

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 506**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2016 PCT/US2016/038933**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16210075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2016 E 16738267 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3313903**

54 Título: **Polímeros basados en etileno con bajo contenido de extraíbles con hexano**

30 Prioridad:

25.06.2015 US 201562184344 P

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

27.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERBEE, OTTO, J.;
DEN DOELDER, CORNELIS, F.J.;
HINRICHS, STEFAN;
KARJALA, TERESA, P. y
OSBY, JOHN, O.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 775 506 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polímeros basados en etileno con bajo contenido de extraíbles con hexano

Referencia a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. No. 62/184344, presentada el 25 de junio de 2015, incorporada por referencia a la presente memoria.

Antecedentes

10 Las resinas para revestimiento por extrusión en papel, cartón, aluminio, etc., están diseñadas con una distribución de peso molecular amplia y contenido bajo de extraíbles. En aplicaciones de recubrimiento por extrusión, el polímero se procesa en condiciones de alta temperatura, típicamente por encima de 280 °C y por debajo de 350 °C. Las resinas con distribución de peso molecular amplia (MWD) con una fracción de peso molecular muy elevado se utilizan por buena procesabilidad durante el recubrimiento (equilibrio entre estrechamiento y estirado). Se necesita un bajo contenido de extraíbles para reducir el sabor y el olor no deseados y para reducir la formación de humo durante el procesamiento de la resina, especialmente cuando la resina se somete a las altas temperaturas de recubrimiento.

15 Típicamente, las resinas de LDPE (polietileno de baja densidad, por sus siglas en inglés) con MWD amplia se fabrican utilizando reactores de autoclave o una combinación de reactores de autoclave y de tubo. Se pueden fabricar resinas con MWD amplia promoviendo la ramificación de cadena larga, y a través de la distribución inherente del tiempo de residencia, mediante el cual las moléculas experimentarán caminos de crecimiento más cortos (bajo peso molecular) o más largos (alto peso molecular).

20 Las resinas de autoclave con MWD amplia para revestimientos por extrusión de LDPE se centran en dos regímenes de densidad del producto, a saber, de 0,915 a 0,919 g/cc y de 0,919 a 0,924 g/cc. La invención en este documento describe productos mejorados de reactor tubular con MWD amplia diseñados para el régimen de densidad más elevada de 0,919 a 0,924 g/cc.

25 Los sistemas de reactor de autoclave y tubular difieren en la distribución del tiempo de residencia, que es más uniforme para los reactores tubulares y disperso para las zonas del reactor de autoclave. El tiempo de residencia uniforme conduce a una MWD más estrecha y una MWD muy amplia solo se puede lograr en reactores tubulares aplicando condiciones de polimerización extremadamente diferenciadas, por ejemplo, como se describe en el documento WO 2013/078018 y/o la aplicación de un agente de ramificación/reticulación, por ejemplo, como se describe en el documento USP 7,820,776. El uso de condiciones de proceso extremas y/o agentes de ramificación/reticulación puede conducir a un polietileno tubular de baja densidad de alta resistencia en estado fundido adecuado para aplicaciones de recubrimiento por extrusión; sin embargo, con contenido elevado de extraíbles. Los geles indeseables en el polímero pueden ser resultado del uso de agentes de ramificación o de reticulación. Debido a la diferencia en la capacidad de enfriamiento, el nivel de conversión oscila típicamente de menos de (<) 20% (autoclave) a más de (>) 30% (tubular). Esta gran diferencia en el nivel de conversión tiene un gran impacto en los costes de inversión y operación, así como en la producción de polímeros y el consumo de energía (para comprimir etileno) por unidad de polímero.

35 La publicación de EE.UU. No. 2008/0242809 describe un proceso para preparar un copolímero de etileno, donde la polimerización tiene lugar en un reactor tubular a una temperatura máxima entre 290 °C y 350 °C. El comonomero es un (met)acrilato funcional di o superior. El documento WO 2012/057975 describe polímeros que comprenden agentes de transferencia de cadena monoméricos (mCTA). El documento WO 2012/084787 describe reacciones tubulares simuladas en las que los comonomeros bi y/o superiores funcionales. El documento EP 2 681 250 B1 describe un proceso de preparación de un polímero de etileno usando un iniciador de radicales libres y al menos un agente de transferencia de cadena, en donde la concentración del CTA en la primera zona de reacción es inferior al 70% de la concentración del CTA en la zona de reacción con la mayor concentración de CTA. Otros polímeros y procesos se describen en los documentos WO 2007/110127; WO 2014/003837; WO 2013/078018; WO 2013/078224; WO 2013/178241; WO 2013/178242; WO 2013/149698; WO 2013/132011 y WO 2013/083285.

40 El documento WO-A-2014/081458 proporciona una composición que comprende un primer polímero a base de etileno, formado por un proceso de polimerización por radicales libres a presión elevada, y que comprende las siguientes propiedades: a) una relación Mw (abs) frente a I2: $Mw(\text{abs}) < A \times [(I_2)^B]$, donde $A = 5,00 \times 10^2$ (kg/mol) (dg/min), y $B = -0,40$; y b) una relación MS frente a I2: $MS \geq C \times [(I_2)^D]$, donde $C = 13,5$ cN/(dg/min)^D, y $D = -0,55$.

50 El documento WO-A-2014/190036 proporciona una composición que comprende lo siguiente: A) un primer polímero a base de etileno, formado por un proceso de polimerización por radicales libres a presión elevada, y que comprende las siguientes propiedades: a) una relación Mw (abs) frente a I2: $Mw(\text{abs}) < A \times [(I_2)^B]$, donde $A = 5,00 \times 10^2$ (kg/mol)/(dg/min)^B y $B = -0,40$; y b) una relación EM frente a I2: $EM \geq C \times [(I_2)^D]$, donde $C = 13,5$ cN/(dg/min)^D y $D = -0,55$, c) un índice de fusión (I2) de más de 0,9 a 2,5 g/10 min; y B) un segundo polímero a base de etileno; y en donde el segundo polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,1 a 4,0 g/10 min.

55 Para que un componente multifuncional y/o bifuncional impacte en la reología del polímero, es importante que (1) al

5 menos dos grupos funcionales de la molécula componente reaccionen y (2) se formen ramificaciones efectivas en el polímero. Un tipo de grupo funcional "C = C" (por ejemplo, vinilo) actuará como un comonomero, y se incorporará a una molécula de polímero. La funcionalidad de CTA comenzará la formación de una nueva molécula de polímero o iniciará, después de la incorporación del grupo monomérico, la formación de un LCB o una rama T. Cuando los grupos
 10 funcionales consisten en grupos monoméricos, se pueden formar ramificaciones H. Las ramificaciones H son intermoleculares (entre dos moléculas) o intramoleculares (dentro de una molécula), y se forman por reacción de dos o más grupos de tipo "C = C" del componente bi y/o multifuncional. Existe la necesidad de polietilenos hechos a una densidad de 0,9190 g/cc con MWD amplia, alto valor de G' y a niveles de contenido de extraíbles reducidos en un reactor tubular a niveles elevados de conversión de etileno. Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

Sumario de la invención

15 En una realización, la invención es un proceso para producir un polímero a base de etileno, comprendiendo el proceso poner en contacto en una configuración de reacción, que comprende una primera zona 1 de reacción tubular y una última zona i de reacción tubular, en la que i es mayor que o igual a (\geq) 3, en condiciones de polimerización a presión elevada, y en la que la primera zona 1 de reacción tiene una temperatura máxima de polimerización mayor que la temperatura máxima de la i-ésima zona de reacción, la diferencia en estas dos temperaturas máximas es ≥ 30 ° C, en donde uno o se añaden más polímeros como un agente de ramificación a al menos una zona de reacción; y el polímero a base de etileno comprende las siguientes propiedades:

