (CTA; actividad de CTA reducida, en la entrada del reactor, en comparación con la actividad como CTA del propileno) con el propileno (CTA) muestra la importancia de reducir la actividad de CTA en la entrada del reactor y/o en la primera zona de reacción sobre las zonas de reacción posteriores. El reemplazo del isobutano por propileno dio lugar a densidades más bajas, un nivel de extraíbles más alto y un uso menos efectivo del modificador de la reología, como lo demuestra una mayor velocidad de consumo del modificador.

40 Sorprendentemente, el uso de PA (propionaldehído) como CTA y la distribución de su concentración y actividad a las zonas de reacción posteriores, condujo a un uso efectivo (altos niveles de G', bajos niveles de gel y/o, en general, bajo consumo del modificador) del modificador de la reología y, en este documento, un alto valor de G'. El nivel de gel era visualmente más bajo, a pesar del mayor peso molecular inicial en la parte delantera del reactor debido a la distribución aplicada de propionaldehído en las zonas de reacción.

Comparación de resultados de polimerización con simulados

45 Las polimerizaciones simuladas, como se trató anteriormente, variaron la distribución de alimentación de etileno (% en peso) en 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 llevaron a cabo en un reactor de tres zonas con una distribución de alimentación de etileno (% en peso) de 50/40/10 y 50/30/20. A pesar de que las distribuciones de alimentación de etileno difieren entre las polimerizaciones reales y simuladas, los resultados de cada una todavía se pueden comparar 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 alimentar todo el agente modificador de la reología por la parte delantera es bueno para aumentar G', pero aumenta el riesgo de formación de gel a través de la formación localizada de ramificaciones H inter e intramoleculares. Además, como se muestra en los resultados simulados, se encontró que la alimentación del agente modificador de la reología a las zonas de reacción traseras condujo a una mejor distribución del agente, pero a una menor capacidad del agente modificador de la reología para aumentar G'. Se prefiere distribuir el agente modificador de la reología en las zonas de reacción frontal y secuencial (véase IP6). Estos hallazgos de las simulaciones son comparables con las polimerizaciones experimentales mostradas en la Tabla 12, que muestra los mejores resultados para los Ejemplos de la Invención 1' y 3' para valores altos de G' y niveles de gel suficientemente bajos. Altos valores de G' y bajos niveles de Gel son indicativos de la efectividad del agente modificador de la reología para aumentar G', y de la distribución mejorada del agente modificador de la reología

en el polímero final.

5 En resumen, para todas las polimerizaciones de la invención reales, se descubrió que el PPG-AEMA (agente modificador de la reología) es un modificador de reología eficaz, su efectividad está afectada por el tipo y la distribución del CTA, y que la distribución del modificador de reología debe ser cuidadosamente diseñado para lograr un equilibrio óptimo entre un alto nivel de G' y un bajo nivel de gel. Los ejemplos también muestran que PPG-AEMA (agente modificador de la reología) es un agente modificador de la reología eficaz para producir productos con altas resistencias de la masa fundida y altos valores de G' a mayores densidades de producto, es decir, por encima de 0,920 g/cc, y más específicamente por encima de 0,922 g/cc. El uso de propileno como CTA da como resultado densidades de producto menores o iguales que 0,921 g/cc. Además, se encontró que los resultados de la simulación son indicativos de los hallazgos reales de polimerización, en términos del uso óptimo del agente modificador para aumentar G' y mejorar la distribución del agente dentro del polímero final.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un polímero basado en etileno, polímero basado en etileno que comprende las siguientes propiedades:
- 5 a) al menos una estructura incorporada derivada de un polieno, en donde el polieno es un polieno asimétrico, en donde el polieno asimétrico es metacrilato de polipropilenglicol alil éter (PPG-AEMA);
- en donde el polímero basado en etileno comprende etileno y el polieno asimétrico como las únicas unidades monómeras; y
- b) una relación $M_w(\text{abs})$ versus el índice de fluidez de la masa fundida (I_2): $M_w(\text{abs}) < A + B(I_2)$, donde $A = 2,40 \times 10^5 \text{ g/mol}$, y $B = -8,00 \times 10^3 \text{ (g/mol)/(dg/min)}$;
- 10 En donde el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190°C, 2,16 kg.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde el polímero basado en etileno tiene un valor G' que cumple con la siguiente relación: $G' \geq C + D \log(I_2)$, en donde $C = 162 \text{ Pa}$ y $D = -90 \text{ Pa/log(dg/min)}$.
3. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,912 a 0,920 g/cc.
- 15 4. La composición según la reivindicación 3, en la que el polímero basado en etileno tiene un contenido de extraíbles en n-hexano de menos que 4,0% en peso, basado en el peso total del polímero.
5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero basado en etileno tiene un índice de fluidez de la masa fundida (I_2) de 0,1 a 30 g/10 min; en donde el índice de fluidez de la masa fundida (I_2) se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238, Condición 190°C, 2,16 kg.
- 20 6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición tiene un nivel de gel (GI200) de menos que 30 mm² de gel por 24,6 cm³ de película.
7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero basado en etileno es un polietileno de baja densidad modificado (LDPE).
- 25 8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un segundo polímero basado en etileno que difiere en una o más propiedades del polímero basado en etileno.
9. Un artículo, que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. El artículo según la reivindicación 9, en el que el artículo es una película o un revestimiento.
- 30 11. El artículo según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que el artículo es un revestimiento para un cable o alambre.
12. El artículo según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que el artículo es una lámina revestida.

