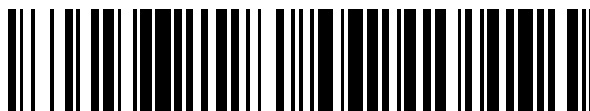


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 813**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2016 PCT/US2016/039061**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16210160**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2016 E 16734846 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 3313894**

54 Título: **Proceso mejorado para preparar polímeros tubulares a base de etileno con G' elevado y amplia MWD**

30 Prioridad:

25.06.2015 US 201562184549 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERBEE, OTTO, J.;
HINRICHS, STEFAN;
EWART, SEAN, W. y
OSBY, JOHN, O.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 774 813 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

Proceso mejorado para preparar polímeros tubulares a base de etileno con G' elevado y amplia MWD

Antecedentes

El polietileno de baja densidad (LDPE) convencional tiene una buena capacidad de procesamiento, pero cuando se usa en aplicaciones de película y/o recubrimiento por extrusión, aún se desea una mayor fuerza de masa fundida y un mayor rendimiento de G'. La publicación de EE. UU. No. 2008/0242809 describe un proceso para preparar un copolímero de etileno en un reactor tubular a una temperatura máxima de 290 °C-350 °C. El comonomero es un di (met)acrilato funcional o superior. El documento WO 2007/110127 describe una composición de recubrimiento por extrusión que comprende un copolímero de etileno polimerizado en un reactor tubular a una temperatura máxima de 300-350 °C. El comonomero es un α , ω -alcadieno bifuncional. El documento WO97/45465 describe un copolímero de etileno insaturado, un método para producirlo y su uso para producir estructuras reticuladas. El copolímero de etileno insaturado comprende un polímero, obtenido por polimerización por radicales a través de un proceso de alta presión, de etileno, y al menos un monómero que es copolimerizable con etileno e incluye un comonomero diinsaturado de fórmula (I) $H_2C=CH-OR-CH=CH_2$, donde $R=-(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2CH_2O)_n-$ o $-CH_2-C_6H_{10}-CH_2-O-$, $m=2-10$ y $n=1-5$. Preferiblemente, este comonomero es 1,4-butanodiol diviniléter. El documento WO2014/003837 describe un polímero a base de etileno elaborado sometiendo a reacción etileno y al menos un polieno asimétrico que tiene un "extremo alfa, beta insaturado" y un "extremo de doble enlace C = C" en presencia de 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 de vinilo actuará como un comonomero y se incorporará a una cadena/molécula de polímero. La funcionalidad del agente de transferencia de cadena (CTA) comenzará la formación de una nueva molécula de polímero o iniciará, después de la incorporación del grupo monomérico, 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 de la molécula componente reaccionen y (2) se formen ramificaciones efectivas en el polímero.

El documento WO2013/059042 describe el uso de etileno y/o distribución de alimentación de CTA para ampliar la distribución de peso molecular (MWD) y aumentar la fuerza de la masa fundida, mientras se mantienen constantes todas las demás condiciones del proceso. El uso de componentes multifuncionales altamente reactivos también está sujeto a otras cuestiones del proceso y/o del polímero, como la estabilidad del componente, la polimerización prematura y el potencial de formación de incrustaciones en las secciones de compresión y precalentamiento, incrustaciones en el reactor, formación de gel en el polímero, la estabilidad del proceso que potencialmente conduce a la descomposición de etileno, y similares. Polimerizaciones adicionales se describen en los documentos WO 2013/149699 y WO2013/149698. Sigue existiendo la necesidad de tales procesos en los que se puedan usar bajas concentraciones de componentes de acoplamiento y/o ramificación para lograr productos de alto valor G' deseados para aplicaciones de recubrimiento de película y extrusión, mientras se evitan o reducen problemas no deseados de productos y procesos, como geles de productos e inestabilidad y/o incrustaciones en el proceso. Además, la menor concentración de componentes de acoplamiento y/o ramificación conduce a un menor consumo y costes más bajos. Estas necesidades y otras han sido satisfechas por la siguiente invención.

Sumario de la invención

En un aspecto, la invención da a conocer un proceso para formar un polímero a base de etileno con un aumento del valor G' mediante el uso de un componente de acoplamiento y/o ramificación, en combinación con un sistema CTA de baja activación, y/o alimentando preferentemente una concentración más alta de CTA a zonas de reacción aguas abajo. En otro aspecto, la invención da a conocer un proceso para formar un polímero a base de etileno que comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno, al menos un polieno simétrico y al menos un sistema de agente de transferencia de cadena que comprende al menos un CTA; en donde la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; en donde la polimerización tiene lugar en una configuración del reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción i ($i \geq 2$), en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1; y en donde la relación de "la actividad del sistema CTA de la alimentación a la primera zona de reacción" a la "actividad del sistema de CTA de la alimentación acumulada a la zona de reacción i" (Z_1/Z_i), es $\leq (0,8-0,2 \cdot \log(C_s))$, en donde un valor C_s global oscila entre 0,0001 y 10, medido a 130 °C y 1360 atmósferas.

En otro aspecto, la invención da a conocer un proceso para formar, en donde el proceso comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno, al menos un polieno simétrico y al menos un sistema de agente de transferencia de cadena que comprende al menos un CTA; en donde la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; en donde la polimerización tiene lugar en una configuración del reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción i ($i \geq 2$), en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1; y en donde al menos uno de (A) el sistema de agente de transferencia de cadena tiene un valor C_s global, a 130 °C y 1360 atmósferas, de $\leq 0,020$ y (B) la relación de actividad de CTA en las alimentaciones a la primera zona de reacción y a la zona de reacción i (Z_1/Z_i) es $\leq 0,90$ y mayor o igual que 0,40.

Breve descripción de los dibujos

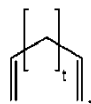
La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso para los Ejemplos comparativos (Ejs. C.) 10 y 11 y los Ejemplos inventivos (Ejs. I.) 1 y 2. La Figura 2 es un diagrama de flujo del proceso para Ej. C. 12. La Figura 3 es un diagrama de flujo del proceso para Ejs. C. 13 y 14 e Ejs. I. 3, 4 y 5. La figura 4 es un diagrama de flujo de proceso para Ej. C. 15 e Ej. I. 6. La Figura 5 es un diagrama de flujo de proceso para Ejs. C. 2' y 7'. La Figura 6 es un diagrama de flujo de proceso para Ejs. C. 1', 4', 6', 8' y 9'. La Figura 7 es un diagrama de flujo del proceso para Ejs. C. 3' y 5'. La Figura 8 representa los perfiles de temperatura del reactor para configuraciones del reactor simuladas. La Figura 9 es un gráfico que muestra los valores G' en función del nivel de ramificación H y el tipo de CTA. La Figura 10 es un gráfico que muestra los valores G' en función del nivel de la ramificación H para diferentes distribuciones de propionaldehído.

Descripción detallada

La invención proporciona procesos para formar polímeros basados en etileno, como se describió anteriormente. La invención permite un menor consumo de un componente de acoplamiento y/o ramificación, al tiempo que mantiene las características deseadas del producto y evita y/o reduce el gel del producto o la inestabilidad del proceso y/o problemas de incrustación. Un proceso inventivo puede comprender una combinación de ≥ 2 realizaciones descritas en este documento.

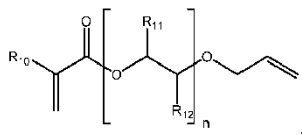
Estructuras de polieno (agente de ramificación) - Los polienos son compuestos que contienen múltiples restos olefínicos polimerizables por radicales libres conectados por alguna forma de grupo de unión inerte. Estos compuestos pueden ser simétricos (todos los extremos de olefinas polimerizables (cada enlace C=C terminal) igual) o asimétricos. Para los polienos simétricos, la naturaleza química de cada doble enlace C=C terminal es la misma, por ejemplo, acrilato, metacrilato, vinilo, alilo, etc. Estos compuestos pueden describirse mediante las fórmulas generales i) a vii):

i)



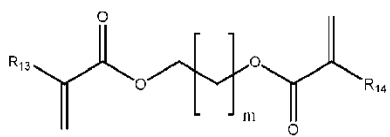
en donde t es de 2 a 20;

ii)



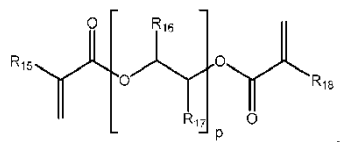
en donde, R_{10} , R_{11} y R_{12} cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y n es de 1 a 50;

iii)



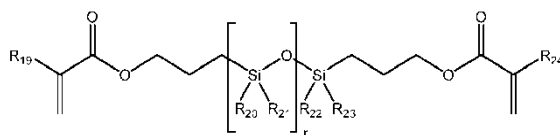
en donde R_{13} y R_{14} cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y m es de 1 a 50;

iv)



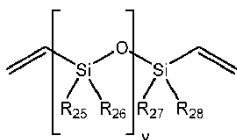
en donde R_{15} , R_{16} , R_{17} y R_{18} cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y p es de 1 a 50;

v)



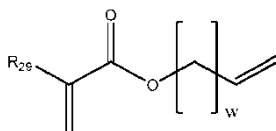
en donde R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ y R₂₄ cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y r es de 1 a 1000;

5 vi)



en donde R₂₅, R₂₆, R₂₇ y R₂₈ cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y v es de 1 a 1000; y

vii)



10 en donde R₂₉ es H o un alquilo y w es de 1 a 20.

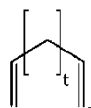
En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado del grupo que consiste en la estructura i), la estructura iii) donde R₁₃ = R₁₄, la estructura iv) donde R₁₅ = R₁₈, la estructura v) donde R₁₉ = R₂₄, la estructura vi), y sus combinaciones. En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado del grupo que consiste en la estructura i), la estructura iii) donde R₁₃ = R₁₄, la estructura iv) donde R₁₅ = R₁₈, la estructura v) donde R₁₉ = R₂₄ y la estructura vi). En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado del grupo que consiste en la estructura i), la estructura iii) donde R₁₃ = R₁₄ y sus combinaciones. En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado del grupo que consiste en la estructura i) y la estructura iii) donde R₁₃ = R₁₄.

En una realización, un proceso incluye polimerizar una mezcla de reacción que comprende un polieno simétrico y un polieno asimétrico. En una realización adicional, el polieno asimétrico comprende un "extremo alfa, beta-carbonilo insaturado" y un "extremo de doble enlace C-C".

En una realización que tiene tanto un polieno simétrico como un polieno asimétrico, el polieno simétrico se selecciona del grupo que consiste en la estructura i), la estructura iii) donde R₁₃ = R₁₄, la estructura iv) donde R₁₅ = R₁₈, la estructura v) donde R₁₉ = R₂₄, y la estructura vi), y en donde el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en la estructura ii), la estructura iii) donde R₁₃ ≠ R₁₄, la estructura iv) donde R₁₅ ≠ R₁₈, la estructura v) donde R₁₉ ≠ R₂₄, y la estructura vii), donde las estructuras i) a vii) son como las anteriores.

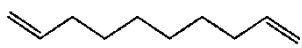
En una realización, el polieno simétrico se selecciona del grupo que consiste en la estructura i) y la estructura iii) donde R₁₃ = R₁₄, y en donde el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras ii) y iii) donde R₁₃ ≠ R₁₄. En una realización, el polieno se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas a) a i):

a)

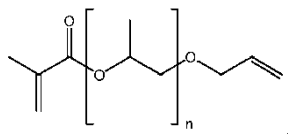


en donde t es de 2 a 20;

b)

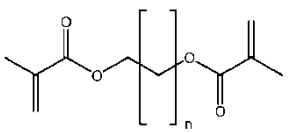


c)



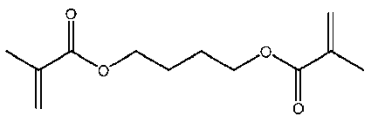
en donde n es de 1 a 50;

d)

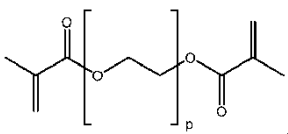


en donde n es de 1 a 50;

e)

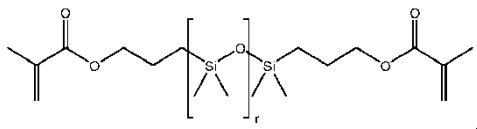


f)



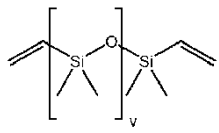
en donde p es de 1 a 50;

g)



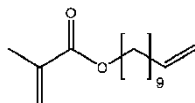
en donde r es de 1 a 1000;

h)



en donde v es de 1 a 1000;

e i)



En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado del grupo que consiste en las estructuras a), b), d), e), f), g), h) y sus combinaciones. En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado del grupo que consiste en las estructuras a), b), d), e), f), g) y h). En una realización, el polieno simétrico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras a), d), f) y sus combinaciones. En una realización, el polieno simétrico se selecciona del grupo que consiste en a), d) y f). En una realización, el polieno simétrico comprende a). En una realización, el polieno simétrico comprende d). En una realización, el polieno simétrico comprende f). En una realización, el polieno simétrico

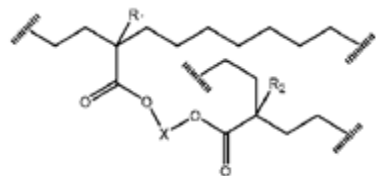
es a). En una realización, el polieno simétrico es d). En una realización, el polieno simétrico es f).

En una realización, un proceso incluye polimerizar una mezcla de reacción que comprende un polieno simétrico y un polieno asimétrico. En una realización que tiene tanto un polieno simétrico como un polieno asimétrico, el polieno simétrico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras a), b), d), e), f), g), h), y sus combinaciones, y el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras c), i) y sus combinaciones. En una realización que tiene un polieno simétrico y un polieno asimétrico, el polieno simétrico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras a), b), d), e), f), g) y h), y el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras c) e i).