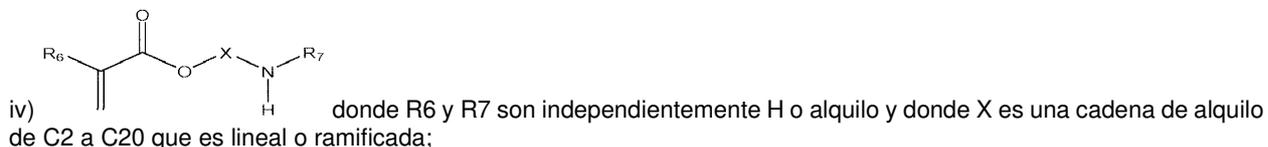
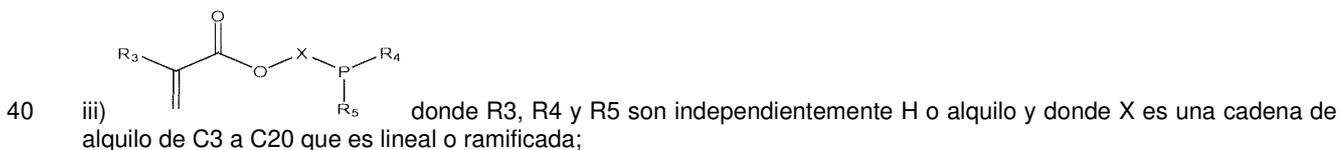
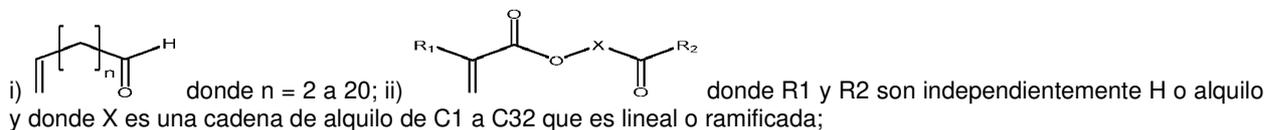
- (A) una densidad de 0,9190 g/cc a 0,9240 g/cc;
- 20 (B) un nivel de contenido de extraíbles con hexano que es menor o igual al menor de:
 - (1) $(A + (B \cdot \text{densidad (g/cc)}) + (C \cdot \log(\text{MI dg/min})))$ basado en el peso total del polímero a base de etileno; donde A = 250,5% en peso, B = -270% en peso/(g/cc), C = 0,25% en peso/[log(dg/min)], o
 - (2) 2,0 % en peso;
- 25 (C) un G' (en G' = 500 Pa, 170 °C) que cumple con la siguiente ecuación: $G' \geq D + E [\log (I2)]$, donde D = 150 Pa y E = -60 Pa/[log(dg/min)], y
- (D) un índice de fusión (I2) de 1,0 a 20 dg/min.

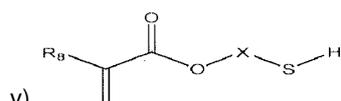
Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo para Ejs. Inv. 1 y 2. La figura 2 es un diagrama de flujo para Ejs. Inv. 3 y 4. La Figura 3 es un diagrama de flujo para Ej. Inv. 5. La Figura 4 es un diagrama de flujo para Ej. Inv.6)
 30 La Figura 5 es un diagrama de flujo para Ej. Comp. 15. La Figura 6 es un diagrama de flujo para Ejs. Comp. 6, 10 a 13 y 16. La figura 7 es un diagrama de flujo para Ejs. Comp. 7, 14 y 17 y Ejs. Inv. 7 y 8. La figura 8 es un diagrama de flujo para Ejs. Comp. 3 a 5, 8 y 9.

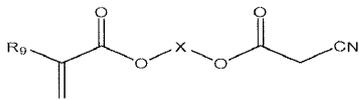
Descripción detallada

35 Los agentes de transferencia de cadena monoméricos son compuestos que contienen tanto un resto olefínico polimerizable por radicales libres como un resto capaz de transferir cadenas, conectados por alguna forma de grupo enlazante. Estas estructuras podrían contener múltiples olefinas o restos de transferencia de cadena en un único compuesto. Algunos compuestos pueden describirse mediante las fórmulas generales i) a vi):



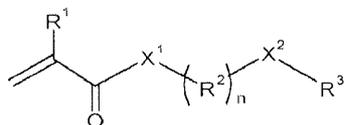


v) donde R8 es independientemente H o alquilo y donde X es una cadena de alquilo de C2 a C20 que es lineal o ramificada; y

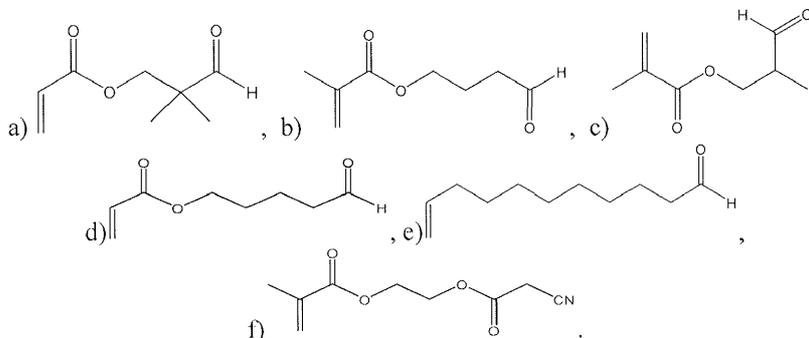


vi) donde R9 es independientemente H o alquilo y donde X es una cadena de alquilo de C2 a C20 que es lineal o ramificada.

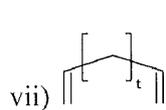
5 El resto olefínico es típicamente más reactivo que el etileno en la polimerización por radicales libres y se elige preferiblemente de metacrilatos, acrilatos o éteres de alilo. El resto de transferencia de cadena se define preferiblemente como un grupo con un valor de Cs > 0,01 (Tabla 1) y es preferiblemente un aldehído, cetona, mercaptano, fosfina, amina o cianoacetato. Los grupos funcionales del comonómero bi- o multifuncional generalmente están separados por un grupo espaciador, por ejemplo, compuesto de unidades -CH2- -Si (CH3) 2- -CH2-O- y/o -Si (CH3) 2-O- y comprenden una cadena de 1 a 32, preferiblemente de 1 a 22 y lo más preferiblemente de 1 a 12 átomos. Los comonómeros bi- o multifuncionales (mCTA) comprenden un grupo insaturado, que puede incorporarse a la cadena de polímero en crecimiento, y otro grupo funcional, que puede actuar como agente de transferencia de cadena en la polimerización de etileno radical. Ejemplos, ver fórmula (I):



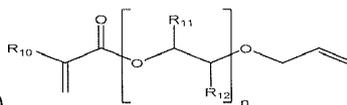
15 (Fórmula I) donde los sustituyentes e índices tienen el siguiente significado: R¹ es metilo o hidrógeno, X¹ es -O- o -NH-, preferiblemente -O-, R² puede ser idéntico o diferente y es -CH2-, -Si (CH3) 2- -CH2-O- o -Si (CH3) 2-O-, y preferiblemente todos los R² son -CH2-; n es de 1 a 32, adicionalmente de 1 a 22 y adicionalmente de 1 a 12; X² es -C(O)-, -CHOH- o -CHSH-, preferiblemente -C(O)-, R³ es alquilo (por ejemplo, metilo) o hidrógeno y especialmente hidrógeno; o la unidad -X²-R³ significa -CH=CH₂. Algunas estructuras específicas a) a f) son las siguientes:



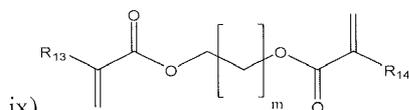
20 Los polienos son compuestos que contienen múltiples (≥2) restos olefínicos polimerizables por radicales libres conectados por alguna forma de grupo enlazante inerte. Estos compuestos pueden ser simétricos (todas las olefinas polimerizables están en los extremos de los mismos (cada enlace C = C terminal)) 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. Los ejemplos se muestran en las fórmulas vii) a xiv):