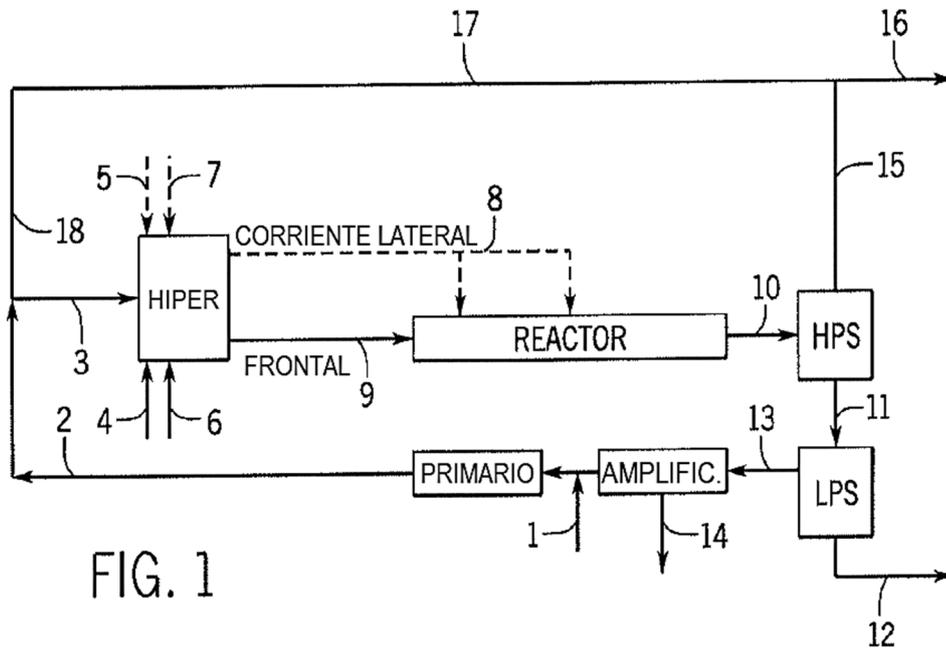


FIG. 1

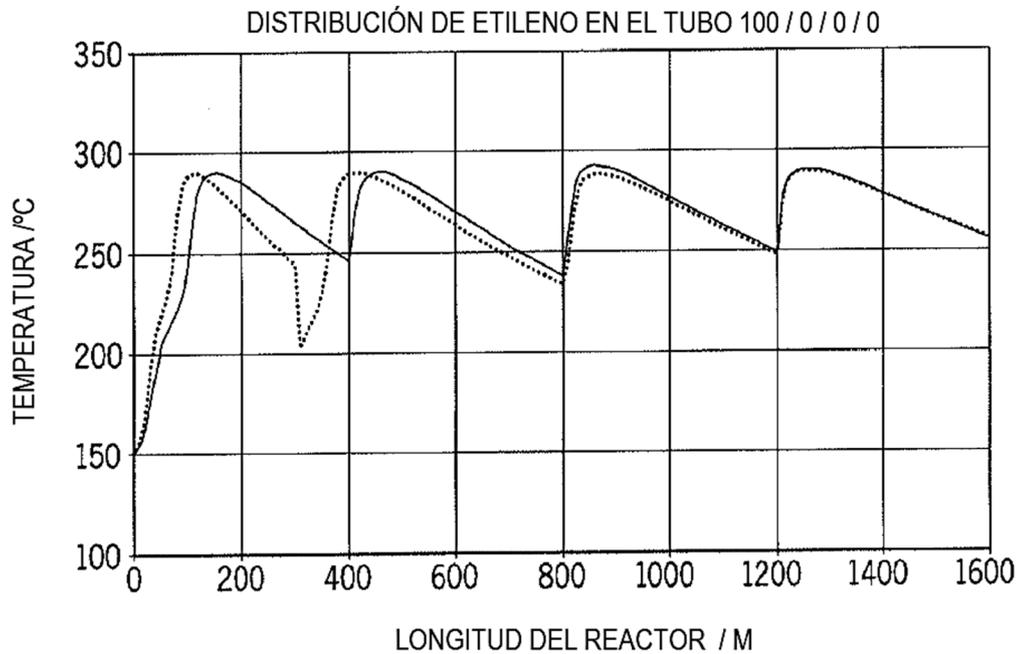