En una realización, la mezcla de reacción comprende además al menos un compuesto que contiene un triple enlace carbono-carbono. Ver tales compuestos descritos en el documento WO2016/012534, incorporado a la presente memoria como referencia. La invención también da a conocer un proceso para formar un polímero basado en etileno, como se describe en el presente documento, y en el que el polieno simétrico se reemplaza con al menos un compuesto que contiene un triple enlace carbono-carbono. Por ejemplo, ver los compuestos descritos en el documento WO2016/012534, incorporado a la presente memoria como referencia.

Polímero a base de etileno - En una realización, el polímero a base de etileno es un polietileno modificado de baja densidad, que comprende, en forma polimerizada, etileno y grupos químicos unidos derivados del polieno simétrico. En una realización adicional, el LDPE modificado comprende <2,0% en peso, más <1,0% en peso, de otro comonómero(s), basado en el peso del LDPE modificado. La invención también da a conocer un polímero a base de etileno formado a partir de un proceso inventivo.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende al menos una estructura como la siguiente:



(Estructura I).

donde R_1 y R_2 son iguales y se seleccionan entre H o un alquilo, y preferiblemente entre H y un grupo C_1-C_6 , y en donde X se selecciona de lo siguiente: $-(CR_2)_n-$ donde cada R, independientemente, es H o un grupo alquilo y n es de 1 a 20; $-(CR_2-CR_2-O)_n-$ donde cada R, independientemente, es H o un grupo alquilo y n es de 1 a 20. En la estructura anterior, la notación "//////" representa una ruptura en el centro de un enlace carbono-carbono covalente en la cadena principal de hidrocarburos del polímero a base de etileno.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, $\geq 0,015$ moles del polieno por 1000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o, en otras palabras, por 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero. En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, $\geq 0,03$ por ciento en peso del polieno, basado en el peso del polímero. En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, ≤ 1 moles, o $\leq 0,6$ moles, o $\leq 0,4$ moles, o $\leq 0,2$ moles de polieno por 1000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o, en otras palabras, por 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (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 a base de etileno tiene un I_2 de 0,3 a 100 g/10 min, o de 0,3 a 50 g/10 min, o de 0,3 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 a base de etileno tiene un I_2 de 0,3 a 100 g/10 min, o de 1 a 50 g/10 min, o de 2 a 20 g/10 min, o de 2 a 10 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene un I_2 de 1 a 20 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad $\geq 0,916$ gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³), o $\geq 0,917$ g/cc, o $\geq 0,918$ g/cc. En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad $\leq 0,940$ g/cc, $\leq 0,935$ g/cc o $\leq 0,932$ g/cc.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un valor G' que cumple con la siguiente relación: G' (en $G' = 500$ Pa, 170 °C) $\geq C + D \log(I_2)$, en donde $C = 170$ Pa, $D = -90,0$ Pa/[log (dg/min)], e I_2 es el índice de fusión.

La invención también da a conocer una composición que comprende el polímero a base de etileno obtenible por el proceso de la invención.

En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/ α -olefina con una densidad $\leq 0,954$ g/cc. En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno que difiere del polímero a base de etileno de la invención en una o más propiedades, por ejemplo, densidad, índice de fusión (I_2), elasticidad de fusión, fuerza de masa fundida, peso molecular promedio en peso ($M_w(\text{abs})$), peso molecular promedio en número ($M_n(\text{conv})$) y/o índice de polidispersidad ($M_w(\text{abs})/M_n(\text{conv})$).

La invención también da a conocer un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición inventiva. En una realización, el artículo es una película o recubrimiento, por ejemplo, un recubrimiento por extrusión. En una realización, el artículo es una película. En otra realización, el artículo es un recubrimiento. En una realización, el artículo es un recubrimiento para un alambre o cable. En una realización, el alambre o cable es un alambre o cable eléctrico o de telecomunicaciones. En una realización, el artículo es una lámina recubierta, y en una realización adicional, la lámina se selecciona de un metal, un papel u otro sustrato de polímero o combinaciones de estos. En una realización adicional, la lámina recubierta se usa en una configuración de alambre o cable. En otra realización, la lámina recubierta se usa en una aplicación de embalaje. Una composición inventiva puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento. Un artículo inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

Para producir un polímero a base de etileno altamente ramificado, se usa típicamente un proceso de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de reactores de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave normalmente tiene varios puntos de inyección para un iniciador y/o alimentación de monómero. En el segundo tipo, se usa como reactor un tubo con camisa que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes adecuadas, pero no limitativas, 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), o comonómero(s), y cualquier combinación de estos. Se puede llevar a cabo un proceso de alta presión en autoclave o reactores tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de autoclave y reactores tubulares, cada uno de los cuales comprende una o más zonas de reacción. En una realización, el proceso de la invención tiene lugar en una configuración de reactor que comprende un reactor tubular.

Un CTA (sistema) se usa para controlar el peso molecular. En una realización, se añaden uno o más CTA (sistema CTA) a un proceso de polimerización de la invención. Los CTA típicamente comprenden al menos uno de los siguientes grupos: alcanos, alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, ésteres, mercaptanos o fosfinas. En una realización adicional, un CTA comprende al menos un grupo de un alcano, un hidrocarburo insaturado, una cetona, un aldehído, un alcohol o un éter. En una realización, el CTA se selecciona de hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, cetonas, aldehídos, alcoholes o éteres. En una realización, el CTA comprende al menos uno de los siguientes compuestos: alcanos, alquenos, aldehídos o cetonas. Los ejemplos de CTA incluyen, pero no se limitan a, propileno isobutano, n-butano, 1-buteno, metil etil cetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR-C, -E y -H e isopropanol; y más preferiblemente propileno, propionaldehído, butano e isobutano. En una realización, el sistema CTA comprende uno o más CTA. En una realización, el sistema CTA comprende un CTA. En una realización, la cantidad de CTA utilizada es de 0,01 a 10% en peso basado en el peso de la mezcla de reacción total.

En una realización, el sistema(s) CTA se añade a la polimerización en al menos la zona 1 y la zona i, en donde $i \geq 1$, y en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en donde la relación de "la actividad del sistema CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" a "la actividad del sistema CTA en la alimentación acumulada a la zona de reacción i" (Z_1/Z_i) es $\leq 1,0$, preferiblemente $\leq 0,90$, o $\leq 0,82$, o $\leq 0,74$. En una realización adicional, (Z_1/Z_i) es $\geq 0,40$, o $\geq 0,45$, o $\geq 0,50$.

En una realización, el sistema(s) CTA se añade a la polimerización en al menos la zona 1 y la zona i, en donde $i \geq 1$, y en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en donde la relación de "la actividad del sistema CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" a "la actividad del sistema CTA en la alimentación acumulada a la zona de reacción i" (Z_1/Z_i) es $\geq 0,90$, o $\geq 0,92$, o $\geq 0,95$, o $\geq 1,00$. En una realización, el sistema(s) CTA se añade a la polimerización en al menos la zona 1 y la zona i, en donde $i \geq 1$, y en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, la relación de "la actividad del sistema CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" a "la actividad del sistema CTA en la alimentación acumulada a la zona de reacción i" (Z_1/Z_i) es de 0,90 a 1,40, o de 0,90 a 1,30, o de 0,90 a 1,20, o de 0,92 a 1,40, o de 0,92 a 1,30, o de 0,92 a 1,20, o de 0,92 a 1,10, o de 0,92 a 1,00, o de 0,92 a 0,98.

En una realización, el sistema(s) CTA se añade a la polimerización en al menos la zona 1 y la zona i, en donde $i \geq 3$, y en donde i es la última zona de reacción I, y está aguas abajo de la zona de reacción 1, la relación de "la actividad del sistema CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" a "la actividad del sistema CTA en la alimentación acumulada a la zona de reacción i" (Z_1/Z_{i0}) es $\leq 1,3$, o $\leq 1,2$, o $\leq 1,1$. En una realización, el sistema(s) CTA se añade a la polimerización en al menos la zona 1 y la zona i, en donde $i \geq 3$, y en donde i es la última zona de reacción i, y está aguas abajo de la zona de reacción 1, la relación de "la actividad del sistema CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" a "la actividad del sistema CTA en la alimentación acumulada a la zona de reacción i" (Z_1/Z_i) es $\geq 0,1$, o $\geq 0,2$, o $\geq 0,3$. En una realización, el valor global Cs del sistema CTA aplicado es $\leq 0,020$, o $\leq 0,010$ o $\leq 0,006$, o $\leq 0,004$ medido por Mortimer et al a 130 °C y 1360 atmósferas.

En una realización, el proceso 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 pasada del reactor. Típicamente, el nivel de conversión por pasada del reactor está entre 20% y 40%. En una realización, la polimerización puede tener lugar en un reactor tubular como se describe en el documento WO2013/059042, que utiliza un reactor multizona y ubicaciones alternativas de alimentación de etileno fresco para controlar la relación de etileno a CTA y, por lo tanto,

las propiedades del polímero. Se puede agregar etileno fresco simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de etileno a CTA. De manera similar, la adición de puntos de adición de CTA fresco puede seleccionarse cuidadosamente para controlar las propiedades del polímero como se describe en el documento WO2013/078018. Se puede agregar CTA fresco simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de CTA a etileno.

Los puntos de adición y las cantidades de etileno de reposición, CTA de reposición y polieno de reposición pueden controlarse adecuadamente para lograr las relaciones deseadas de CTA a etileno y de polietileno a etileno en las alimentaciones y/o en las zonas de reacción. En una realización, el polieno (agente de ramificación) es un dieno simétrico, como se describe en el presente documento, y se agrega a la polimerización en una cantidad de 0,002 a 0,300% en moles, o de 0,005 a 0,300% en moles, basado en los moles totales de etileno y dieno simétrico 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 al menos dos zonas de reacción. En una realización, se agrega más polieno, en masa, a la zona de reacción 1 en comparación con la cantidad de polieno, en masa, agregado a una 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 de reposición (es decir, no polietileno remanente). En una realización, se agrega una mayor concentración de polieno a la zona de reacción i en comparación con la concentración de polieno agregado a la zona de reacción 1. Por ejemplo, ver las cantidades de kg de dieno/h en la Tabla 9, o el % en peso de distribución de polieno en la Tabla 6. En una realización, se agrega una mayor concentración de polieno a la zona de reacción 1 en comparación con la concentración de polieno agregado 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. Dependiendo de las relaciones de reactividad del polieno y la distribución de polieno entre las zonas de reacción, la cantidad de polieno incorporado en el polímero basado en etileno en cada zona de reacción puede variar.

En una realización, antes de ser alimentado a una zona de reacción, el polieno se alimenta a través de una etapa de compresión de un compresor secundario. En una realización, el polieno se alimenta a través de una etapa de compresión de un compresor secundario antes de ser alimentado a cada zona de reacción que recibe el polieno. En otra realización, el polieno se alimenta a través de una etapa de compresión directamente a una zona de reacción o directamente a la alimentación para una zona de reacción. La elección del punto de alimentación en la reacción y/o una zona de reacción depende de varios factores, que incluyen, entre otros, la solubilidad del polieno en etileno y/o disolvente presurizado, la condensación del polieno en etileno presurizado y/o las incrustaciones en el precalentador por polimerización prematura del polieno.

En una realización, la concentración de polieno en la alimentación total de etileno al reactor es <0,2, o <0,1, o <0,05, o <0,025% en moles, basado en los moles totales de etileno alimentado al reactor. En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es al menos el 10 por ciento del etileno total alimentado a la polimerización. En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de 10 a 100, o de 20 a 80, o de 25 a 75, o de 30 a 70, o de 40 a 60% del etileno total alimentado a la polimerización.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende además uno o más comonómeros, y preferiblemente un comonómero. Los comonómeros incluyen α -olefinas, acetato de vinilo, acrilatos, metacrilatos, anhídridos, vinilsilanos, o combinaciones de estos, cada uno de los cuales típicamente no tiene más de 20 átomos de carbono. En una realización, el polímero a base de etileno comprende >90, más >92 y más >93 de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero. En una realización, el polímero a base de etileno comprende >95, más >98 y más >99 de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero. En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de etileno.

En una realización, se agrega polieno antes de, o simultáneamente con, la adición de iniciador de radicales libres en la entrada de la zona de reacción. Preferiblemente, el polieno se agrega antes de la adición del iniciador de radicales libres para permitir una buena dispersión del polieno. Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros inventivos basados en etileno.

Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros inventivos basados en etileno. Un iniciador de radicales libres, como se usa aquí, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Los iniciadores de radicales libres incluyen peróxidos orgánicos como peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxycarbonatos, 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 estos. En una realización, estos iniciadores de peróxido orgánico se usan en una cantidad de 0,001 a 0,2% en peso, basado 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 > 255 °C o > 260 °C. En una realización adicional, tales iniciadores se usan a una temperatura máxima de polimerización de 320 °C a 350 °C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo. Ejemplos de tales iniciadores incluyen TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano) 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-tetroxonano) de United Initiators. Ver también los documentos WO 02/14379 y WO 01/68723.

5 En una realización, para el proceso 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. En una realización adicional, la temperatura máxima para cada zona de reacción que recibe polieno de reposición (es decir, polieno nuevo y/o reciclado, sin incluir el polieno de arrastre (de la zona de reacción anterior)) es de 260 °C a 330 °C, o de 270 °C a 320 °C, o de 280 °C a 310 °C.

10 En una realización, la temperatura máxima (temp. máx.) en la primera zona de reacción > la temperatura máxima para cada zona de reacción posterior. En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es > 300 °C, o > 310 °C, o > 320 °C. En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es al menos 10 °C, o 20 °C, o 30 °C mayor que la temperatura máxima de cada zona de reacción posterior. En una realización, la temperatura máxima en la última zona de reacción es < la temperatura máxima de cada zona anterior.