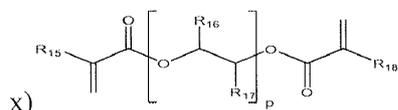
vii) donde t = 2 a 20; viii)



donde R10, R11 y R12 son

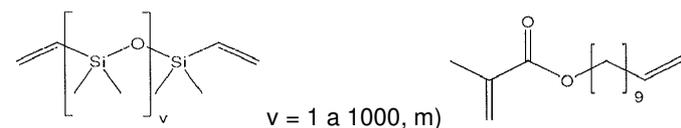
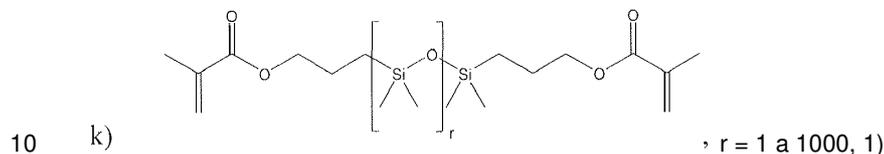
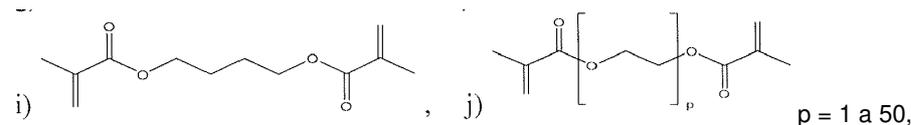
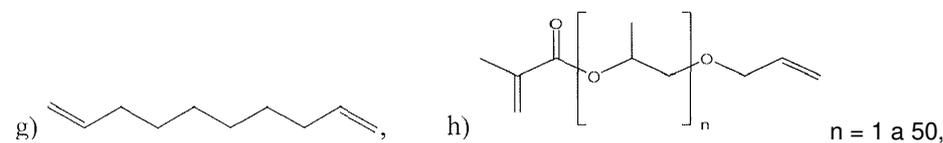
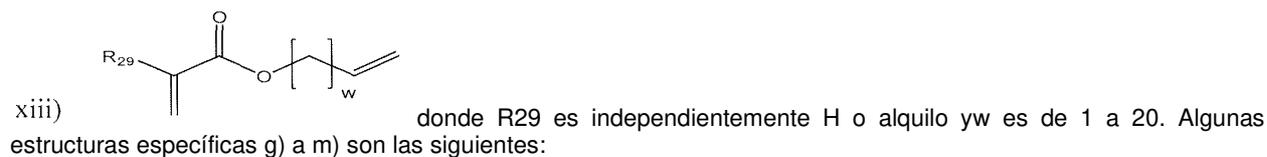
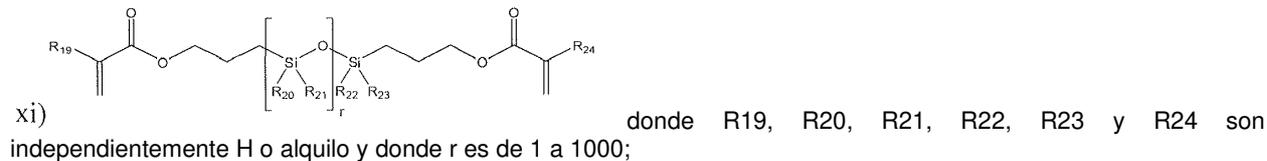


ix) donde R13 y R14 son independientemente H o alquilo y donde m es de 1 a 50;



x) donde R15, R16, R17 y R18 son independientemente H o alquilo y donde p es

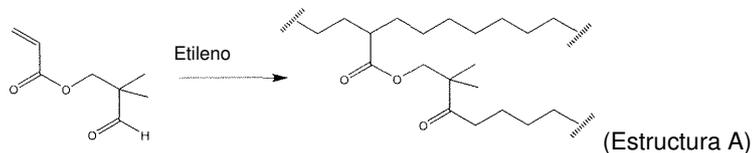
de 1 a 50;



15 Típicamente, un agente de transferencia de cadena se usa en la polimerización a presión elevada para regular el peso molecular, mediante la donación de un radical de hidrógeno, mediante el cual se termina un radical activo en una cadena de polímero en crecimiento y se forma un nuevo radical activo en la molécula de agente de transferencia de cadena restante, que se puede construir en unidades monoméricas. Para un mCTA, la funcionalidad deseada del grupo del agente de transferencia de cadena es iniciar la formación de una ramificación T o de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) en una molécula de polímero existente. Por lo tanto, es importante que el grupo monomérico tenga una alta reactividad para asegurar que preferiblemente > 90% del mCTA se incorpore en la estructura del polímero. Una vez que el mCTA se incorpora en la estructura del polímero, una reacción adicional por parte de la funcionalidad CTA conducirá a la formación de una ramificación T. El mCTA libre o no incorporado aún puede actuar como un CTA clásico y comenzar nuevas moléculas. Es importante que los parámetros de reactividad r1 y r2, que describen la reactividad del grupo monomérico, sean respectivamente ≤ 0,25 y ≥ 4,00.

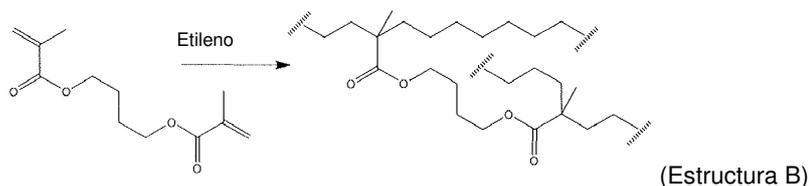
20 Las siguientes figuras muestran ejemplos de formación de ramificaciones T y ramificaciones H en el polímero mediante la aplicación de un mCTA y un polieno, respectivamente. En una realización, el polímero a base de etileno comprende al menos una estructura de producto (A y/o B):

Formación de ramificación T mediante la aplicación de un CTA monomérico:



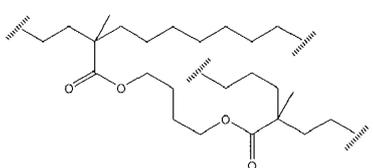
o

Formación de ramificación H a través de la aplicación de un polieno:



5 En las estructuras anteriores, la notación "//////" representa una rotura en el centro de un enlace carbono-carbono covalente en la cadena principal hidrocarbonada del polímero a base de etileno.

10 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 enlazados derivados de un polieno. En una realización adicional, el LDPE modificado comprende <2,0% en peso, adicionalmente <1,0% en peso, de otro(s) comonomero(s), basado(s) en el peso del LDPE modificado. En una realización, el polímero a base de etileno comprende al menos una estructura como se indica a continuación:



15 En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, $\geq 0,1$, o $\geq 0,2$, o $\geq 0,3$, o $\geq 0,4$ moles de "ramificaciones T derivadas del uso de un mCTA" por 1000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o por 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero. En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, $\leq 3,0$ moles, o $\leq 2,0$ moles, o $\leq 1,5$ moles, o $\leq 1,0$ moles de "ramificaciones T, derivadas del uso de un mCTA" por 1000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o por 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero. En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, $\geq 0,010$, o $\geq 0,015$, o $\geq 0,020$, o $\geq 0,030$, o $\geq 0,040$, o $\geq 0,050$ moles de "ramificaciones H globales", derivadas del uso de polienos, por 1000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o por 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero. En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, $\leq 3,0$ moles, o $\leq 2,0$ moles, o $\leq 1,5$ moles, o $\leq 1,2$ moles de "ramificaciones H globales" por 1000 moles de átomos de carbono incorporados, o por 500 moles de unidades de etileno incorporadas al polímero. En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma reaccionada, $> 0,1$, o $> 0,2$, o $> 0,3$ moles de ramificaciones T, derivadas del uso de un mCTA, por 1000 moles de átomos de carbono incorporados, o por 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero.

25 El polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I_2) de 1,0 a 20 g/10 minutos (min), o de 1,5 a 15 g/10 min, o de 2 a 12 g/10 min. El polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,9190 a 0,9240 g/cc, o de 0,9195 a 0,9235, o de 0,9200 a 0,9230, g/cc.

30 El polímero a base de etileno tiene un nivel de extraíbles con hexano que es menor que o igual a, el menor de: (1) $(A + (B \cdot \text{densidad (g/cc)}) + (C \cdot \log(\text{MI dg/min})))$ basado en el peso total del polímero a base de etileno; A = 250,0, o 250,5, o 250,4, o 250,3% en peso; B = -270% en peso/(g/cc), C = 0,25% en peso/[log(dg/min)], o (2) 2,0% en peso. El polímero a base de etileno tiene un G' (a G' = 500 Pa, 170 °C) que cumple con la siguiente ecuación: $G' \geq C + D [\log(I_2)]$, donde C = 150 Pa, o 155Pa, o 160 Pa y D = -60 Pa/[log(dg/min)].