FIG. 2 — 100 / 0 / 0 / 0 65 / 35 / 0 / 0

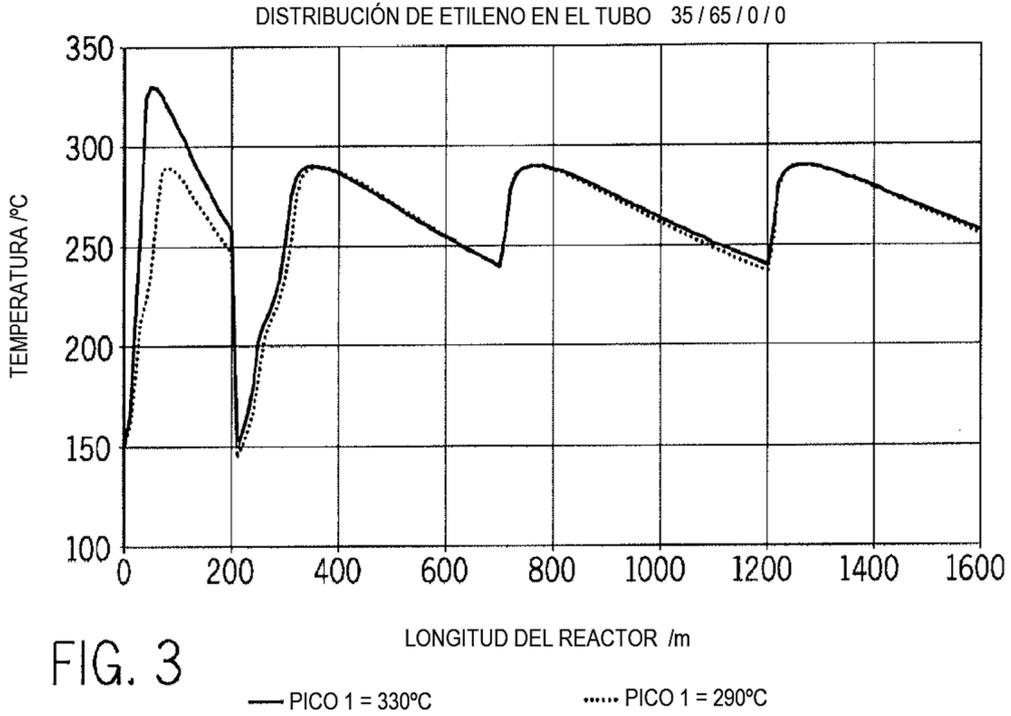


FIG. 3