15 En una realización, la presión de polimerización medida en la primera entrada del reactor es de 1000 bar a 3600 bar, o de 1200 bar a 3500 bar, o de 1500 a 3400 bar, o de 2000 a 3200 bar. En una realización, el polieno está sujeto a una "etapa de eliminación de oxígeno" antes de ser alimentado a una zona de reacción. En una realización, el polieno se almacena en un recipiente de alimentación, y en donde el recipiente de alimentación tiene un "gas de espacio de cabeza" que comprende menos de 5,0 por ciento en volumen de oxígeno. En una realización, el flujo de alimentación total basado en etileno al reactor es de 30 a 400 toneladas/hora, o de 50 a 400 toneladas/hora, o de 75 a 400 toneladas/hora, o de 10 a 400 toneladas/hora.

20 En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular. Un proceso para formar un polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más de las realizaciones descritas en el presente documento. Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos que incluyen, entre otros, estabilizantes (por ejemplo, antioxidantes), plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, cargas, agentes deslizantes, retardantes de fuego, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede, por ejemplo, comprender menos del 10% del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero inventivo. Una composición de la invención puede comprender al menos otro polímero, además de un polímero a base de etileno de la invención. Los polímeros adecuados para mezclar con los polímeros de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos.

30 Definiciones

A menos que se indique lo contrario, quede implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, y todos los métodos de prueba son actuales a la fecha de presentación de esta solicitud. 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 este se describe específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, o bien polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. En contraste, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita subsiguiente a cualquier otro componente, paso o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, paso o procedimiento no específicamente definido o mencionado.

45 El término "composición", como se usa en el presente documento, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición. El término "mezcla" o la expresión "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 por fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada por fases.

50 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 y el término "interpolímero" como se define a continuación. Pueden incorporarse cantidades mínimas de impurezas en y/o dentro del polímero. 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.

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

La expresión "polímero basado en propileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de

propileno polimerizado, basado en el peso del polímero y, opcionalmente, al menos un comonomero.

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.

5 La expresión "sistema CTA", como se usa en el presente documento, se refiere al tipo y cantidad de CTA usado en un sistema de reactor que tiene dos o más reactores o zonas de reacción.

10 La expresión "CTA monomérico", abreviado mCTA, como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto polifuncional que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono y que tiene uno o más grupos funcionales con un valor de actividad de transferencia de cadena (Cs) medido por Mortimer a 130 °C y 1360 atm de $\geq 0,10$. Los ejemplos de mCTA se enumeran en este documento. Los mCTA excluyen olefinas de hidrocarburos, tales como 1-buteno y propileno. Por ejemplo, los mCTA excluyen hidrocarburos C_3 - C_{20} insaturados

15 Las expresiones "modificador de la reología" o "agente modificador de la reología", como se usan en el presente documento, se refieren a un polieno, como se describe en el presente documento, que puede cambiar la reología del polímero, por ejemplo, aumentar la fuerza de masa fundida y/o G' , cuando se incorpora en el polímero. Los modificadores reológicos típicos incluyen polienos simétricos y asimétricos, así como también mCTA. La expresión "agente de ramificación", abreviada como "BA", como se usa en el presente documento, se refiere a componentes capaces de formar ramificaciones H o T en un polímero mediante el cual se modifica la reología del polímero, por ejemplo, aumento de G' y fuerza de la masa fundida. Los BA típicos incluyen polienos asimétricos/simétricos y mCTA. La expresión "agente de acoplamiento", como se usa en el presente documento, se refiere a componentes capaces de formar ramificaciones H entre dos moléculas de polímero, mediante las cuales se modifica la reología del polímero, tal como, por ejemplo, a través del aumento de G' y fuerza de la masa fundida.

20 El término "alquilo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarbonado saturado lineal, cíclico o ramificado. Los ejemplos no limitantes 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.

25 La expresión "proceso de polimerización a alta presión" se refiere a un proceso de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una presión elevada de al menos 1000 bar (100 MPa).

30 El término "alimentación" o la expresión "corriente de alimentación", como se usan en el presente documento, se refieren a componentes de reposición y/o reciclados añadidos a una zona de reacción en una entrada. Una alimentación puede consistir en mCTA, polieno o etileno, comprender mCTA, polieno o etileno, o comprender mCTA, polieno o etileno. El término "componente(s) de alimentación", como se usa en el presente documento, se refiere al componente(s) agregado a una zona de reacción en la entrada a la zona de reacción.

35 Las expresiones "alimentación de etileno" o "corriente de alimentación de etileno", o "alimentación basada en etileno", como se usan en el presente documento, se refieren al etileno de reposición y/o etileno reciclado y otros reaccionantes añadidos a una zona de reacción en la entrada a la zona de reacción. Típicamente, la alimentación contiene una cantidad molar mayoritaria de etileno, basada en los moles totales de todos los componentes en la corriente de alimentación.

Las expresiones "corriente lateral" o "corriente de alimentación lateral", como se usan en el presente documento, se refieren a la corriente de alimentación rica en etileno (típicamente un % en peso mayoritario de etileno basado en el peso total de componentes en la corriente) a zonas de reacción secuenciales.

40 El término "reposición", cuando se usa en el presente documento en referencia a un reaccionante (es decir, "etileno de reposición", "CTA de reposición", "agente de transferencia de cadena monomérico de reposición", etc.), se refiere a la corriente de alimentación del reaccionante necesaria para compensar el reaccionante convertido y/o perdido en el proceso de alta polimerización. La expresión "corriente de reciclaje", como se usa en el presente documento, se refiere a etileno reciclado y, opcionalmente, a otros reaccionantes y/u otros componentes que se separan del polímero después de salir de un reactor y se alimentan a una o más zonas de reacción en la entrada a cada zona de reacción.

La expresión "configuración del reactor (o sistema del reactor)", como se usa en el presente documento, se refiere a los componentes (dispositivos) usados para polimerizar y aislar un polímero. Dichos componentes/dispositivos incluyen, entre otros, uno o más reactores, un compresor secundario, un compresor primario y un compresor de refuerzo.

50 La expresión "zona de reacción", como se usa en el presente documento, se refiere a una zona del reactor donde la reacción de polimerización se inicia o reinicia mediante la adición de radicales libres y/o componentes que se disocian y/o generan radicales libres. Típicamente, el medio de reacción se calienta y/o enfría mediante un medio de transferencia de calor que fluye a través de la camisa alrededor del reactor. Una zona de reacción también puede comenzar con la adición de etileno y/o radicales libres o componentes que se disocian y/o generan radicales libres.

55 La expresión "primera zona de reacción", como se usa en el presente documento, se refiere a la primera zona del reactor donde la polimerización se inicia mediante la adición de radicales o componentes que se disocian y/o generan

radicales. La primera zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de reposición y/o etileno reciclado, radicales y/o componentes que se disocian y/o generan radicales. Las expresiones "zona de reacción posterior" o "zona de reacción secuencial", como se usan en el presente documento, se refieren a una zona del reactor que recibe etileno y polímero de una zona del reactor anterior, y donde los radicales y/o componentes que se disocian y/o generan radicales se agregan en la entrada de la zona del reactor posterior (o secuencial). La zona de reacción posterior (o secuencial) termina en el punto donde hay una nueva alimentación de etileno, radicales y/o componentes de reposición o reciclados que se disocian y/o generan radicales; sin embargo, la enésima zona de reacción termina en la posición de un dispositivo de control de presión del sistema del reactor. El número de zonas de reacción posteriores (o secuenciales) es $(i-1)$, donde i es el número total de zonas de reacción.

- 10 La expresión "punto de inyección", como se usa en este documento, se refiere a la ubicación de entrada de un dispositivo (usado en un proceso de polimerización) donde se agrega una corriente de alimentación al dispositivo.

- 15 Las expresiones "constante de transferencia de cadena" y "coeficiente de transferencia de cadena", valor C_s , como se usan en el presente documento, se refieren a la relación de la "tasa de transferencia de cadena" a la "tasa de propagación de etileno". Ver las referencias de Mortimer proporcionadas en la sección experimental. La expresión "actividad de transferencia de cadena", como se usa en el presente documento, se refiere a la suma de la concentración molar de cada componente de CTA aplicado multiplicado por su constante de transferencia de cadena (C_s). La constante de transferencia de cadena (C_s) es la relación de las velocidades de reacción k_s/k_p , determinada a una presión de referencia de 1360 atm y una temperatura de referencia de 130 °C. Ver las referencias de Mortimer proporcionadas en la sección experimental. La expresión "actividad de un sistema CTA", como se usa en este documento, se refiere a la suma de los productos de la concentración de un CTA y su valor C para cada CTA en el sistema CTA (Ver ecuación B).

- 25 El compresor (Booster) es un dispositivo que comprime a) el reciclaje de baja presión proveniente del separador de baja presión (LPS) y b) opcionalmente, las fugas de empaquetadura del compresor de reciclaje, cada una al nivel de presión requerido en el lateral de entrada del compresor primario. Un Booster puede consistir en marcos de compresores simples o múltiples, y puede combinarse potencialmente con uno o más marcos de compresores primarios. El compresor primario (Primario) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno de reposición entrante, y/o b) el reciclaje a baja presión proveniente del Booster, y/o c) las fugas de empaquetadura del compresor de reciclaje, cada uno al nivel de presión requerido para alimentar el lateral de entrada del hipercompresor (Hyper). El compresor primario puede consistir en marcos de compresores simples o múltiples, y puede combinarse potencialmente con marcos de compresores del Booster. El hipercompresor (Hyper), o compresor secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno proveniente del Reciclaje de alta presión (HPR), y/o b) el Primario, cada uno a un nivel de presión requerido para alimentar el reactor en su punto de ajuste de presión de entrada. El dispositivo Hyper comprende un compresor recíproco de émbolo y puede consistir en marcos de compresores simples o múltiples. Para estos dispositivos, cada compresión se puede combinar con enfriamiento intermedio.

35 Métodos de prueba

Densidad - Las muestras medidas para la densidad se prepararon de acuerdo con ASTM D4703: Anexo A: Método C. Las muestras se prensaron a 190 °C y 3.000 psi durante cinco minutos. Quince toneladas por dos min. y luego se enfrió, bajo presión, a 15 °C/min. Las mediciones de densidad se realizaron después del acondicionamiento a 23 °C y 50% HR durante 40 h. antes de la prueba, utilizando ASTM D792 Método B.

- 40 Índice de fusión - El índice de fusión, o I2, se midió de acuerdo con ASTM D 1238, Cond. 190 °C/2,16 kg, y se informó en g/10 min. El I10 se midió de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/10 kg, y se informó en g/10 min.

- 45 *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 papel de aluminio en una placa de montaje y se coloca una plantilla o molde en la parte superior de la placa. Se colocan aproximadamente 12 g de resina en el molde, y se coloca una segunda pieza de papel de aluminio sobre la resina y el molde. Luego se coloca una segunda placa sobre la lámina de aluminio. El conjunto total se coloca en una prensa de moldeo por compresión en las siguientes condiciones: 3 min a 150 °C y 10 bar, seguido de 1 min a 150 °C y 150 bar, seguido de un enfriamiento de "1,5 min" hasta temperatura ambiente a 150 bar. Se estampa un disco de 25 mm de la placa moldeada por compresión. El grosor del disco es de aprox. 2,0 mm.

- 50 La medición de la reología para determinar G' se realiza en un entorno de nitrógeno a 170 °C y un esfuerzo 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 "25 mm" de las placas paralelas se reduce lentamente a 1,65 mm. Luego se deja que la muestra permanezca exactamente 5 minutos en estas condiciones. A continuación, se abre el horno, se recorta cuidadosamente el exceso de muestra 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 se puede obtener un valor G'' inferior a 500 Pa a 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencia, se utilizan 1- puntos (espaciados logarítmicamente) por década de frecuencia.

Los datos se trazan (G' (eje Y) frente a G'' (eje X)) en una escala logarítmica. La escala del eje Y cubre el rango de 10

a 1000 Pa, mientras que la escala del eje X cubre el rango de 100 a 1000 Pa. El software Orchestrator se utiliza 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 polinomial logarítmico utilizando la ecuación de ajuste $Y = C1 + C2 \log(x)$. Usando el software Orchestrator, G' en G" igual a 500 Pa se determina por interpolación. Se informa G' en G" = 500 Pa.

- 5 Medida del contenido de gel - El aparato consta de 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 exploración de línea FS-3 (resolución de 50 micrómetros; disponible de OCS Optical Control Systems GmbH Hullener Feld 36, 58454 Witten, Alemania, o un equivalente). Configuraciones específicas del material para la fabricación de películas: el ajuste de la temp. para las zonas de calentamiento en el cilindro y la matriz se determina para un polímero a base de etileno de acuerdo con los rangos MI en dos grupos, de la siguiente manera: Grupo 1: Rango MI 1,5-3 g/10 min (190 °C/2,16 kg), temperaturas: 160 (primera zona)/180/180/180 °C (matriz); Grupo 2: rango MI 3-6 g/10 min (190 °C/2,16 kg), temperaturas: 150/150/150/150 °C. Parámetros pre-establecidos: Velocidad de rotación (tornillo): 70 rpm; Velocidad de arrastre: 4 m/min; El espesor de la película es de 76 µm ± 5 µm. Un análisis inspecciona 50 parcelas, donde una parcela se define como "24,6 cm³" volumen de película que corresponde a un área de superficie de "0,324 m²" para un espesor de película de 76 µm. GI200 = la suma promedio de 50 parcelas de "las áreas de todos los geles > 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

- 20 Cálculos para Z₁ y Z_i: La "concentración molar de la zona del reactor de un CTA j en una zona del reactor i ([CTA]_{ji})" se define como la "cantidad molar total de ese CTA inyectado en las zonas del reactor 1 a i" dividida por la "cantidad molar total de etileno inyectado a las zonas del reactor 1 a i". Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación A, en donde j = 1 a n_{comp}, en donde n_{comp} es el número total de componentes de CTA en el sistema CTA.

$$[CTA]_{ji} = \frac{\sum_{k=1}^j n_{CTA,ki}}{\sum_{k=1}^i n_{ethi}} \quad (\text{Ecuación A})$$

- 25 En la ecuación A, j ≥ 1, n_{CTA,ji} es la "cantidad de moles de jth CTA inyectado en la i-ésima zona del reactor", y n_{ethi} es la "cantidad de moles de etileno inyectado en la i-ésima zona del reactor". La "actividad de transferencia de un CTA (sistema) en una zona del reactor i" (Z_i), donde i es de 1 a n, y n es el número total de zonas de reacción, se define como la "suma de la concentración molar de la zona del reactor de cada CTA en la zona del reactor" multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena (Cs). Cs es la relación de las velocidades de reacción k_s/k_p a una presión de referencia (1360 Pa) y una temperatura de referencia (130 °C). Esta relación se muestra en la ecuación B.