35 Se puede proporcionar una composición que comprende el polímero a base de etileno como se describe en el presente documento. En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/ α -olefina. En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno que difiere del polímero a base de etileno inventivo en una o más propiedades, por ejemplo, densidad, índice de fusión (I_2), peso molecular promedio en peso (M_w (conv)), peso molecular promedio en número (M_n (conv)) y/o $M_w(\text{conv})/M_n$ (conv).

40 Se puede proporcionar un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición descrita en la presente memoria. En una realización, el artículo es una película o un 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 cable o alambre. 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 los mismos. 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 envasado. En otra realización, la lámina recubierta se usa en una aplicación de envasado de alimentos, y adicionalmente la lámina recubierta se utiliza en una aplicación de envasado de alimentos para cocinar. El polímero a base de etileno descrito

en la presente memoria puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria. La composición descrita en la presente memoria puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria. El artículo descrito en la presente memoria puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

5 Se conocen dos tipos diferentes de reactores de polimerización iniciados por radicales libres a presión elevada. 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 alimentaciones de iniciador y/o 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 proceso de esta invención usa
10 una configuración de reactor en la que el(los) reactor(es) es(son) solo reactor(es) tubular(es), es decir, la configuración del reactor no incluye ningún reactor de autoclave. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos cuatro zonas de reacción, y estas zonas pueden ubicarse en un reactor tubular o extenderse sobre dos o más reactores tubulares. Típicamente, cada reactor tubular comprende múltiples zonas de reacción.

A menudo se usa un sistema de CTA para controlar el peso molecular. Un sistema de CTA comprende uno o más
15 CTA. Los CTA típicamente comprenden al menos uno de los siguientes grupos: alcano, aldehído, cetona, alcohol, éter, éster, mercaptano o fosfina, y adicionalmente un alcano, una cetona, un aldehído, un alcohol o un éter. Los CTA incluyen, pero no se limitan a, isobutano, n-butano, metil etil cetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR™ -C, -E y -H (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol; y adicionalmente propionaldehído, butano e isobutano. El CTA preferiblemente no es propileno u otro alqueno. En una realización, la cantidad de CTA utilizada es
20 de 0,01 a 10 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla de reacción total. En una realización, el valor de Cs global de los sistemas de CTA aplicados es $\leq 0,020$ (por ejemplo, propileno, acetona), o $\leq 0,010$ (es decir, ciclohexano), o $\leq 0,008$ (por ejemplo, isobutano, etanol), o $\leq 0,006$ (por ejemplo, n-butano, acetato de etilo), como se mide mediante Mortimer et al., a 130 °C y 1360 atmósferas (137.8 Mpa).

En una realización, la relación $Z1/Zi$, en la que $i \geq 3$ e i es la última zona de reacción, es $\leq 1,3$, o $\leq 1,2$, o $\leq 1,1$. En una
25 realización, la relación $Z1/Zi$, en la que $i \geq 3$ e i es la última zona de reacción, es $\geq 0,1$, o $\geq 0,2$, o menor que o igual a 0,3. En una realización, $Z1/Zi$ es $\leq (0,8-0,2 \cdot \log(Cs))$, en donde Cs está en el intervalo de 0,0001 y 10. En una realización, $Z1/Zi$ es $\leq (0,75-0,2 \cdot \log(Cs))$, en donde Cs está en el intervalo de 0,0001 y 10. En una realización, $Z1/Zi$ es $\leq (0,7-0,2 \cdot \log(Cs))$, en donde Cs está en el intervalo de 0,0001 y 10. En una realización, el sistema CTA no comprende un mCTA.

30 En una realización, el proceso incluye un circuito de reciclaje de presión elevada 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 de reactor es del 20% al 40%. En una realización, la polimerización puede tener lugar en un reactor tubular como se describe en el documento WO2013/059042, que describe un reactor multizona y ubicaciones alternativas de alimentación de etileno para controlar la relación de etileno a CTA y, por lo tanto, las
35 propiedades del polímero. El etileno se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de etileno a CTA. De manera similar, la adición de puntos de adición de CTA puede seleccionarse cuidadosamente para controlar las propiedades del polímero como se describe en el documento WO2013/078018. El CTA puede añadirse simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de CTA a etileno. En una realización, el agente de transferencia de cadena se añade a la primera o segunda o primera y segunda zonas de
40 reacción. Del mismo modo, mediante el uso de polieno adicional (agente de ramificación), se pueden controlar los puntos de adición y la cantidad de polieno (agente de ramificación), como se describe en esta solicitud, para controlar la formación de gel mientras se maximiza la propiedad deseada de G' y rendimiento aumentados en aplicaciones específicas. En una realización, se puede añadir polieno simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de polieno a etileno (por ejemplo, una relación molar).

45 En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular. En una realización, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con múltiples o al menos dos zonas de reacción. En una realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción, la zona 1 de reacción y la zona i de reacción ($i \geq 3$) y en donde la zona
50 i de reacción está aguas abajo de la zona 1 de reacción. En una realización, i es 3-5, o de 3-4. En una realización, $i = 3$. En una realización, el número total de zonas de reacción = i . En otra forma de realización, i es de 3 a 20, adicionalmente de 3 a 10 y adicionalmente de 3 a 6. En otra forma de realización, i es de 3 a 20, adicionalmente de 3 a 10 y adicionalmente de 3 a 6.

En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un agente de transferencia de cadena, se añade
55 más polieno, en masa, a la zona i de reacción en comparación con la cantidad de polieno, en masa, añadida a la zona 1 de reacción. Como se ha usado anteriormente, la cantidad de polieno se determina en base al polieno añadido a una zona de reacción en una alimentación (es decir, no polieno transferido) al reactor. En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un agente de transferencia de cadena, se añade más polieno, en masa, a la zona 1 de reacción en comparación con la cantidad de polieno, en masa, añadida a la zona i de reacción. Como se ha usado anteriormente, la cantidad de polieno se determina en base al polieno añadido a una zona de reacción en una alimentación al reactor. En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un agente de
60 transferencia de cadena, se añade una mayor concentración de polieno a la zona i de reacción en comparación con

la concentración de polieno añadida a la zona 1 de reacción. En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un agente de transferencia de cadena, se añade una mayor concentración de polieno a la zona 1 de reacción en comparación con la concentración de polieno añadida a la zona i de reacción. En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un agente de transferencia de cadena, se añade polieno tanto a la zona 1 de reacción como a la zona i de reacción.

En una realización, <20% en peso, o 5% en peso, o 1% en peso o nada de la cantidad total de agente de ramificación se alimenta a la zona 1 de reacción. En una realización, <5% en peso, o 1% en peso, o 0,5% en peso o nada de la cantidad total de polieno se alimenta a la zona 1 de reacción. En una realización, <20% en peso, o 1% en peso, o 0,5% en peso o nada de la cantidad total de CTA fabricado se alimenta a la zona 1 de reacción. En una realización mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena, se añade más mCTA, en masa, a la zona 1 de reacción en comparación con la cantidad de mCTA, en masa, añadida a la zona i de reacción. Como se ha usado anteriormente, la cantidad de polieno se determina en base al polieno alimentado a una zona de reacción. En una realización, mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena, no se añade mCTA, en masa, a la última zona de reacción. En una realización, mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena, no se añade mCTA, en masa, a las dos últimas zonas de reacción. En una realización, mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena, todo el mCTA, en masa, se añade a las dos primeras zonas de reacción. En una realización, mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena, todo el mCTA, en masa, se añade a la primera zona de reacción. En una realización mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena, todo el mCTA, en masa, se añade a la segunda y tercera zonas de reacción. En una realización mediante el uso de un CTA monomérico en combinación con un agente de transferencia de cadena y polieno, se añade más mCTA, en masa, a la zona 1 de reacción, en comparación con la cantidad de mCTA, en masa, añadida a la zona i de reacción. En una realización mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena y polieno, no se añade mCTA, en masa, a las últimas zonas de reacción. En una realización mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena y polieno, no se añade mCTA, en masa, a las dos últimas zonas de reacción. En una realización mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena y polieno, todo el mCTA, en masa, se añade a las dos primeras zonas de reacción. En una realización mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena y polieno, todo el mCTA, en masa, se añade a la primera zona de reacción. En una realización mediante el uso de un mCTA en combinación con un agente de transferencia de cadena y polieno, todo el mCTA, en masa, se añade a las zonas de reacción segunda y tercera.