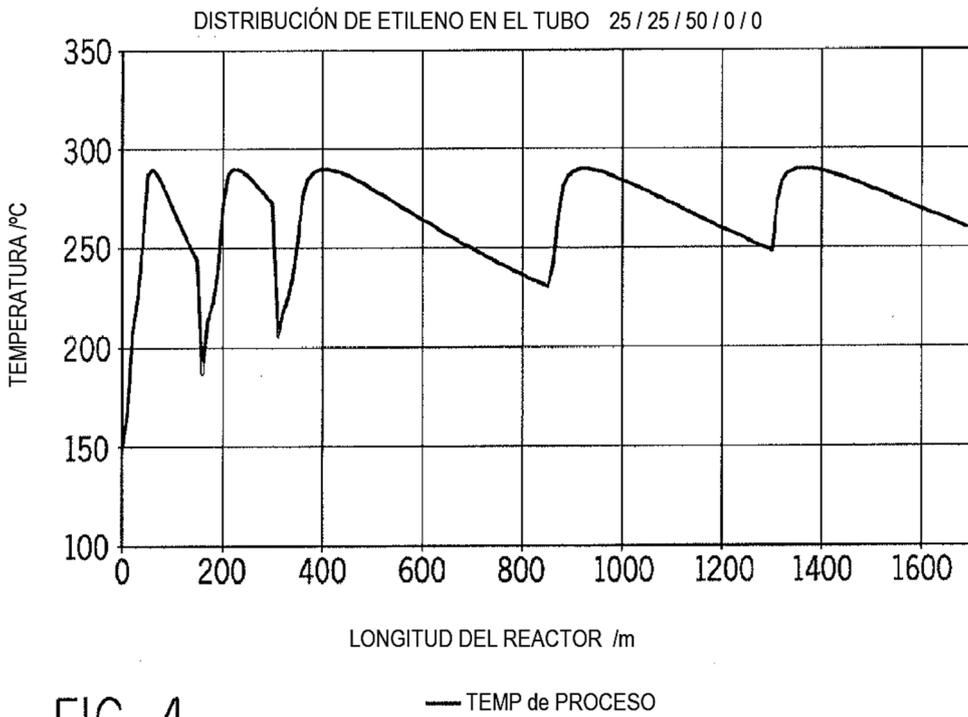


FIG. 4

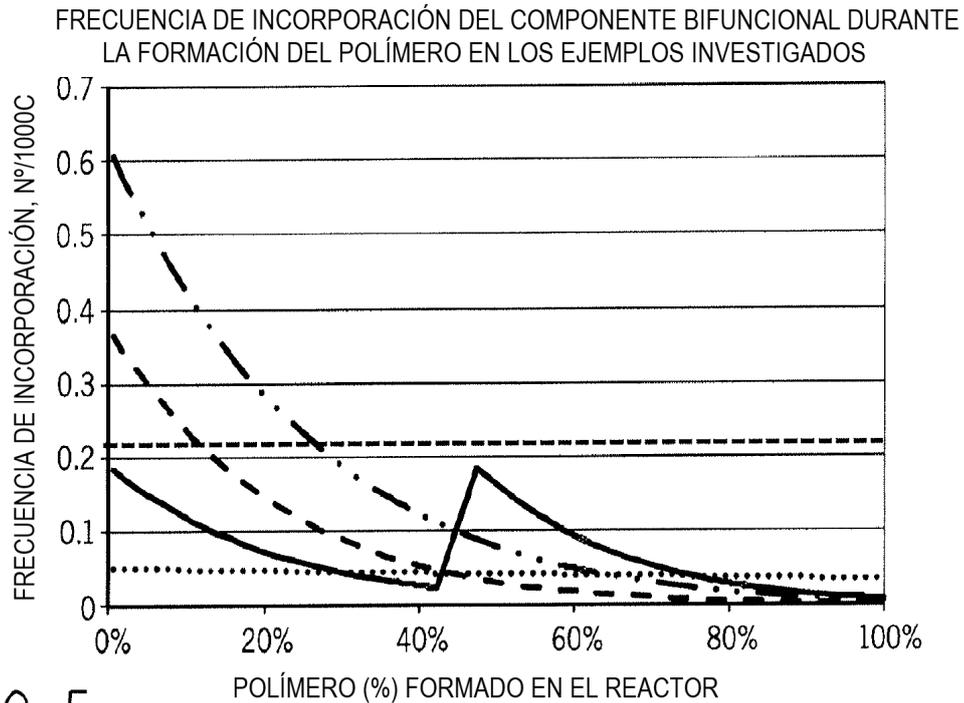


FIG. 5