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp}} [CTA]_{ji} \cdot C_{s,j} \quad (\text{Ecuación B})$$

- 30 En la ecuación B, [CTA]_{ji} es la concentración del componente de CTA j en la alimentación acumulada a la zona de reacción i (como se define en la ecuación A); C_{s,j} son los valores Cs del componente de CTA j, y j es de 1 a n_{comp i}, donde n_{comp i} es el número total de componentes de CTA en la zona del reactor i. La relación de la actividad de un CTA (sistema) de la alimentación a la primera zona de reacción (Z₁) a la actividad del CTA (sistema) de la alimentación acumulada a la zona de reacción i (Z_i/Z₁₀) se muestra en la ecuación C:

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

Los valores de la constante de transferencia de cadena (Cs) para algunos agentes de transferencia de cadena, derivados por Mortimer a 130 °C y 1360 atm, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Cs, 130 °C, 1360 atm	(0.8-0.2*log (Cs))	(0.75-0.2*log (Cs))		Cs, 130 °C, 1360 atm	(0.8-0.2*log (Cs))	(0.75-0.2*log (Cs))
Metanol	0,0021	1,34	1,29	Propileno	0,0122	1,18	1,13
Propano	0,00302	1,30	1,25	Isopropanol	0,0144	1,17	1,12
Acetato de etilo	0,0045	1,27	1,22	Buteno-1	0,047	1,07	1,02

	Cs, 130 °C, 1360 atm	(0.8-0.2*log (Cs))	(0.75-0.2*log (Cs))		Cs, 130 °C, 1360 atm	(0.8-0.2*log (Cs))	(0.75-0.2*log (Cs))
n-butano	0,005	1,26	1,21	Acetona	0,0168	1,15	1,10
Isobutano	0,0072	1,23	1,18	MEK	0,06	1,04	0,99
Etanol	0,0075	1,22	1,17	PA	0,33	0,09	0,85
Ciclohexano	0,0095	1,20	1,15	n-butanotiol	5,8	0,65	0,60

*En la tabla anterior, el valor Cs es para un sistema CTA que contiene solo el CTA señalado. En la Tabla 1, los valores Cs medidos por Mortimer a 130 °C y 1360 atm en las referencias 2, 3 y 4 y los valores límite calculados para la relación Z1/Zi. El valor Cs es para un sistema CTA que contiene solo el CTA señalado. Ref. núm. 2. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Vol. 4, pág. 881-900 (1966) Ref. núm. 3. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV Additional study at 1360 atm y 130 °C; Vol. 8, pág. 1513-1523 (1970) Ref. núm. 4. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part VII Very reactive and depletable transfer agents; vol 10, pág. 163-168 (1972) Ver también P. Ehrlich, G.A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; vol 8, pág. 1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure, vol 8, pág. 1543-1548 (1970) Los datos de la actividad de transferencia de cadena y del esquema de reactividad del comonomero se describen en: P. G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; vol 8, pág. 1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure, vol 8, pág. 1543-1548 (1970); y G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive agents and depletable transfer agents, vol 10, pág. 163-168 (1972).

Cuando solo se usa un CTA en el sistema de reactor total, las ecuaciones B y C se simplifican a las ecuaciones D y E, respectivamente:

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

$$\frac{Z_i}{Z_j} = \frac{[CTA]_i \cdot C_s}{[CTA]_j \cdot C_s} = \frac{[CTA]_i}{[CTA]_j} \quad (\text{Ecuación E})$$

Para un sistema CTA múltiple, se puede calcular un valor C promediado con la siguiente ecuación:

$$Cs(\text{promediado}) = \sum_1^n \frac{[CTA]_i \cdot Cs_i}{\sum_1^n ([CTA]_i \cdot Cs_i)} \cdot Cs_n \quad (\text{Ecuación F}).$$

Para un sistema CTA múltiple, se puede calcular un valor C promediado con la siguiente ecuación:

$$Cs(\text{promediado}) = \sum_1^n \frac{[CTA]_i \cdot Cs_i}{\sum_1^n ([CTA]_i \cdot Cs_i)} \cdot Cs_n \quad (\text{Ecuación F}).$$

Un cálculo ilustrativo (concentración de propileno = 3400 mol-ppm; valor Cs de propileno = 0,0122; concentración de PA = 1650 mol-ppm; valor Cs de PA = 0,33):

$$Cs(\text{promediado}) = [(3400\text{mol-ppm} \cdot 0,0122 \cdot 0,0122) + (1650\text{mol-ppm} \cdot 0,33 \cdot 0,33)] = 0,31.$$

$$(3400\text{mol-ppm} \cdot 0,0122 + 1650\text{mol-ppm} \cdot 0,33)$$

Modelos de simulaciones de polimerización – Goto *et al* describen un modelo de simulación de polimerización con un esquema de reacción aplicado y cinética, ver referencia a continuación. Otros marcos de modelado de productos y reactores están disponibles a través de Aspen Plus de Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, EE. UU.; y PREDICI de Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemania. Las respuestas del 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. Para cada zona de reacción en autoclave bien agitada se puede usar una celda de cálculo. Para cada zona de reacción tubular se utilizan suficientes celdas de cálculo para representar con precisión los perfiles de presión,

temperatura y concentración a lo largo de la zona de reacción tubular, de modo que el producto simulado y los resultados del proceso, como se informa en los resultados simulados, no cambian con la adición de más celdas.

Las simulaciones de polimerización se lograron con el modelo de simulación Goto LDPE como se describe a continuación: S. Goto et al; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981 (Título: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor on elementary reaction rates obtained experimentally). Los datos cinéticos utilizados por Goto et al. derivaron de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a alta presión realizados a diferentes temperaturas, presiones y concentraciones de polímeros 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), pág. 1067-1080 (1979). Los siguientes pasos de reacción elementales son descritos por Goto et al.: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) *backbiting* o formación de SCB, iv) transferencia a formación de polímero o LCB, v) eliminación de beta de radicales secundarios que conducen a la formación de vinilo, y vi) eliminación de beta de radicales terciarios que conducen a formación de vinilideno.

Consulte la Tabla 2 para ver los datos cinéticos de las reacciones principales, donde k_0 es el factor pre-exponencial o de frecuencia; E_a 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 k_0 , E_a y ΔV para *backbiting*, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (como se puede analizar mediante la técnica de RMN C13) en polietileno de alta presión, en función de las condiciones de presión y temperatura.

Tabla 2: Constantes cinéticas para reacciones principales

Reacción	k_0	E_a	ΔV
Unidades	m ³ /h/kmol	cal/mol	cc/mol
Propagación	5,63E + 11	10520	-19,7
Terminación	3E + 11	3000	13
Backbiting	2,6E + 12	12130	-14
Transferencia a polímero	1,75E + 12	14080	4,4
Eliminación Beta de rad sec.	5,82E + 11	15760	-22,6
Eliminación beta de rad terc.	8,51E + 10	14530	-19,7

Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se exponen en la Tabla 3. Las constantes cinéticas se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas sobre el valor C_s (k_s/k_p), según lo determinado por Mortimer (ver referencias a continuación), y la cinética de propagación de etileno dada por Goto et al. (ver Tabla 1). Los polienos se han descrito y modelado mediante la asignación de las relaciones de reactividad y cinética r_1 y r_2 (véanse los cuadros 3 y 4 a continuación). Las relaciones de cinética r_1 y reactividad r_2 están, por definición, vinculadas a la cinética de propagación de etileno para sus dependencias de temperatura (E_a) y presión (ΔV). En las simulaciones, se asumió 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 asumió 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 hipótesis no afectará la primera parte de este estudio, como se describe en las Tablas 4 a 6.

Este estudio se centra en la incorporación y el posicionamiento óptimos del polieno a través de la reacción del primer grupo funcional, con el fin de optimizar el uso y la aplicación del polieno, con respecto a la mejora de las propiedades reológicas y la prevención o reducción de la contaminación del reactor y del precalentador, y la formación de gel en el producto final. En la Figura 8 se pueden encontrar ejemplos de perfiles de temperatura pertenecientes a las configuraciones del reactor simuladas en la primera parte del estudio. La segunda parte del estudio, que comprende los resultados reales de polimerización y las simulaciones de estos, se centra en la incorporación del modificador de reología en el polímero, y la conversión en ramificaciones H, para aumentar la fuerza de masa fundida y los valores de G' del polímero formado. El impacto final de una ramificación H formada dependerá de su "orden de incorporación" y su lugar en la topología molecular. El impacto de la formación de ramificación H en la fuerza de masa fundida será el siguiente: (1) insignificante con la formación de ramificación H intramolecular, (2) bajo para la formación de ramificación H intermolecular entre dos pequeñas moléculas de polímero, y (3) significativo para formación de ramificación H intermolecular entre dos moléculas más grandes. Se supone que la relación de la ramificación H

intermolecular e intramolecular es constante para un tipo de polieno, mientras que (2) se promueve alimentando el polieno a la zona(s) de reacción más abajo, mientras que (3) se promueve alimentando el polieno más a la zona(s) de reacción frontal.

Tabla 3: Constantes cinéticas para CTA y polienos seleccionados (componentes bifuncionales)

Componente	Transferencia de cadena al modificador			Relaciones de reactividad	
	k _{ao} m ³ /h/kgmol	E _a 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

5

Tabla 4: Relaciones de reactividad para polienos (componentes del modelo bifuncional)

		Relaciones de reactividad		
		r _{1B} / r _{1A}	r ₁ (k ₁₁ / k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ / k ₂₁)
Bi-acrilato simétrico	Enlace A	1	0,08	12,50
	Bono B		0,08	12,50
Acrilato asimétrico	Enlace A	5	0,08	12,50
	Enlace B		0,40	2,50
HC dieno simétrico	Enlace A	1	1	1
	Enlace B		1	1
BDMA	Enlace A	1	0,08	12,50
	Enlace B		0,08	12,50
PPG-AEMA	Enlace A	1	0,08	12,5
	Enlace B		0,4	2,5

HC dieno simétrico = dieno hidrocarbonado simétrico; BDMA = 1,4-butanodiol dimetacrilato; PPG-AEMA = poli (propilenglicol) alil éter metacrilato.

Estudio 1 - Polimerizaciones simuladas (comparativas e inventivas)

10 Descripción de diagramas de flujo y CTA y/o distribución de alimentación de polieno - Visión general

Aparte de lo mencionado en los diagramas de flujo en las Figuras 2, 3 y 4, que se describen a continuación, la alimentación de polieno puede distribuirse opcionalmente libremente sobre las corrientes de compresión principales alimentadas y/o distribuidas sobre las corrientes laterales (20) y/o (21) y/o la corriente frontal (9). Las corrientes de polieno (6) se pueden alimentar en la entrada(s), en etapa(s) intermedia, salida(s) del Hyper y/o directamente en las zonas de reacción. Además, el polieno se puede dosificar opcionalmente en la entrada, la salida o las etapas intermedias de los sistemas de compresores primario y/o de refuerzo (Booster).