En una realización, antes de alimentarse a una zona de reacción, el(los) agente(s) de ramificación se alimenta(n) a través de una etapa de compresión de un compresor secundario. La elección del punto de alimentación en la reacción y/o zona de reacción depende de varios factores, que incluyen, entre otros, la solubilidad de los agentes de ramificación en etileno y/o disolvente a presión, la condensación del(de los) agente(s) de ramificación en etileno a presión, y/o el ensuciamiento del precalentador por polimerización prematura de la(s) ramificación(ramificaciones).

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 <0,03 por ciento en moles, basado en los moles totales de etileno alimentado al reactor. En una realización, la relación molar de CTA frente al polieno en la alimentación total de etileno al reactor es preferiblemente ≥ 1 , o ≥ 2 o ≥ 4 . En una realización, la relación molar de CTA frente al polieno en la alimentación total de etileno al reactor es ≥ 2 , o ≥ 4 o ≥ 6 .

En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es al menos 10% en peso 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% en peso del etileno total alimentado a la polimerización.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferiblemente un comonómero. Los comonómeros incluyen α -olefinas, acrilatos, metacrilatos y anhídridos, cada uno de los cuales tiene típicamente ≤ 20 átomos de carbono. En una realización, el polímero a base de etileno comprende > 90% en peso, adicionalmente > 92% en peso, adicionalmente > 93% en peso, adicionalmente > 95% en peso, adicionalmente > 98% en peso, adicionalmente > 99% en peso 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, el(los) agente(s) de ramificación se añade(n) antes de, o simultáneamente con, la adición de iniciador de radicales libres en la entrada de la zona de reacción. Preferiblemente, el(los) BA(s) se añade(n) antes de la adición del iniciador para permitir una buena dispersión del (de los) BA(s).

Un iniciador de radicales libres, como se usa en la presente memoria, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Los iniciadores de radicales libres ilustrativos incluyen peróxidos orgánicos, que incluyen peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiesteres y peroxicetales. Los iniciadores preferidos son pivalato de t-butil peroxi, di-t-butil peróxido, acetato de t-butil peroxi y peroxi-2-hexan-oato de t-butilo o mezclas de los mismos. 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 añade 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

de polimerización máxima de 320 °C a 350 °C. En una realización, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo. Los ejemplos incluyen TRIGONOX™ 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaan) y TRIGONOX™ 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles de Akzo Nobel y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) de United Initiators. Ver también los documentos WO 02/14379 y WO 01/68723.

En una realización, para el proceso de polimerización descrito en la presente memoria, la temperatura máxima (o pico) (temp. máx.) 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 se alimenta con polieno, es de 260 °C a 330 °C, o de 270 °C a 320 °C, o de 280 °C a 310 °C.

En una realización, la temp. máx. en la primera zona de reacción es mayor que (>) la temp. máx. en cada zona de reacción posterior o consecutiva. En una realización, la temp. máx. en la primera zona de reacción es ≥ 300 °C, o ≥ 310 °C, o ≥ 320 °C. En una realización, la temp. máx. en la primera zona de reacción es al menos 10 °C, o 20 °C, o 30 °C mayor que la temp. máx. de cada zona de reacción consecutiva. En una realización, la temperatura de la primera zona de reacción es ≥ 320 °C, o ≥ 330 °C, o ≥ 340 °C. En una realización, la temperatura de la última zona de reacción es ≤ 290 °C, o ≤ 280 °C, o ≤ 270 °C. En una realización, la diferencia de temperatura de polimerización entre la primera y la última zona de reacción es ≥ 30 °C, o ≥ 40 °C, o ≥ 50 °C. En una realización, la diferencia en la temperatura de polimerización entre cualesquiera dos zonas de reacción sucesivas, por ejemplo, la diferencia entre la primera y segunda zonas de reacción, o la segunda y tercera zonas de reacción, etc., a lo largo de la configuración de la reacción es ≥ 10 °C, o ≥ 20 °C, o ≥ 30 °C. En una realización, la diferencia de temperatura de polimerización entre cada zona de reacción sucesiva, por ejemplo, la diferencia entre la primera y segunda zonas de reacción, y la segunda y tercera zonas de reacción, etc., a lo largo de la configuración de la reacción es ≥ 10 °C, o ≥ 20 °C, o ≥ 30 °C. En una realización, la relación de la temperatura de polimerización de la primera zona de reacción (por ejemplo, 320 °C) a la última, o $n^{\text{ésima}}$, la zona de reacción (p. ej., 290 °C) es $\geq 1,1$, o $\geq 1,2$, o $\geq 1,3$. En una realización, la temp. máx. de la última zona de reacción es menor que (<) la temp. máx. de cada zona de reacción previa.

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 en el espacio superior" comprende <5,0 por ciento en volumen de oxígeno. Un proceso para formar un polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describen en el presente documento. La composición descrita en el presente documento puede comprender uno o más aditivos, tales como estabilizantes (p. ej., antioxidantes), plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, cargas, agentes deslizantes, retardantes de llama, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede, por ejemplo, comprender menos del 10% en peso del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso de la composición. La composición descrita en el presente documento puede comprender además al menos otro polímero, además de un polímero inventivo a base de etileno.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, y todos los métodos de ensayo son actuales a la fecha de presentación de esta solicitud. 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. Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usan, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede o no ser miscible (no separada por fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no estar separada en fases.

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 trazas de impurezas en y/o dentro del polímero. El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero y, opcionalmente, al menos un comonómero. El término "interpolímero basado en etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y al menos un comonómero. El término "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 comonómero como los únicos tipos de monómero.

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. El término "CTA monomérico", 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 actividad de transferencia de cadena elevada (el valor de Cs medido por Mortimer a 130 °C y 1360 atmósferas (137,8 MPa) es igual o mayor que 0,10. Por ejemplo, tales CTA monoméricos excluyen los hidrocarburos insaturados de C3-C20).

5 Los términos "modificador de la reología" o "agente modificador de la reología", como se usan en el presente documento, se refieren a los polienos y/o mCTA, como se describe en el presente documento, que pueden cambiar la reología del polímero, por ejemplo, aumentar el G' y la resistencia en estado fundido, cuando se incorpora al polímero. Los términos "agente de ramificación", abreviado como "BA", como se usa en el presente documento, se refiere a componentes capaces de formar ramificaciones H o T en el polímero, mediante los cuales se modifica la reología del polímero, por ejemplo, se aumenta G'. Los agentes de ramificación típicos incluyen polienos simétricos, polienos asimétricos y mCTA.

10 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 de 1 a 20 átomos de carbono.

15 El término "proceso de polimerización a presión elevada", como se usa en el presente documento, se refiere a un proceso de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una presión elevada de al menos 1000 bar (100 MPa).

20 Los términos "alimentación" o "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 agente(s) de ramificación o etileno, comprender agente(s) de ramificación o etileno, o comprender agente(s) de ramificación y etileno. Los términos "corriente lateral" o "corriente de alimentación lateral", como se usan en el presente documento, se refieren a la corriente de alimentación rica en etileno a zonas de reacción secuenciales.

25 El término "de reposición", cuando se usa en el presente documento en referencia a un componente (es decir, "etileno de reposición", "CTA de reposición", "mCTA de reposición", "polieno de reposición", etc.), se refiere a la corriente de alimentación del reactivo necesaria para compensar el componente convertido y/o perdido en el proceso de polimerización.

30 El término "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 una alimentación de etileno y/o radicales libres o componentes que se disocian y/o generan radicales libres. El término "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. Los términos "zona de reacción posterior" o "zona de reacción secuencial", como se usa en el presente documento, se refieren a una zona de reactor que recibe etileno y polímero de una zona de reactor anterior, y donde se añaden radicales o componentes que se disocian y/o generan radicales. en la entrada de la zona del reactor posterior (o secuencial). La zona de reacción posterior 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; 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 (n-1), donde n es el número total de zonas de reacción.