--- COMPARATIVO 0 COMPARATIVO 2 — INVENCION 2
 — COMPARATIVO 1 - - - INVENCION 1

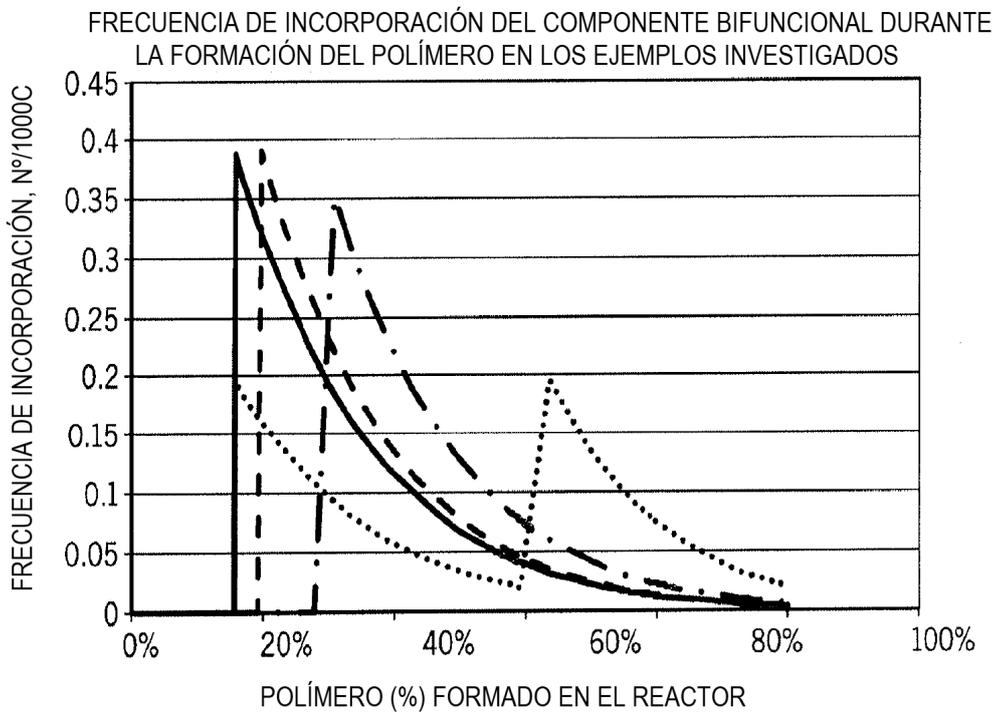