Para cada polimerización, 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 haber aplicado múltiples pasos 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 componentes inertes. El polímero separado en el LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno eliminado (13) en el LPS se alimenta al Booster, donde, durante la compresión, los condensados como

disolvente, aceite lubricante y otros se recogen y eliminan a través de la corriente (14). La salida del Booster se combina con la corriente de etileno de reposición (1), y los compresores primarios la comprimen aún más.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para Ejs. C. 10 y 11 e Ejs. I. 1 y 2 - La Figura 1 muestra un esquema de flujo de una configuración de planta de polimerización de alta presión simulada que contiene un reactor tubular con una distribución de alimentación de etileno de 100/0/0/0. La corriente (1) es el etileno de reposición que se comprime junto con la salida del Booster por el Primario a la corriente (2). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (18) y se alimenta a la entrada del "Hyper". El Hyper presuriza la corriente de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (reactor). La secuencia (4) ilustra la alimentación de la reposición del sistema CTA. Las corrientes de reposición de CTA (4) se pueden alimentar en la entrada(s), en una etapa intermedia y, en la salida(s) del Hyper y/o en la entrada(s) de las zonas de reacción. Además, el CTA se puede dosificar opcionalmente en la entrada, la salida o en etapas intermedias de los sistemas compresores primario y/o Booster. Los sistemas CTA pueden consistir en uno o varios componentes e incluir diferentes composiciones. La corriente (6) representa la alimentación de polieno. La alimentación de polieno puede, en principio, distribuirse libremente en las zonas de reacción mediante inyección directa en la zona(s) de reacción. El polieno se puede dosificar opcionalmente en la entrada, la salida o etapas intermedias de los sistemas compresores primario y/o Booster. La temperatura de descarga del Hyper 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 Hyper o se enfría antes de alimentar al reactor. Para las dimensiones y configuraciones del reactor, ver la Tabla 5.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para Ej. C. 12 - La Figura 2 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular, para producir Ej. C. 12. La corriente (1), etileno de reposición, se comprime junto con la salida del Booster mediante el sistema compresor primario, lo que da como resultado el flujo (2). La corriente (2) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente de reciclaje de alta presión (18) a través de la línea 4 a la parte del compresor Hyper que alimenta la corriente lateral (21) del reactor. La parte del compresor Hyper que alimenta la corriente delantera (9) recibe alimentación de etileno a través de la línea (19) desde la corriente de reciclaje de alta presión (18). La parte del compresor Hyper que alimenta la corriente lateral (20) recibe alimentación de etileno desde la corriente de reciclaje de alta presión (18). El sistema CTA de reposición se puede alimentar a través de la línea (7a) y la línea (7b). La distribución del CTA de reposición sobre la línea (7a) y la línea (7b) influye en la conc. de CTA en las zonas del reactor. Para obtener información sobre el reactor, ver las Tablas 5 y 6.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para Ejs. C. 13 y 14 e Ejs. I. 3, 4, 5 y 7- La Figura 3 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular, usado para producir Ejs. C. 13 y 14 e Ejs. I. 3, 4 y 5. La corriente (1), etileno de reposición, se comprime junto con la salida del Booster mediante el sistema compresor primario, lo que da como resultado el flujo (2). La corriente (2) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente de reciclaje de alta presión (18) a través de la línea (5) y la línea (19) a las partes del compresor Hyper que alimentan respectivamente la corriente lateral (20) y la corriente (9) del reactor. La parte del compresor Hyper que alimenta la corriente lateral (21) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4) desde la corriente de reciclaje de alta presión (18). El sistema CTA de reposición se puede alimentar a través de la línea (7a) y la línea (7b). La distribución del CTA de reposición por la línea (7a) y la línea (7b) influye en la concentración de CTA en las zonas del reactor. La corriente (6) representa la alimentación de polieno. Para obtener información del sistema del reactor, ver las Tablas 5 y 6.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para Ej. C. 15 y Ej. I. 6 - La Figura 4 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular, utilizado para producir Ej. C. 15 e Ej. I. 6. La corriente (1), etileno de reposición, se comprime junto con la salida del Booster mediante el sistema compresor primario, lo que da como resultado el flujo (2). La corriente (2) se alimenta junto con el etileno desde la corriente de reciclaje de alta presión (19) a través de las líneas (19), (5) y (4) a las partes del compresor Hyper que comprimen respectivamente la corriente delantera (9) y las corrientes laterales (20) y (21) del reactor. La corriente (6) representa la alimentación de polieno. El CTA se alimenta a través de la línea (7) al Booster. Opcionalmente, el CTA se puede alimentar a la entrada, las etapas intermedias o la salida del compresor primario o en la línea (18). Para obtener información del sistema del reactor, ver las Tablas 5 y 6.

Los Ejs. C. 10 y 11 muestran simulaciones con diferentes CTA, respectivamente isobutano y propionaldehído, sin alimentar agente ramificador. Todo el CTA de reposición se alimenta junto con la alimentación de etileno al frente del reactor. La relación entrada/salida en la concentración de CTA ($Z1/Zi$) es 1. Las condiciones del proceso se muestran en la Tabla 5, mientras que los niveles de ramificación y conversión pronosticados se muestran en la Tabla 6. Los niveles de ramificación, SCB y LCB y conversión son bastante similares, excepto por pequeñas variaciones en los niveles de SCB causadas por la alta concentración molar de isobutano necesaria, lo que resulta en una menor concentración efectiva de etileno en el reactor por el cual se promueve la reacción SBC sobre la reacción de propagación en caso de isobutano como CTA. Los niveles de LCB pronosticados no indican una diferencia en MWD para ambos polímeros comparativos; sin embargo, los datos en los Ejs. C. 1', 2' y 3', producidos en condiciones de proceso similares (ver las Tablas 8 y 9), excepto por el tipo y distribución de CTA, muestran que el uso de un CTA bajo activo como isobutano y/o la distribución del CTA más hacia la parte posterior del reactor ($Z1/Zi$ debajo de 1) amplía el MWD como se indica por G' en la Tabla 11. Se puede concluir que Ej. C. 11, hecho con isobutano como CTA, tiene valores G' más altos que Ej. C. 10 hechos con propionaldehído como CTA a pesar de los niveles

comparables de LCB. Esto significa que cuando se aplica un agente de ramificación para lograr un mayor nivel de G', se necesita alimentar, incorporar y convertir menos ramificaciones en ramificaciones H cuando se usa isobutano en comparación con el caso de que el propionaldehído se use como CTA. Un nivel más bajo de agente de ramificación que se va a alimentar o una ramificación H que se formará en polímero significa un menor coste y un menor riesgo de inestabilidad y formación de incrustaciones y de gel respectivamente en el polímero.

Los Ejs. I. 1 y 2 muestra simulaciones en condiciones de proceso similares usando respectivamente acrilato simétrico y HC-dieno, como se describe en las Tablas 5 y 6 como agente de ramificación. Debido a las mismas condiciones de proceso y la misma distribución y tipo (isobutano) de CTA, el MWD y G' iniciales antes de agregar el agente de ramificación serán similares. Las condiciones del proceso se muestran en la Tabla 5, mientras que los niveles de ramificación y conversión pronosticados se muestran en la Tabla 6. Para alcanzar los valores deseados de MWD, ME o G', debe formarse el mismo nivel de ramificaciones H en el polímero. El nivel de conversión a ramificaciones H para el acrilato simétrico y el HC-dieno, respectivamente, del 99,4% y el 22,2% muestra que, a una escala molar, se debe alimentar aproximadamente 4,5 veces más HC-dieno frente a BDMA para alcanzar un nivel de ramificación H similar y que el polímero contendrá un alto nivel de HC-dieno residual debido al nivel de incorporación del 59,3% frente a la incorporación casi completa del 99,99% para el acrilato simétrico.

Los Ejs. C. 12 y 13 muestran simulaciones para la configuración del reactor con dos corrientes de alimentación lateral de etileno y una distribución de alimentación de etileno de 25/25/50/0/0 sobre las cinco zonas de reacción. El propionaldehído se usa como CTA con diferentes distribuciones (Z1/Zi) de 1,33 y 0,067 respectivamente para Ejs. C. 12 y 13. Las condiciones del proceso y la ramificación prevista (LCB y SCB) y los niveles de conversión se muestran en las Tablas 5 y 6, respectivamente. Como se muestra en Ejs. C. 2 y 3, estas diferentes distribuciones de alimentación de CTA afectarán fuertemente los valores de MWD, ME y G'. Ej. C. 12 con un valor Z1/Zi de 1,33 que dará como resultado un producto MWD más estrecho con valores de ME y G' más bajos y, por lo tanto, se necesita más agente de ramificación para alcanzar los valores de ME y G' objetivo para alcanzar, p. ej., el rendimiento del producto de recubrimiento por extrusión. Por otro lado, Ej. C. 13, que usa propionaldehído como CTA con una distribución del CTA más hacia la parte posterior del reactor, permitirá la producción de productos MWD más amplios con valores de ME y G' más altos a pesar del uso de CTA activo alto.

El Ej. C. 14 muestra una simulación para una configuración del reactor con dos corrientes de alimentación lateral de etileno y una distribución de alimentación de etileno de 25/25/50/0/0 sobre las cinco zonas de reacción. El propileno se usa como CTA con una distribución (Z1/Zi) de 1,33 y 0,67 respectivamente para Ejs. C. 12 y 13. Las condiciones del proceso y la ramificación prevista (LCB y SCB) así como los niveles de conversión se muestran en las Tablas 5 y 6, respectivamente. Ej. C. 14 utiliza propileno como CTA con una distribución del propileno más hacia la parte posterior del reactor que permite, cuando se aplica un agente de ramificación, la producción de un producto MWD amplio con valores altos de ME y G' con cantidades de alimentación más bajas de agente de ramificación y nivel de ramificación H a pesar del uso de un CTA con mayor actividad.

El Ej. C. 15 muestra una simulación para una configuración del reactor con dos corrientes de alimentación lateral de etileno y una distribución de alimentación de etileno de 25/25/50/0/0 sobre las cinco zonas de reacción. El isopropanol se usa como CTA con una distribución uniforme (Z1/Zi) de respectivamente 1. Las condiciones del proceso y la ramificación prevista (LCB y SCB) así como los niveles de conversión se muestran en las Tablas 5 y 6, respectivamente. Ej. C. 15 utiliza isopropanol como CTA con una distribución uniforme sobre las corrientes de alimentación de etileno, en donde será necesario para la producción de un producto MWD amplio con valores más altos de ME y G', mayores cantidades de alimentación de agente de ramificación y nivel de ramificación H formado debido al uso de un CTA con mayor actividad (Cs = 0,0144) y la distribución aplicada del CTA sobre las corrientes de alimentación de etileno.

Los Ejs. I. 3 y 4 muestran simulaciones para la configuración del reactor con dos corrientes de alimentación lateral de etileno y una distribución de alimentación de etileno de 25/25/50/0/0 sobre las cinco zonas de reacción. El propionaldehído se usa como CTA con una distribución (Z1/Zi) de 0,67 respectivamente en ambos ejemplos de la invención. Las condiciones del proceso y la ramificación prevista (LCB, SCB y ramificaciones H) y los niveles de conversión se muestran en las Tablas 5 y 6, respectivamente. Como se describe en Ejs. C. 2' y 3', diferentes distribuciones de alimentación de CTA afectarán fuertemente los valores de MWD, ME y G'. El uso de propionaldehído como CTA con una distribución del CTA más hacia la parte posterior del reactor (Z1/Zi = 0,67) permitirá la producción de productos MWD amplios con valores altos de ME y G' a pesar del uso de un CTA activo alto. En Ej. I. 4 la distribución de alimentación del agente de ramificación es más hacia los flujos de alimentación del lado de etileno en comparación con la invención, como se muestra en la distribución de agente de ramificación respectiva de 25/25/50 y 14/29/57 para los Ejs. I. 3 y 4. Ej. I. 4 conduce a una concentración inicial más uniforme del agente de ramificación en las tres primeras zonas de reacción y, por lo tanto, a una mejor distribución del agente de ramificación en el polímero y a un menor riesgo de inestabilidad del reactor y/o incrustaciones o geles de producto.

Los Ejs. I. 5, 6 y 7 muestran simulaciones para configuraciones del reactor con dos corrientes de alimentación lateral de etileno y una distribución de alimentación de etileno de 25/25/50/0/0 sobre las cinco zonas de reacción. El propionaldehído se usa como CTA con una distribución (Z1/Zi) de 0,67 respectivamente en Ej. I. 5, mientras que el isobutano se usa como CTA en diferentes distribuciones de alimentación en Ejs. I. 6 y 7. Las condiciones del proceso y la ramificación prevista (LCB, SCB y ramificaciones H) y los niveles de conversión se muestran en las Tablas 5 y 6,

respectivamente. El uso de propionaldehído en el Ej. I. 5 con una distribución de alimentación de CTA que resulta en un $Z1/Zi = 0,67$ o el uso de un CTA de baja actividad como isobutano en Ejs. I. 6 y 7 con una distribución de alimentación de CTA que da como resultado valores $Z1/Zi$ de 1 y 0,85 respectivamente, proporciona polímeros que solo necesitan niveles bajos de ramificaciones H adicionales para alcanzar el MWD amplio deseado y valores altos para ME y G'. En los tres ejemplos de la invención, se usa HC-dieno como agente de ramificación. El HC-dieno solamente se alimenta en las dos primeras zonas de reacción con el fin de mejorar el nivel de incorporación y una mayor conversión en ramificaciones H. A pesar de esta estrategia de alimentación, los niveles de incorporación y conversión son bajos y son aproximadamente del 71% y 30%, respectivamente. Esto significa que el producto contendrá un alto nivel de HC-dieno libre residual y que el bajo nivel de conversión en ramificaciones H requerirá una concentración molar mucho mayor en el reactor para lograr el nivel requerido de ramificación H. Por lo tanto, reducir el nivel de ramificación H requerido para lograr los valores de MWD amplio requerido y los valores altos de ME y G' mediante el uso inventivo de CTA activos bajos y/o la distribución del sistema CTA sobre el reactor conducirá a un menor consumo de HC-dieno, menor concentración en el reactor, menor nivel residual en el producto y menos geles en el producto por reticulación intermolecular o intramolecular a través del agente de ramificación.

Tabla 5: Configuraciones del reactor en polimerizaciones comparativas y de la invención

	# de zonas Rx	Distribución de alimentación de etileno sobre zonas Rx	Presión de entrada del reactor	Temp. de inicio en la zona Rx 1	Temperatura de alimentación lateral de etileno	Temperatura pico Rx-zonas	CTA	Relación conc. CTA. $Z1/Zi$
	#	% masa de etileno	bar	°C	°C	°C		
Ejs. C. 10 y 11 e I. Ejs. 1 y 2**: diámetro interior del tubo (60 mm) y longitud de la zona Rx (distribución): 1600 m (400-400-400-400)								
Ej. C. 10	4	100/0/0/0	2500	150		305 pulg. cada zona	Isobutano *	1
Ej. C. 11	4	100/0/0/0	2500	150		4*305	PA	1
Ej. I. 1	4	100/0/0/0	2500	150		4*305	Isobutano *	1
Ej. I. 2	4	100/0/0/0	2500	150		4*305	Isobutano *	1
Comparativo 12-15 e Inventivo 3-7: diámetro interior del tubo 35-50-60-60-60 mm y longitud de la zona Rx (distribución): 1700 m (150-150-500-500-400)								
Ej. C. 12	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	1,33
Ej. C. 13	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0,67
Ej. C. 14	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	Propileno	0,67
Ej. C. 15	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	Isopropanol	1
Ej. I. 3	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0,67
Ej. I. 4	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0,67
Ej. I. 5	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	PA	0,67
Ej. I. 6	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	Isobutano*	1
Ej. I. 7	5	25/25/50/0/0	2500	150	80	5*300	Isobutano*	0,85

*El isobutano (CTA) tiene un Cs , a 130C y 1360 atm, de 0,0072. **Ej. C. = Ejemplo comparativo; Ej. I. =Ejemplo inventivo. Ejs. C. 10-15 son cada uno un ejemplo comparativo simulado; Ejs. I. 1-7 son cada uno un ejemplo inventivo simulado.