35 40 45 Los términos "constante de transferencia de cadena" y "coeficiente de transferencia de cadena (valor Cs)" como se usan en este documento, se refieren a la relación entre la "velocidad de transferencia de cadena" a la "velocidad de propagación de etileno". Véanse las referencias de Mortimer proporcionadas en la sección Experimental. Los términos "actividad de transferencia de cadena" se refieren a la suma de la concentración molar de cada componente de CTA aplicado multiplicado por su constante de transferencia de cadena (Cs). La constante de transferencia de cadena (Cs) es la relación de velocidades de reacción K_s/K_p , a una presión de referencia (1360 atm, 137,8 MPa) y una temperatura de referencia (130 °C).

50 El término "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, pero no se limitan a, uno o más reactores, un compresor secundario, un compresor primario y un compresor de refuerzo.

55 El compresor de refuerzo (Refuerzo) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el reciclaje de baja presión proveniente del LPS (Separador de baja presión), y b) opcionalmente, las fugas del empaquetado del compresor recicladas, cada una al nivel de presión requerido en el lado de la entrada del compresor primario. Un Refuerzo puede consistir en bastidores de compresores simples o múltiples, y puede combinarse potencialmente con bastidor(es) de compresor(es) primario(s). El compresor primario (primario) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno

entrante, y/o b) el reciclado a baja presión proveniente del reforzador, y/o c) las fugas del empaquetado del compresor recicladas, cada una al nivel de presión requerido para alimentar el lado de entrada del hipercompresor. El Primario puede consistir en bastidores de compresores simples o múltiples, y puede combinarse potencialmente con bastidor(es) de compresor(es) Refuerzo. El hipercompresor (Hiper), o compresor secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno proveniente del HPR (por sus siglas en inglés, High Pressure Recycle), y/o b) el Primario, cada uno al nivel de presión requerido para alimentar el reactor en su punto de ajuste de presión de entrada. El Hiper comprende un compresor alternativo de émbolo y puede consistir en uno o varios bastidores de compresor. Para estos dispositivos, cada compresión se puede combinar con enfriamiento intermedio.

Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de si el mismo se describe específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. En contraste, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación subsiguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente delineado o listado.

Métodos de ensayo

Densidad - Las muestras para la medición de densidad se preparan de acuerdo con la norma ASTM D 1928. Las muestras se comprimen a 190 °C y 30.000 psi (206,8 MPa) durante 3 minutos (min), y luego a (21 °C) y 207 MPa durante un minuto. Las mediciones se realizan dentro de 1 hora de la compresión de la muestra utilizando la norma ASTM D792, Método B.

Índice de fusión - El índice de fusión, o I₂, se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190 °C/2, 16 kg, y se informa en gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min).

Método estándar para extraíbles con hexano - Los pélets de polímero (del proceso de peletización de polimerización, sin modificación adicional; aproximadamente 2,2 gramos por prensa) se comprimen en una prensa Carver con un espesor de 3,0-4,0 mils. Los pélets se comprimen a 190 °C durante 3 minutos a 40.000 lb_f. Se usan guantes sin residuos (PIP* CleanTeam* CottonLisle Inspection Gloves, número de pieza: 97-501) para evitar la contaminación de las películas con aceites residuales de las manos del operador. Las películas se cortan en cuadrados de 1 pulgada por 1 pulgada (2,54 cm x 2,54 cm) y se pesan (2,5 ± 0,05 g). Las películas se extraen durante dos horas en un recipiente de hexano que contiene aproximadamente 1000 ml de hexano, a 49,5 ± 0,5 °C, en un baño de agua calentada. El hexano utilizado es una mezcla isomérica de "hexanos" (por ejemplo, Hexanes (Optima), Fisher Chemical, fase móvil de alta pureza para HPLC y/o disolvente de extracción para aplicaciones de GC). Después de dos horas, se retiran las películas, se enjuagan en hexano limpio y se secan en un horno de vacío (80 ± 5 °C) a vacío total (horno de vacío ISOTEMP™, modelo 281A, a aproximadamente 30 pulgadas Hg (762 mm Hg)) durante 2 horas. Las películas se colocan en desecadores y se dejan enfriar a temperatura ambiente durante un mínimo de una hora. Las películas se vuelven a pesar y se calcula la cantidad de pérdida de masa debida a la extracción en hexano. Este método se basa en 21 CRF 177.1520 (d) (3) (ii), con una desviación del protocolo de la FDA: el uso de hexanos en lugar de n-hexano.

G' Reológica - La muestra se prepara a partir de una placa de moldeo por compresión. Se coloca un trozo de papel de aluminio en una placa posterior y se coloca una plantilla o molde en la parte superior de la placa posterior. Se colocan aprox. 12 gramos 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 posterior sobre la parte superior de la lámina de aluminio. El conjunto completo se coloca en una prensa de moldeo por compresión, se hace funcionar 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 rápido de 1,5 min a temperatura ambiente a 150 bar. Se saca un disco de 25 milímetros (mm) de la placa moldeada por compresión. El espesor del disco es de aproximadamente 2,0 mm. La medición de la reología para determinar G' se realiza en un ambiente de N₂ 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 hueco de las placas paralelas de 25 mm se reduce lentamente a 1,65 mm. Se permite que la muestra permanezca exactamente 5 minutos en estas condiciones. Luego se abre el horno, se recorta cuidadosamente el exceso de muestra alrededor del borde de las placas y se cierra el horno. Se mide el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') con una cizalla oscilatoria de pequeña amplitud de acuerdo con un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando se puede obtener un valor de G'' inferior a 500 Pa a 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencia, se utiliza 1 punto (espaciados logarítmicamente) por década de frecuencia. Los datos se representan (G' (eje Y) frente a G'' (eje X)) en una escala log-log. La escala del eje Y cubre el intervalo de 10 a 1000 Pascales (Pa), mientras que la escala del eje X cubre el intervalo de 100 a 1000 Pa. Se usa el software Orchestrator 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 $Y = C_1 + C_2 \ln(x)$. Usando el software Orchestrator, G' en G'' igual a 500 Pa, se determina por interpolación. Se informa de G' en G'' = 500 Pa.

Experimental

5 *Cálculos para Z1, Z2 y Zi:* La "concentración molar de la zona del reactor de un CTA j en una zona i del reactor ([CTA]i)" 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 en las zonas del reactor 1 a i". Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación (Ec. A)

$$[CTA]_i = \frac{\sum_{k=1}^i n_{CTA,jk}}{\sum_{k=1}^i n_{ethk}} \quad (\text{Ec. A})$$

10 En la Ec. A, $j \geq 1$, $n_{CTA,j}$ es la "cantidad de moles de la jésima CTA inyectada en la i-ésima zona del reactor", y n_{eth} , es la "cantidad de moles de etileno inyectados en la i-ésima zona del reactor". La "actividad de transferencia de un (sistema) CTA en una zona del reactor i" se define como la "suma de la concentración molar de cada CTA en la zona del reactor" multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena (Cs). La constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) es la relación de velocidades de reacción K_s/K_p , a una presión de referencia (1360 atm, 137,8 MPa) y una temperatura de referencia (130 °C). Esta relación se muestra a continuación en la Ec. B, donde

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j,i} \cdot C_{s,j}$$

n_{comp} es el número total de CTA en la zona i del reactor, (Ec. B). Por lo tanto, la relación Z_1/Z_i se muestra a continuación en la Ec. C:

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j,1} \cdot C_{s,j}}{\sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j,i} \cdot C_{s,j}}$$

15 (Ec. C). Algunas constantes de transferencia de cadena (Cs) se muestran a continuación en la Tabla 1. Los valores (Cs) fueron derivados por Mortimer.