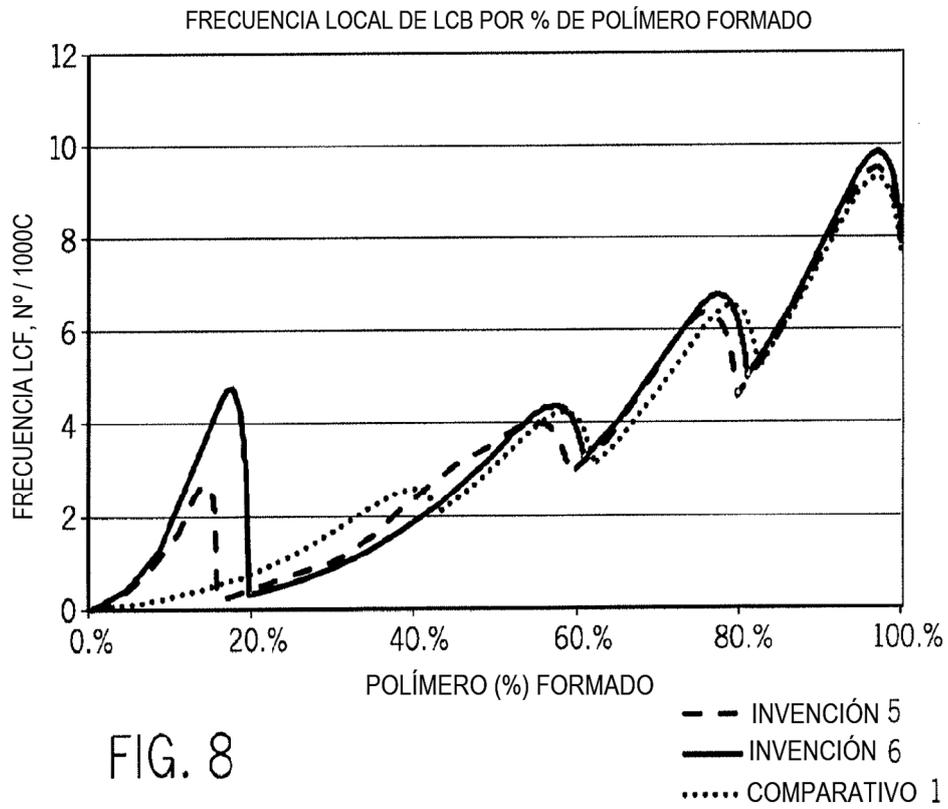
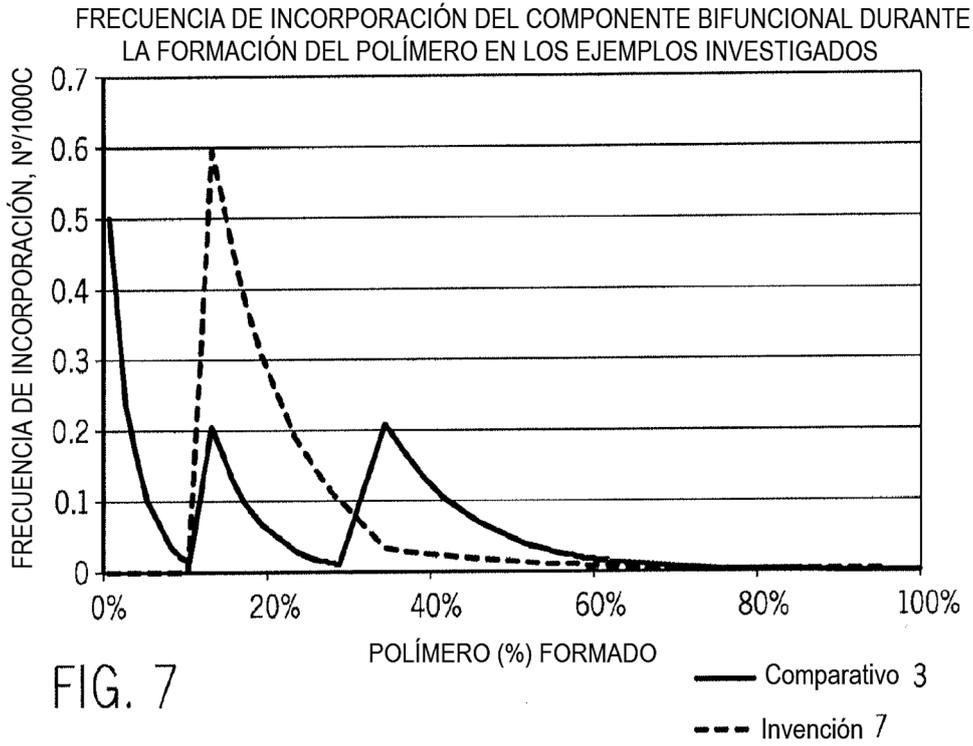