Tabla 6: Tipo y distribución de polienos y niveles de ramificación e incorporación pronosticados

	Agente de ramificación	Distribución de alimentación de BA	LCB	SCB	Conv.	Nivel de incorporación	Conv. a ramificaciones H	Nivel de ramificación H
Ej.		% en peso	#/1000C	#/1000C	% en peso	%	%	#/1000C
Comp. 10-11 e Inv. 1-2: diámetro interior del tubo (60 mm) y longitud de la zona Rx (distribución): 1600 m (400-400-400-400)								
Ej. C. 10	ninguno	ninguno	4,6 ± 0,1	27,3 ± 0,2	35,3	ninguno	ninguna	ninguno
Ej. C. 11	ninguno	ninguno	4,6 ± 0,1	26 ± 0,2	35,9	ninguno	ninguna	ninguno
Ej. I. 1	BDMA	100/0/0/0	4,6 ± 0,1	27 ± 0,2	36,3	99,99	99,4	0,094
Ej. I. 2	HC-dieno	100/0/0/0	4,6 ± 0,1	25,9 ± 0,2	36,4	59,3	22,2	0,075
Comp. 12-14 e Inv. 3-6: diámetro del tubo interior 35-50-60-60-60 mm y longitud zona Rx (distr.) 1700 m (150-150-500-500-400)								
Ej. C. 12	ninguno		4,7 ± 0,1	25,6 ± 0,2	37,3		Ninguna	ninguno
Ej. C. 13	ninguna		4,7 ± 0,1	25,6 ± 0,2	36,5		Ninguna	ninguno
Ej. C. 14	ninguna		4,7 ± 0,1	29,5 ± 0,2	36,3		Ninguna	ninguno
Ej. C. 15	HC-dieno	50/50/0/0/0	4,7 ± 0,1	25,6 ± 0,2	38,3	70,8	30,2	0,104
Ej. I. 3	BDMA	25/25/50/0/0	4,7 ± 0,1	25,6 ± 0,2	37,4	99,99	99,2	0,102
Ej. I. 4	BDMA	14/29/57/0/0	4,7 ± 0,1	25,6 ± 0,2	37,3	99,99	98,6	0,102
Ej. I. 5	HC-dieno	50/50/0/0/0	4,7 ± 0,1	25,6 ± 0,2	38,3	70,7	30,2	0,105
Ej. I. 6	HC-dieno	50/50/0/0/0	4,7 ± 0,1	25,6 ± 0,2	38,3	70,8	30,2	0,105
Ej. I. 7	HC-dieno	50/50/0/0/0	4,7 ± 0,1	25,6 ± 0,2	38,3	70,8	30,2	0,105

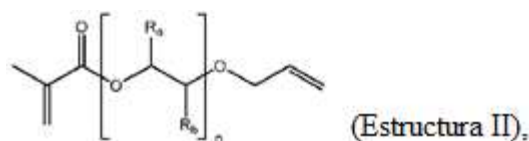
Estudio 2 - Polimerizaciones reales (Ej. C. 1'-Ej. C. 9)

- 5 Para las polimerizaciones reales, cada polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. Los peróxidos orgánicos (véase la Tabla 7) se alimentaron a cada zona de reacción. En cada zona de reacción, se usó agua presurizada para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular el agua a través de la camisa del reactor. Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistía en la corriente de salida de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadida. El etileno no
- 10 convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron a través de un reciclaje de alta presión y un reciclaje de baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de los sistemas compresores Booster, Primario e Hyper (secundario) de acuerdo con el esquema de flujo que se muestra en la Figura 6. El polímero se extruyó y se granuló (aproximadamente 30 gránulos por gramo) usando un extrusor de tornillo único.

Tabla 7: Iniciadores Ejs. C. 1'-9' utilizados en ejecuciones de polimerización reales

Iniciador	Abreviatura	Utilizado en zona Rx 1/2 /3
hexanoato de terc-butil peroxi-2-etilo	TBPO	si/si/no
peróxido de di-terc-butilo	DTBP	si/ si/si

Descripción y síntesis del metacrilato de dieno asimétrico, poli (propilenglicol) alil éter (PPG-AEMA) utilizado en Ejs. C. 4', Ejs. C. 5', Ejs. C. 6', Ejs. C. 7' y Ejs. C. 9' como agente de ramificación en estas polimerizaciones reales - Todos los monómeros de metacrilato en esta solicitud se prepararon de acuerdo con el método del Ej. 1 en el documento U.S. 4.916.255. En este caso, se usó XUS-13402.00, un poliglicol, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company, para preparar el metacrilato de poli (propilenglicol) alil éter (diene asimétrico). Los resultados de la simulación de las propiedades del polímero para este polieno se pueden encontrar en la Tabla 10. La estructura y las propiedades adicionales para PPG-AEMA se pueden encontrar a continuación:



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

Descripción del diagrama de flujo utilizado para Ejs. C. 2' y 7' - La Figura 5 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular, utilizado para producir Ejs. C. 2' y 7'. La corriente (1), etileno de reposición, se comprime junto con la salida del Booster mediante el sistema compresor primario, lo que da como resultado el flujo (3). La corriente (3) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente de reciclaje de alta presión (19) a través de la línea 5 a la parte del compresor Hyper que alimenta el lateral (8) del reactor. La parte del compresor Hyper que alimenta la corriente delantera (9) recibe alimentación de etileno a través de la línea (19) y la línea (5) desde la corriente de reciclaje de alta presión (19). La línea (6) y la línea (7) representan cada una de las líneas separadas para alimentar por separado el CTA y el agente de ramificación a la línea (4) y la línea (5) respectivamente.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para Ejs. C. 1', 4', 6', 8' y 9' - La figura 6 muestra el esquema de flujo del proceso del polímero de alta presión. con un reactor tubular utilizado para producir Ejs. C. 1', 4', 6', 8' y 9'. La corriente (1), etileno de reposición, se comprime junto con la salida del Booster mediante dos compresores primarios paralelos A + B, donde 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 de alta presión (18) y se distribuye por el flujo (4) y el flujo (19). La parte del compresor Hyper que alimenta el frente (9) del reactor recibe de la línea (18) alimentación de etileno a través de la línea (19) y la línea (5). La parte del compresor Hyper 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 (3) y etileno adicional desde la línea (18). El Hyper 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.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para Ejs. C. 3' y 5' - La Figura 7 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular, utilizado para producir Ejs. C. 3' y 5'. La corriente (1), etileno de reposición, se comprime junto con la salida del Booster mediante el sistema compresor primario, lo que da como resultado el flujo (3). 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 Hyper que alimenta la parte delantera (9) del reactor. La parte del compresor Hyper 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 de CTA, pero no se usó en Ej. C. 3'. El Hyper 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.

Ej. C. 1' (Polímero a base de etileno comparativo hecho con isobutano) - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se muestra en la Figura 6. La presión de entrada fue de 2220 bares, y la caída de presión en todo el sistema del reactor tubular fue de aproximadamente 300 bares. El isobutano se usó como un CTA, y estaba presente en cada entrada de la zona de reacción, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja presión y alta presión (13) y (15), así como de la corriente de reposición de CTA inyectada (22). El etileno de reposición se alimentó a través de la corriente (1). Después de alcanzar el primer pico de temperatura (temperatura máx.) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con agua presurizada. A la salida de la zona de reacción

1, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente de alimentación fría, rica en etileno (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 granuló (aproximadamente 30 gránulos por gramo), usando un extrusor de tornillo 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 del proceso interno fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/seg respectivamente para la primera, segunda y tercera zonas de reacción. Ej. C. 8' (Polímero a base de etileno comparativo hecho con propileno) - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se analizó anteriormente para Ej. C. 1', excepto que se añadió propileno como CTA a través de (22), y la presión de entrada de la zona de reacción 1 fue menor. Ej. C. 9' (Polímero a base de etileno comparativo hecho con propileno y PPG-AEMA) - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se analizó anteriormente para Ej. C. 8', excepto que el modificador de reología (PPG-AEMA = Polipropilenglicol alil éter metacrilato) se añadió a través de las corrientes (7) y (6). Ver también en las Tablas 8-10.

Ej. C. 2' (Polímero a base de etileno comparativo hecho con PA) - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se muestra en la Figura 5. Esta configuración conduce a las relaciones más altas 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. Después de alcanzar el primer pico de temperatura, en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con agua presurizada. A la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió aún más inyectando una corriente de alimentación fría rica en etileno, y la reacción se inició nuevamente, alimentando un sistema de peróxido orgánico en la zona de reacción. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción para permitir una polimerización adicional 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. El propionaldehído (PA) se usó como CTA, y estuvo presente en cada entrada del reactor, proveniente de los flujos de reciclaje de baja y alta presión (13) y (15), así como de la corriente inyectada de reposición de CTA (6) y (7). El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente (1). Ej. C. 7' (Polímero a base de etileno comparativo hecho con PA y PPG-AEMA) - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se analizó anteriormente para Ej. C. 2', excepto que el modificador de reología, que se agregó como el CTA, se agregó en la succión del Hyper en la línea de alimentación separada como las corrientes (6) y (7). Se puede encontrar información adicional en las Tablas 8-10.

Ej. C. 3' (Polímero a base de etileno comparativo hecho con PA) - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como se observa en la Figura 7. 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. Después de alcanzar el primer pico de temperatura en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con agua presurizada. A la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente de alimentación fría rica en etileno (20), y la reacción se inició nuevamente, alimentando un sistema de peróxido orgánico en la zona de reacción. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción para permitir una polimerización adicional 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. El propionaldehído (PA) se usó como CTA, y estuvo presente en cada entrada del reactor, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja y alta presión (13) y (15), así como de la corriente de reposición de CTA inyectada (23). El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente (1). Como en Ej. C. 1', el modificador de reología (PPG-AEMA) se agregó a través de la corriente (7) y (6). CEx. 5' (Polímero a base de etileno comparativo hecho con PA y PPG-AEMA) - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular, como se analizó anteriormente para Ej. C. 3', a excepción de la adición del modificador de reología. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 8-10.

CEjs. 4' y 6' (Polímero a base de etileno hecho con isobutano y PPG-AEMA) - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, de acuerdo con la Figura 6. La presión de entrada fue de 2220 bar, y la caída de presión en todo el sistema del reactor tubular fue de aproximadamente 300 bares. El isobutano se usó como un CTA, y estuvo presente en cada entrada de la zona de reacción, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja presión y alta presión (13) y (15), así como de la corriente de reposición de CTA inyectada (22). El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente (1). Se usó PPG-AEMA como agente de ramificación, y se alimentó y distribuyó a través de la línea (6) y la línea (7), de acuerdo con las concentraciones de alimentación expuestas en la Tabla 9. Después de alcanzar el primer pico de temperatura (temperatura máx.) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con la ayuda de agua presurizada. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente de alimentación fría, rica en etileno (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 granuló (aproximadamente 30 gránulos por gramo), usando un extrusor de tornillo 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 del proceso interno fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/seg respectivamente para la primera, segunda y tercera zonas de reacción.

La comparación de los C. Ejs. 1'-9' muestra que el polieno aplicado (PPG-AEMA) es efectivo para aumentar G', mediante la formación de ramificaciones intermoleculares. Otros polienos, capaces de formar ramificaciones H, pueden mostrar un impacto similar en G'; sin embargo, el tipo y la actividad de los grupos funcionales pueden mostrar

efectos secundarios sobre la estabilidad del proceso y/o las incrustaciones, la formación de gel, el nivel de consumo y el nivel de gel en el polímero. Los resultados muestran la importancia de la distribución del modificador de reología en las zonas de reacción, para lograr un buen equilibrio de altos valores G' y bajos niveles de gel. El "recuento de gel GI-200" se midió en películas fundidas y proporciona una indicación de los niveles de gel en la aplicación final de recubrimiento por extrusión; no obstante, debido a las temperaturas superiores y a las condiciones de cizallamiento en el proceso de recubrimiento por extrusión, los niveles de gel en un recubrimiento se reducirían significativamente y, por lo tanto, un recubrimiento formado a partir de un polímero basado en etileno modificado, descrito en la presente invención, sería comparable en aspecto a un recubrimiento hecho de un polímero convencional a base de etileno no modificado (por ejemplo, AC-LDPE) con una densidad similar. Los resultados del isobutano como CTA, con actividad de CTA reducida en la entrada del reactor y/o en la primera zona de reacción, en comparación con el uso de propileno como CTA, muestra la importancia de reducir la actividad de CTA en la entrada del reactor y/o en la primera zona de reacción frente a la actividad del CTA en zonas de reacción posteriores. Reemplazar el isobutano por propileno resultó en densidades más bajas, niveles extraíbles más altos y un uso menos efectivo del modificador de reología, como lo demuestra una mayor tasa de consumo del modificador de reología. Ver la Figura 9 para conocer las diferencias en los valores G' como fn del tipo de CTA y el nivel de las ramificaciones H.