Tabla 1 (130 °C y 1360 atm)

	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	Acetona	0,0168	1,15	1,10
n-butano	0,005	1,26	1,21	1-buteno	0,047	1,07	1,02
Isobutano	0,0072	1,23	1,18	MEK	0,06	1,04	0,99
Etanol	0,0075	1,22	1,17	PA	0,33	0,90	0,85
Ciclohexano	0,0095	1,20	1,15	n-butanotiol	5,8	0,65	0,60

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 Z_1/Z_i . El valor de Cs es para un sistema de CTA que contiene solo la CTA anotada. Ref. No. 2. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; vol 4, p 881-900 (1966) Ref. No. 3. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Parte IV. Additional study at 1360 atm y 130 °C; vol 8, p1513-1523 (1970) Ref. No. 4. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Parte VII Very reactive and depleteable transfer agents; vol 10, p163-168 (1972) Ver también P. Ehrlich, G.A. Mortimer, Fundamentos de la polimerización por radicales libres de etileno, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Parte V. The effect of temperature; vol 8, p1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Parte V. The effect of pressure, vol 8, p1543-1548 (1970).

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

20 E, respectivamente. $Z_i = [CTA]_i \cdot C_s$ (Ec. D), $\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_i \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_i}$ (Ec. E). Para un sistema CTA múltiple, se puede calcular un valor C promediado con la siguiente ecuación:

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

Ejemplo de cálculo: Concentración de propileno = 3400 mol-ppm; Valor Cs de propileno = 0,0122; conc. PA = 1650 mol-ppm; valor de Cs de PA = 0,33; Cs(promedio) = [(3400 mol-ppm * 0,0122+0,0122)+ (1650 mol-ppm * 0,33 * 0,33)]/(3400 mol-ppm * 0,0122 + 1650 mol-ppm * 0,33) = 0,31.

5 Simulaciones de polimerización

Goto et al. describen un modelo de simulación de polimerización con esquema de reacción y cinética aplicados, véanse las referencias a continuación. Otros marcos de modelado de reactores y productos están disponibles a través de Aspen Plus de Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, EE.UU.; y PREDICT del 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 y los resultados del proceso simulados, como se informa en las Tablas 6-9, no cambian con la adición de más células. 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 Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981 (Título: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally). Los datos cinéticos utilizados por Goto et al. se derivaron de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a presión elevada realizados a temperatura, presión y concentraciones de polímero variables, como se describe a continuación: K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain Branch formation in free-radical polymerization of ethylene; J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), págs. 1067-1080 (1979). Las siguientes etapas elementales de reacción son descritas por Goto et al., i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) formación de retromordida o ramificación de cadena corta (SCB), iv) transferencia a formación de polímero o ramificación de cadena larga (LCB), v) eliminación beta de radicales secundarios que conducen a la formación de vinilo y vi) eliminación beta de radicales terciarios que conducen a la formación de vinilideno. Véase la Tabla 2 para los datos cinéticos de las reacciones principales, donde k_0 es el factor preexponencial 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 la retromordida, 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 a presión elevada, en función de las condiciones de presión y temperatura.

Tabla 2: Constantes cinéticas para reacciones principales

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

Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se dan en la Tabla 3. Las constantes cinéticas se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas en el valor Cs (ks/kp), según lo determinado por Mortimer y la cinética de propagación de etileno dada por Goto et al. (ver Tabla 1). Los datos cinéticos para el mCTA seleccionado se dan en la Tabla 3. La cinética de "Transferencia de cadena al modificador" describe la funcionalidad de CTA, mientras que la funcionalidad monomérica se describe mediante las "Relaciones de reactividad". Los polienos se han descrito y modelado mediante la asignación de las relaciones de reactividad de cinética r_1 y r_2 (ver Tablas 2 y 3). Las relaciones de reactividad de cinética r_1 y 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 ramificación T y/o H (intermolecular e intramolecular), después de la incorporación de un grupo funcional, se ha asumido que la reactividad del otro grupo funcional no se ve afectada. En realidad, la reactividad del segundo grupo funcional disminuirá después de la incorporación del agente de ramificación a través de su grupo funcional primario en una molécula de polímero. Sin embargo, esta suposición no afectará la segunda parte del estudio en las Tablas 6 y 7 (ver IE1 a IE8). La primera parte del estudio (CE12 a CE16), que comprende resultados reales de polimerización y simulaciones de estos, se centra en la incorporación del modificador de reología en el polímero, y la conversión a

ramificaciones H, para aumentar la resistencia en estado fundido y valores G'.

Tabla 3: Constantes cinéticas para CTA y mCTA (componente bifuncional) seleccionados

Componente	Transferencia de cadena al modificador			Relaciones de reactividad	
	kao (m3/hr/kgmol)	Ea (cal/mol)	ΔV (cc/mol)	r ₁ (k ₁₁ / k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ / k ₂₁)
Propileno (CTA)	2,20E + 11	13220	-16,7	3,10	0,77
Propionaldehído (CTA)	1,07E + 11	9720	-8,4	0,00	0,00
Acetona	3,25E + 11	13320	-18,6	0,00	0,00
isobutano (CTA)	3,51E + 11	14020	-16,7	0,00	0,00
CTA monomérico	1,88E + 11 *	10520*	-19,7*	0,08**	12,5**

Nota *: Parámetros cinéticos para describir la reactividad del grupo CTA del mCTA. Nota **: Parámetros cinéticos para describir la reactividad del grupo monomérico del mCTA.

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

		r _{1B} / r _{1A}	Relaciones de reactividad	
			r ₁ (k ₁₁ / k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ / k ₂₁)
BDMA	Enlace A	1	0,08	12,50
	Enlace B		0,08	12,50
PPG-AEMA	Enlace A	1	0,08	12,50
	Enlace B		0,4	2,50

BDMA es dimetacrilato de 1,4-butanodiol, estructura i. PPG-AEMA es metacrilato de poli(propilenglicol)alil éter, estructura h.

5

Predicción de ramificación de cadena corta

Con respecto a los SCB, el mecanismo de retromordida genera principalmente ramificaciones de etilo y butilo, mientras que las ramificaciones de metilo se forman a través de la copolimerización cuando se usa propileno como CTA para reducir la densidad del producto. Una ramificación de metilo tiene menos impacto en la densidad del producto y la capacidad de extracción que una ramificación de etilo/butilo y, para fines de cálculo, se asume que el impacto de una ramificación de metilo es 75% del impacto de una ramificación de etilo/butilo en la densidad del producto, lo que conduce a: $SCB_{frecuencia} = SCB_{retromordida} + 0,75 \cdot SCB_{por\ propileno}$.

10

Parámetro para modelar el nivel de extraíble de hexano

La capacidad de extracción de las moléculas de polímero en disolventes no polares está influenciada por la densidad del polímero (o en otras palabras, por el punto de fusión del polímero o la frecuencia SCB) y el peso molecular. Un nivel SCB más alto y un peso molecular más bajo promoverán la extracción. En un reactor tubular, el polímero formado en la última zona de reacción, a la temperatura máxima, contribuirá en gran medida y determinará el nivel de extraíble final, ya que generalmente tiene el nivel más alto de SCB combinado con una longitud de cadena baja, debido al menor grado de polimerización (DP, la velocidad de propagación dividida por la suma de todas las etapas de terminación de cadena excluyendo LCB) y el mayor grado de LCB. La probabilidad de un mayor crecimiento de las moléculas pequeñas formadas por el mecanismo LCB es mínima por el tamaño de las moléculas y la baja cantidad de polimerización restante.

15

20

La longitud del segmento de la cadena se calcula con la ayuda de la siguiente fórmula: Longitud del segmento de la cadena (número de carbonos) = $(1000 \cdot 3 \cdot SCB_{frec}) / (1000 / DP + LCB_{frec})$ y refleja las longitudes promedio de segmento de cadena del polímero formado en las condiciones que conducen a los valores de frecuencia SCB, DP y LCB. Usando la frecuencia SCB máxima y la frecuencia LCB máxima en la última zona de reacción, se puede calcular un valor promedio para la longitud mínima del segmento de la cadena de polímero. La longitud mínima del segmento de la cadena que figura en la Tabla 9 muestra el número de átomos de carbono de la cadena principal lineal. Se supone que la longitud de un SCB promedio es de 3 átomos de carbono, siendo el promedio de una ramificación de etilo y butilo. Las ramificaciones de metilo derivadas del propileno como un CTA se tratan después de la aplicación del factor de corrección de 0,75 de manera similar. El siguiente es un cálculo representativo de la longitud mínima del segmento de la cadena basado en los valores del Ejemplo Inventivo 2: DP mínimo = 494,6 unidades de etileno o 989,2 átomos

25

30

de carbono; Frecuencia de SCB máxima = 36,86 por 1000 átomos de carbono (1000C); Frecuencia máxima de LCB = 10,46 por 1000C; Longitud mínima del segmento de cadena = $(1000 - 3 \cdot 36,86) / (1000 / 989,2 + 10,46) = 77,5$ átomos de carbono.