FIG. 6

— • INVENCION 3 — INVENCION 5
 INVENCION 4 - - - INVENCION 6



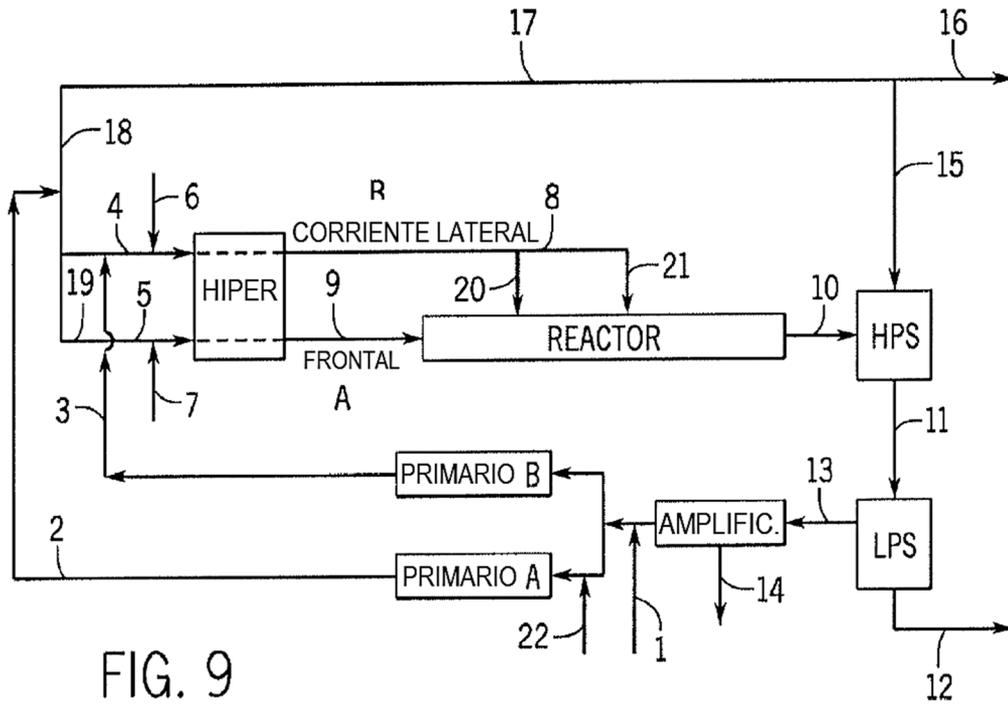


FIG. 9

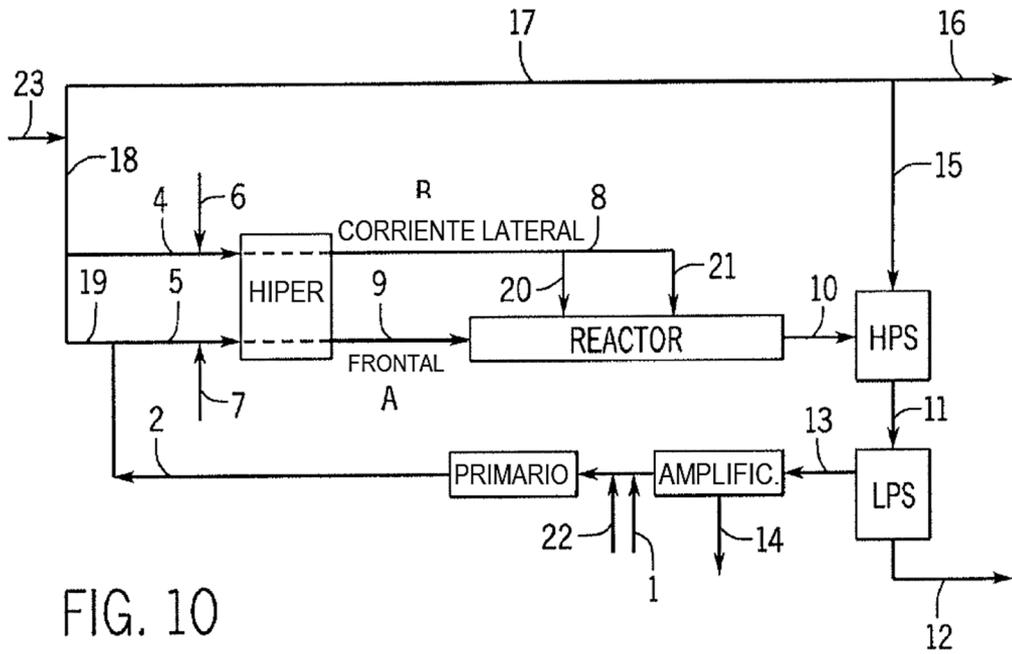


FIG. 10