Sorprendentemente, el uso de PA 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 reología y un alto valor G' . La Figura 10 muestra la influencia del nivel de ramificación H para los polímeros hechos con diferentes distribuciones de sistemas PA CTA. La distribución de PA hacia el lateral del reactor proporciona valores G' que son al menos un 20% más altos en comparación con la distribución comúnmente utilizada de PA hacia el frente del reactor. 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 a las zonas de reacción posteriores. El impacto de la distribución de CTA sobre el reactor se muestra para el propionaldehído en la Figura 10. La Figura 10 muestra que la distribución del CTA más hacia la parte posterior del reactor da como resultado un polímero con un mayor valor G' , mientras que distribuir el CTA hacia la parte delantera del reactor produce un polímero con un valor G' inferior. Se ha descubierto que la formación de un peso molecular más alto en el comienzo del reactor, por la actividad de CTA reducida en la primera zona de reacción y la formación de un peso molecular más alto en el polímero final, como lo indican los valores G' superiores, no genera los valores de gel más altos sino valores intermedios. Un valor G' más alto no conduce automáticamente a un nivel de gel más alto en el polímero. El nivel final de gel está influenciado por el valor G' inicial (sin agente de ramificación) para el polímero, el nivel de polieno necesario para lograr el nivel G' deseado y la distribución de la formación de ramificación H en el polímero. El nivel de gel se reduce en un número de G' más alto para el polímero de referencia sin polieno; se necesita una menor cantidad de polieno para alcanzar el nivel de G' deseado, una mejor distribución del polieno en las zonas de reacción y una mejor distribución de la formación de ramificaciones H y moléculas interpoliméricas e intrapoliméricas. La incorporación de PPG-AEMA en el polímero para polimerizaciones reales se estimó mediante simulaciones. Los valores altos de G' y los niveles bajos de gel son indicativos de una mejor distribución del agente modificador de la reología en el polímero final. La información sobre los niveles de ramificación simulados se puede encontrar en la Tabla 10, que contiene información sobre el nivel de incorporación de PPG-AEMA en el polímero, y el nivel de conversión de PPG-AEMA alimentado al reactor al nivel de ramificación H en el pPolímero (ramificaciones H intermoleculares más intramoleculares).

Los valores G' para los polímeros hechos con isobutano o propileno se muestran en la Figura 9 en función del nivel de ramificación H simulado. La Figura 9 muestra que para la misma distribución de CTA en un reactor, el isobutano es un CTA más efectivo para alcanzar valores G' que el propileno. La Tabla 12 enumera los valores G' para un polímero 4 MI con un nivel simulado de ramificación H de 0,1/1000 C. Esta tabla muestra claramente la ventaja del uso de un CTA activo bajo ($C_s \leq 0,008$) incluso a valores $Z1/Zi \geq 1$, mientras que sorprendentemente los CTA activos más altos se pueden usar con éxito para alcanzar valores altos de G' en relaciones $Z1/Zi \leq 0,9$. Como se muestra en la Tabla 11, los polímeros basados en etileno comparativos tienen valores G' significativamente más altos, y estos valores G' más altos indican fuerzas de masa fundida más altas para los polímeros de la invención. Ver también la Tabla 10. Una mayor fuerza de masa fundida proporciona mejores propiedades de recubrimiento por extrusión, por ejemplo, reducción del cuello (contracción de la banda en comparación con el ancho de la matriz; por ejemplo, ver el documento US 2012/0252990 (página 11)) y mejor estabilidad de la banda durante el proceso de recubrimiento por extrusión. Los ejemplos que utilizan isobutano o propionaldehído, como CTA (Ejs. C. 1, 3 y 4), dieron como resultado densidades superiores del producto, es decir, superiores a 0,920 g/cc, y más específicamente superiores a 0,922 g/cc. El uso de propileno, como CTA, produjo densidades del producto $\leq 0,920$ g/cc.

Tabla 8: Condiciones de presión y temperatura (datos reales)

Tipo	Presión de entrada/bar	Temp. inicial/°C	Temp. de reinicio/°C	Temp. de reinicio/°C	Primer pico temp./°C	Segundo pico temp./°C	Tercer pico temp./°C
Ej. C. 1'	2220	140	150	207	294	292	294
Ej. C. 2'	2150	145	152	196	293	293	293
Ej. C. 3'	2140	145	159	197	292	294	294
Ej. C. 4'	2220	144	148	211	293	293	293
Ej. C. 5'	2140	145	160	199	293	293	293
Ej. C. 6'	2220	140	148	213	294	293	294
Ej. C. 7'	2140	145	151	198	293	293	293
Ej. C. 8'	2155	145	148	217	293	293	294
Ej. C. 9'	2155	145	148	217	293	293	294

Ej. C. 1'-Ej. C. 9' son cada uno un ejemplo comparativo real.

Tabla 9: Información adicional (datos reales)

Ej.	Flujo PPG-AEMA (kg de dieno por hora)	PPG-AEMA (moles ppm de dieno en la corriente de alimentación basada en etileno en cada zona de reacción**)	CTA	Relación conc. CTA primera zona Rx/última zona Rx (Z ₁ / Z _i)	Relación conc. CTA primera zona Rx/segunda zona Rx	Rendimiento Hyper total toneladas por hora	Producción de polímero toneladas por hora*
	primera, segunda, tercera zona)	(primera, segunda, tercera zona)					
Ej. C. 1'	0/0/0	0/0/0	Isobutano	1,14	1,14	54,2	15
Ej. C. 2'	0/0/0	0/0/0	PA	1,37	1,26	56,4	15,9
Ej. C. 3'		0/0/0	PA	0,61	0,68	56,1	15,8
Ej. C. 4'	38/18/5	142/86/86	Isobutano	1,14	1,14	54,2	14,9
Ej. C. 5'	10/37/25	34/219/219	PA	0,71	0,76	56,2	15,9
Ej. C. 6'	0/50/13	0/233/233	Isobutano	1,14	1,14	54,2	14,9
Ej. C. '	100/0/0	230/0/0	PA	1,37	1,25	56,3	15,8
Ej. C. 8	0/0/0	0/0/0	Propileno	1,14	1,15	56,4	15,4
Ej. C. 9	48/21/5	172/94/94	Propileno	1,14	1,14	56,4	15,5

*La producción de polímero se calculó a partir de las entradas de etileno (#1), CTA (# 2 y/o #23) y PPG-AEMA (# 6 y/o # 7) corregidas para la corriente de purga del proceso (#16). **Corriente de alimentación basada en etileno en cada zona de reacción se refiere a la corriente de alimentación comprimida y alimentada por el Hyper, y que contiene una cantidad mayoritaria de etileno (por ejemplo, > 80% en peso de etileno). Otros componentes, como comonomero, CTA, productos de disociación de peróxido, disolvente, pueden estar presentes. Ej. C. 1'-Ej. C.9' son cada uno un ejemplo comparativo real.

Tabla 10: Resultados simulados de niveles de ramificación y conversiones

Ej.	SCB*	Metilo*	LCB*	Conv. PPG-AEMA*	Conversión a ramificación H*	Nivel de ramificación H*
	#/1000C	#/1000C	#/1000C	%	%	#/1000C
Ej. C. 1'	26,5	0	3,74	0	0	0
Ej. C. 2'	25,1	0	3,69	0	0	0
Ej. C. 3'	25,5	0	3,74	0	0	0
Ej. C. 4'	25,7	0	3,62	98,2	57,6	0,117
Ej. C. 5'	25,1	0	3,64	94,7	42,9	0,097
Ej. C. 6'	25,8	0	3,66	95,4	42,7	0,085
Ej. C. 7'	24,8	0	3,56	99,9	67	0,137
Ej. C. 8'	25,8	4,7	3,68	0	0	0
Ej. C. 9'	25,5	2,2	3,67	98,1	57	0,138

Ej. C. 1'-E.Ex. 9' son cada uno un ejemplo comparativo real. *Resultados obtenidos mediante modelado utilizando la cinética de las Tablas 2-4.

5 Tabla 11: Propiedades del polímero

Ej.	I2	Densidad	G'	G 'según el argumento de la ecuación3	Unidad GI-200 = mm ² Gel por 24,6 cm ³ de película
	g/dmin	g/cc	Pa	Pa	véase más arriba
Ej. C. 1'	4	0,9243	89	112,8	0,7
Ej. C. 2'	4,36		67	109,4	
Ej. C.3'	4,14		99	111,5	
Ej. C.4'	3,9	0,9248	137	113,8	22,7
Ej. C. 5'	3,8	0,9258	122	114,8	1,0
Ej. C. 6'	3,7	0,9243	112	115,9	56*
Ej. C.7'	3,8		111	114,8	
Ej. C. 8'	4,28		79	110,2	
Ej. C. 9'	4,1	0,9204	124	111,8	

* Promedio de dos pasadas de películas fundida. Ej. C. 1'-Ej. C. 9' son cada uno un ejemplo comparativo real.

Tabla 12: Estimación del tipo y/o distribución de CTA en valores G' para LDPE 4 MI con un nivel simulado de ramificación H de 0,1/1000C

CTA	Cs a 130 °C, 1360 atm	Z1/Zi	G' a nivel de ramificación H de 0,1/1000C	G' de acuerdo con el argumento de la ecuación 3
			Pa	Pa
Isobutano	0,0072	1,14	Aprox, 125	112,8
Propileno	0,0122	1,14	Aprox, 110	112,8
PA	0,33	0,67	Aprox, 125	112,8
PA	0,33	1,33	Aprox, 100	112,8

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar un polímero basado en etileno, en donde dicho proceso comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno, al menos un polieno simétrico y al menos un sistema de agente de transferencia de cadena que comprende al menos un agente de transferencia de cadena (CTA); y en donde la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; y en donde la polimerización tiene lugar en una configuración del reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción i ($i \geq 2$), en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1; y en donde la relación de "la actividad del sistema CTA de la alimentación a la primera zona de reacción" a la "actividad del sistema CTA de la alimentación acumulada a la zona de reacción i" (Z_1/Z_i) es menor o igual que $(0,8-0,2 \cdot \log(C_s))$, en donde un valor C_s global oscila entre 0,0001 y 10, medido a 130 °C y 1360 atmósferas.

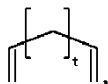
2. Un proceso para formar un polímero basado en etileno, en donde dicho proceso comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno, al menos un polieno simétrico y al menos un sistema de agente de transferencia de cadena que comprende al menos un agente de transferencia de cadena (CTA); y en donde la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; y en donde la polimerización tiene lugar en una configuración del reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción i ($i \geq 2$), en donde la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1; y al menos uno de los siguientes: (A) el sistema de agente de transferencia de cadena tiene un valor C_s global a 130 °C y 1360 atmósfera de $\leq 0,020$ y/o (B) la relación de actividad del sistema CTA de la alimentación a la primera zona de reacción a la actividad del sistema CTA de la alimentación acumulada a la zona de reacción i, (Z_1/Z_i), es menor o igual que 0,90 y mayor o igual que 0,40.

3. El proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el polímero a base de etileno tiene un valor G' que cumple con la siguiente relación: $G' \geq C + D \log(I_2)$, donde $C = 167$ Pa, y $D = -90,0$ Pa/log(dg/min), y un índice de fusión (I_2) de 1 a 20 g/10 min.

4. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla de reacción comprende además al menos un polieno asimétrico.

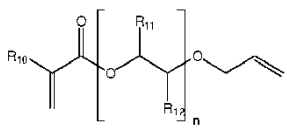
5. El proceso según la reivindicación 4, en donde el polieno simétrico se selecciona de la estructura i), la estructura iii) en donde $R_{13}=R_{14}$, la estructura iv) en donde $R_{15}=R_{18}$, la estructura v) en donde $R_{19}=R_{24}$, o la estructura vi); y en donde el polieno asimétrico se selecciona de la estructura ii), la estructura iii) en donde $R_{13} \neq R_{14}$, la estructura iv) en donde $R_{15} \neq R_{18}$, la estructura v) en donde $R_{19} \neq R_{24}$ o la estructura vii), en donde las estructuras i) a vii) son las siguientes:

i)



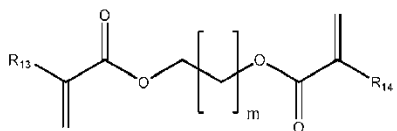
en donde t es de 2 a 20;

ii)



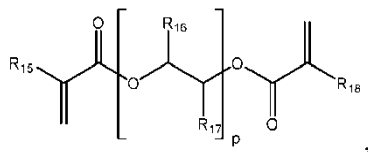
en donde, R_{10} , R_{11} y R_{12} cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y n es de 1 a 50;

iii)



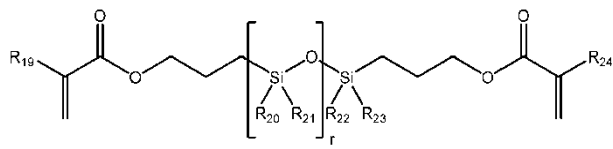
en donde R_{13} y R_{14} cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y m es de 1 a 50;

iv)



en donde R₁₅, R₁₆, R₁₇ y R₁₈ cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y p es de 1 a 50;

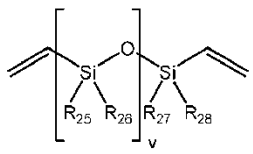
v)



5

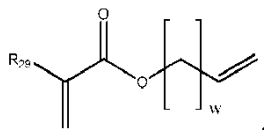
en donde R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃ y R₂₄ cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y r es de 1 a 1000;

vi)



10 en donde R₂₅, R₂₆, R₂₇ y R₂₈ cada uno se selecciona independientemente de H o un alquilo, y v es de 1 a 1000; y

vii)

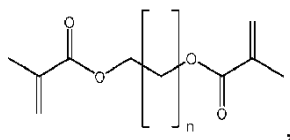


en donde R₂₉ es H o un alquilo y w es de 1 a 20.

15 6. El proceso de la reivindicación 5, en donde el polieno simétrico se selecciona del grupo que consiste en la estructura i) y la estructura iii) en donde R₁₃ = R₁₄, y en donde el polieno asimétrico se selecciona del grupo que consiste en las estructuras ii) y iii) en donde R₁₃ ≠ R₁₄.

7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polieno simétrico es

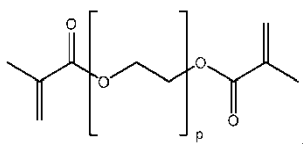
d)



20 en donde n es de 1 a 50.

8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el polieno simétrico es

f)



en donde p es de 1 a 50.

9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno comprende además uno o más comonómeros seleccionados entre α -olefinas, acetato de vinilo, acrilatos, metacrilatos, anhídridos y vinilsilanos, o combinaciones de estos.

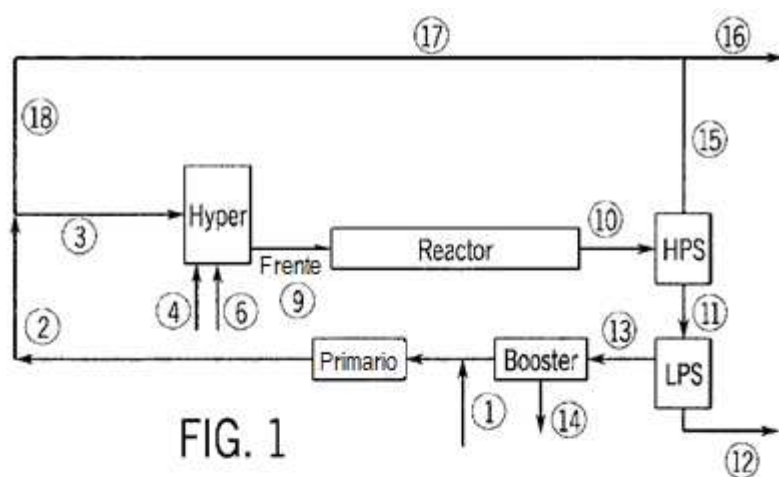


FIG. 1

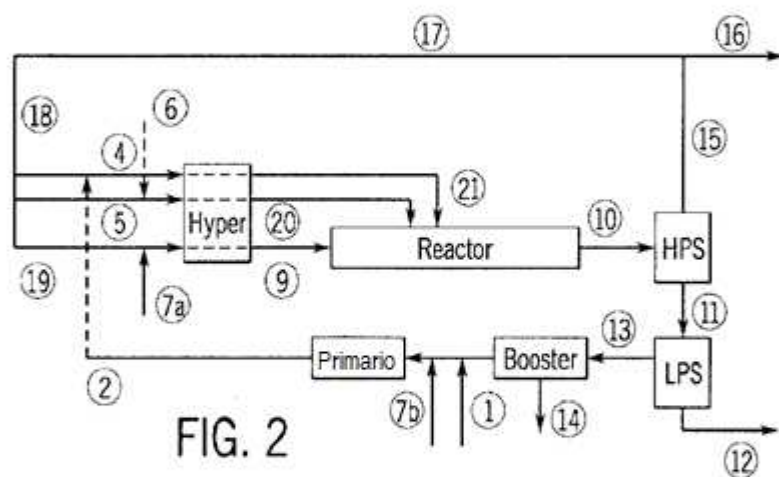


FIG. 2

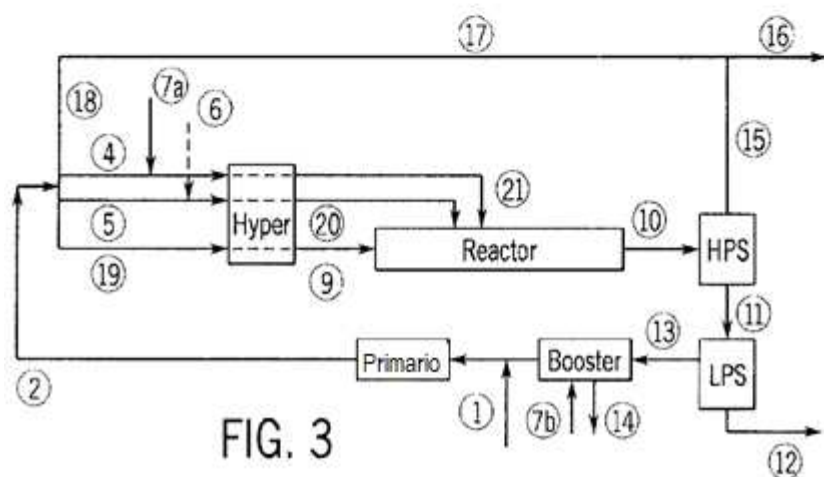
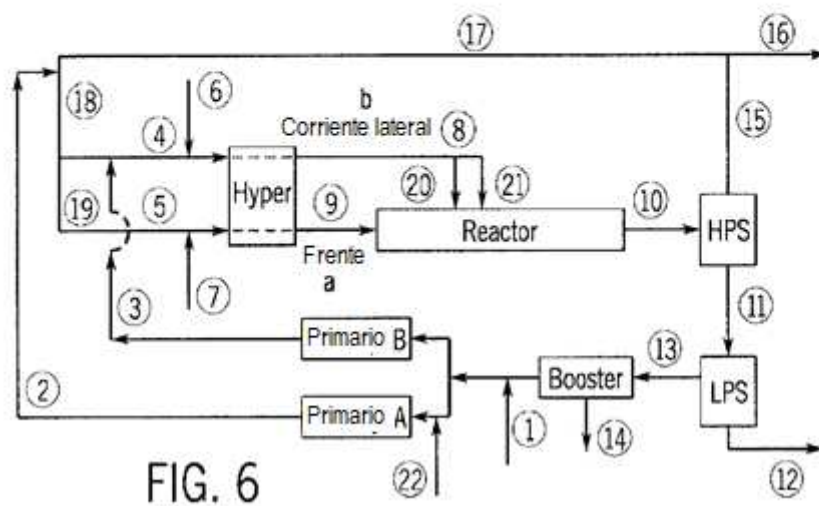
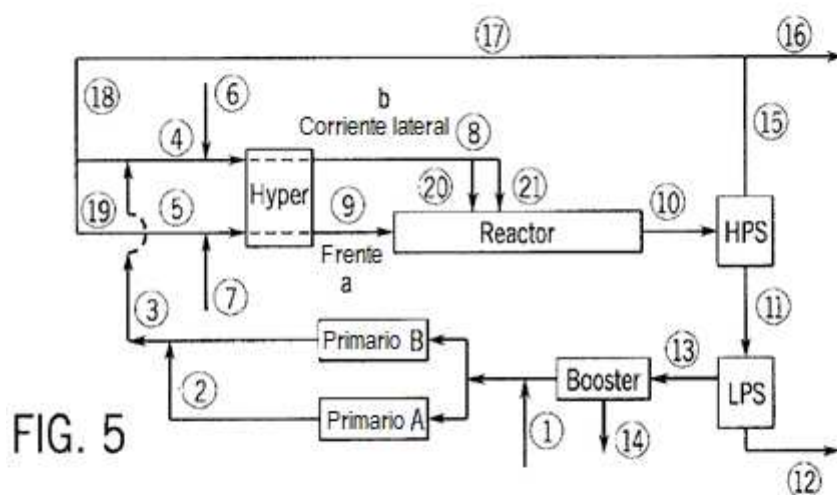
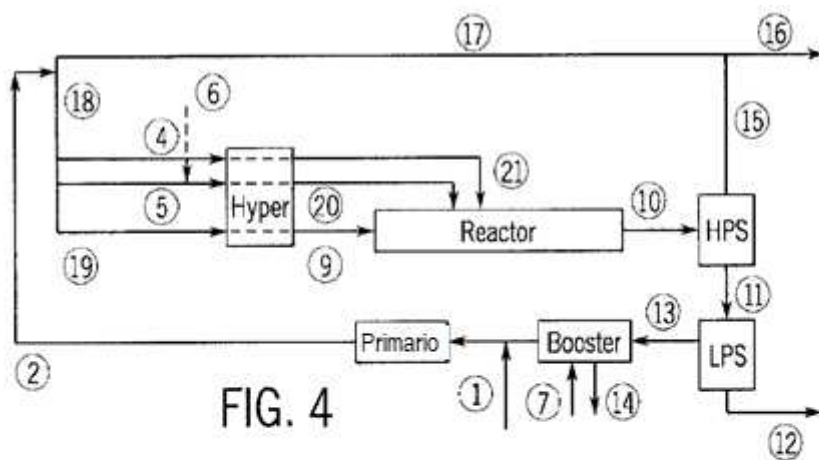


FIG. 3



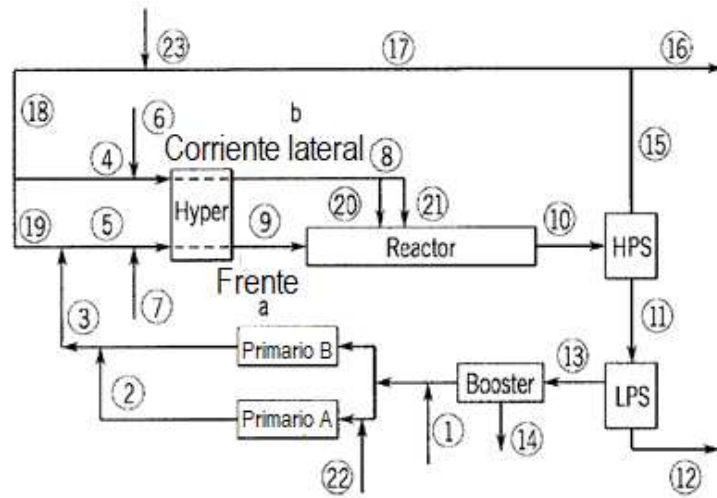


FIG. 7

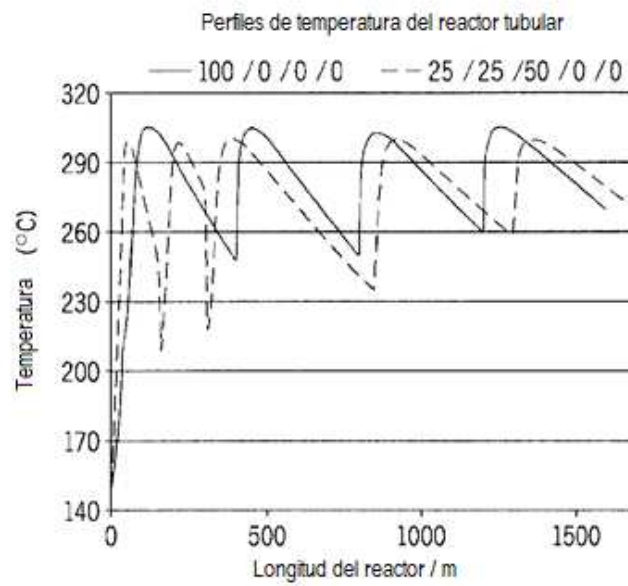


FIG. 8

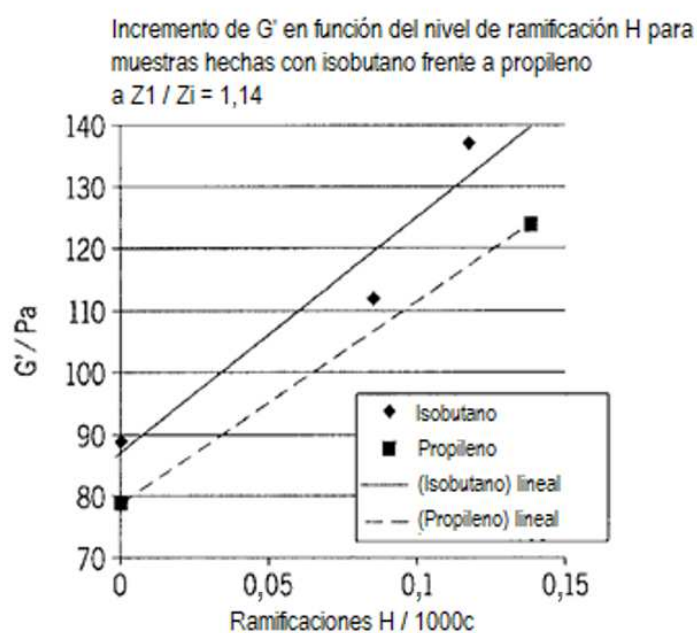


FIG. 9

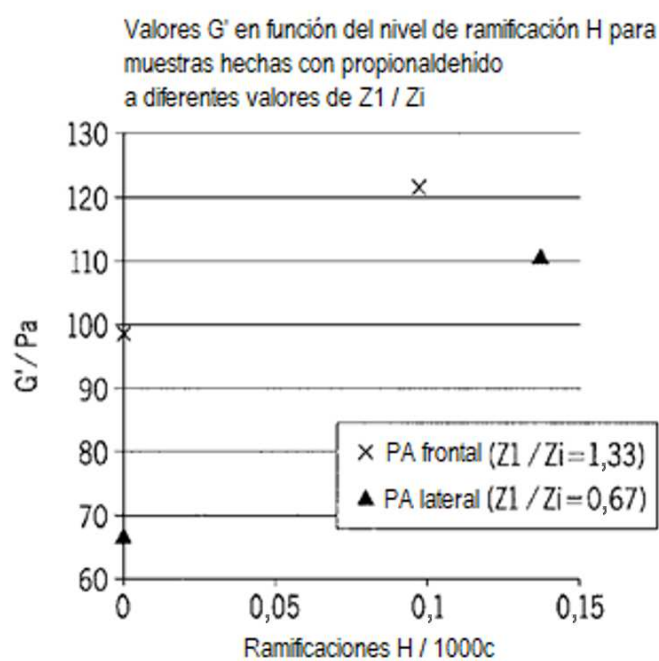


FIG. 10