Estudio 1 - Ejemplos comparativos de polimerización real (CE3-CE17)

5 En cada esquema de flujo, Figuras 1-8, 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 de ajuste regulando la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa en el separador de presión elevada (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 separador de baja presión (LPS). La corriente de etileno (15) se enfría y los líquidos y/o sólidos se eliminan en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas y/o materiales inertes. El polímero separado en el LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno eliminado (13) en el LPS se alimenta al Refuerzo, donde, durante la compresión, los condensables tales como disolvente, aceite lubricante y otros se recogen y eliminan a través de la corriente (14). La salida del Refuerzo se combina con la corriente de etileno de reposición (1), y los compresores primarios la comprimen aún más. En cada zona de reacción, se usa agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular estaae agua a través de la camisa del reactor. El etileno no convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron a través del reciclaje de presión elevada y el reciclaje de baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de los sistemas de compresores de refuerzo, primarios e hipercompresores (secundarios).

Descripción del diagrama de flujo utilizado para los ejemplos comparativos 3, 4, 5, 8 y 9

La Figura 8 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización con un reactor tubular, usado para producir los Ejs. Comp. 3, 4, 5, 8 y 9. La corriente (1), la reposición de etileno se comprime junto con la salida del Refuerzo mediante el compresor primario B y A, dando como resultado la corriente (3) y (2). La corriente (3) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente de reciclaje de presión elevada (19) a través de la línea (5) a la parte del hipercompresor que alimenta el frente (9) del Reactor. La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de presión elevada (17) dando como resultado la corriente (18). La parte del hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) recibe alimentación de etileno a través de las líneas (18) y (4). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de la línea (20) y (21) al lado del reactor. Se alimenta CTA a través de la línea (6) y la línea (7). Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa como se ha discutido anteriormente.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para los ejemplos comparativos 6, 10 a 13 y 16

La Figura 6 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a presión elevada con un reactor tubular utilizado para producir Ejs. Comp. 6, 10 a 13 y 16. La corriente (1), reposición de etileno, se comprime junto con la salida del Refuerzo mediante dos compresores primarios paralelos A + B, ambos tienen una capacidad similar, lo que da como resultado el flujo (2) y flujo (3) El CTA se añade a través de (22) a la alimentación del compresor primario A. La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de presión elevada (18) y se distribuye por el flujo (4) y el flujo (19). La parte del hipercompresor 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 hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de la línea (20) y (21) al lado del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (3) y etileno adicional desde la línea (18). El Hiper presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de presión elevada (Reactor). La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de polieno. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa como se ha discutido anteriormente.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para los ejemplos comparativos 7, 14 y 17 (real) y los ejemplos inventivos 7 y 8 (simulados)

La figura 7 muestra el esquema de flujo de la polimerización a presión elevada con un reactor tubular, usado para producir los ejemplos comparativos 7, 14 y 17 (reales) y los ejemplos inventivos 7 y 8 (simulados). La corriente (1), reposición de etileno, se comprime junto con la salida del Refuerzo mediante el sistema de compresor primario, lo que da como resultado el flujo (3). La corriente (3) se combina con la corriente de reciclaje a presión elevada (19) y se alimenta a través de la línea 5 a la parte del hipercompresor que alimenta la parte delantera (9) del Reactor. La parte del hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de la línea (20) y (21) al lado del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (18). El CTA se alimenta a través de la línea (22) y/o (23). El Hiper presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de presión elevada (Reactor). La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de polieno. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se

separa como se ha discutido anteriormente.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para el ejemplo comparativo 15 (real)

5 La Figura 5 muestra el esquema de flujo del reactor de proceso de polimerización a presión elevada (tubular), utilizado para producir el Ejemplo Comparativo 15. La corriente (1), la composición de etileno se comprime junto con la salida del Refuerzo por el sistema del compresor primario, lo que da como resultado un flujo (3) y (2). La corriente (3) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente de reciclaje de presión elevada (18) a través de la línea (4) a la parte del hipercompresor que alimenta el lado (8) del Reactor. El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de la línea (20) y (21) al lado del reactor. La parte del hipercompresor que alimenta la corriente delantera (9) recibe alimentación de etileno a través de la línea (19) y (5) desde la corriente de reciclaje de presión elevada (18). La línea (6) y la línea (7) representan líneas para alimentar por separado el CTA y el agente de ramificación a la línea (4) y la línea (5) respectivamente. Después de terminar la reacción y aplicar múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa como se ha discutido anteriormente.

15 *Ejemplos comparativos 3-17 (reales):* Las zonas de reacción en todas las polimerizaciones de ejemplo comparativo se iniciaron con los sistemas de peróxido descritos en la Tabla 5, si no se menciona de manera diferente. La cantidad de sistema de peróxido a cada zona de reacción se ajustó para alcanzar las temperaturas de control máximas.

Tabla 5: Iniciadores

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 éter alílico de dien poli(propilenglicol) asimétrico (PPG-AEMA) utilizado como agente de ramificación en las polimerizaciones reales.

20 Todos los monómeros de metacrilato en esta solicitud se prepararon de acuerdo con el Ejemplo 1 en la patente de EE.UU. 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 éter alílico de poli(propilenglicol). La cinética de PPG-AEMA se da en la Tabla 4. Los resultados de la simulación de este polieno se pueden encontrar en la Tabla 6 a 9. 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).

30 Para las polimerizaciones reales, cada polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. En cada zona de reacción, se usó agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua a través de la camisa del reactor. Se alimentaron peróxidos orgánicos (véase la Tabla 5) a cada zona de reacción. En cada zona de reacción, se usó agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua a través de la camisa del reactor. 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 previa y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadida. Después de alcanzar el primer pico de temperatura en la zona 1 de reacción, el medio de reacción se enfrió con agua a presión. A la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió aún más 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 mayor polimerización en la tercera zona de reacción. El etileno no convertido, y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron a través de un reciclaje de presión elevada y un reciclaje de baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de los sistemas de compresores de refuerzo, primarios e hipercompresores (secundarios). El polímero se extruyó y peletizó (aproximadamente 30 pélets por gramo), usando un extrusor de tornillo único.

45 *Ejemplos comparativos 3-5 y 8-9 (reales):* La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, de acuerdo con el esquema de flujo que se muestra en la Figura 9. La presión de entrada fue de 2100 bares, y la caída de presión en todo el sistema del reactor tubular fue de aproximadamente 260 bares. Los peróxidos orgánicos (Tabla 5) y se alimentaron a cada zona de reacción. Se añadió TRIGONOX™ 301 en las zonas de reacción 1 y 2. Se usó acetona como un agente de transferencia de cadena (CTA), y estaba presente en cada entrada de la

- zona de reacción, originándose de los flujos de reciclaje de presión baja y elevada (# 13 y # 15), así como de la corriente inyectada n° 6 y n° 7 de flujo de reposición de CTA. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente n° 1. El polímero se extruyó y se peletizó (aproximadamente 30 pélets por gramo), usando un sistema 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 1,00:0,76:0,24. La velocidad del proceso interno fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s para las zonas de reacción 1ª, 2ª y 3ª respectivamente. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 6 y 7. En el Ej. Comp. 5, se utilizó propileno como el CTA. El propileno se añadió a la succión del primario A y no a través de las corrientes 6 y 7. En el Ej. Comp.9 no se utilizó TRIGONOX™ 301, y el propionaldehído fue el CTA. Ver también las Tablas 6-9.
- 5
- 10 *Ejemplos comparativos 6, 10-13 y 16 (real):* La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, de acuerdo con el esquema de flujo que se muestra en la Figura 7. La presión de entrada fue de 2155 bar, y la caída de presión en todo el sistema del reactor tubular fue de aproximadamente 275 bares. Los peróxidos orgánicos (véase la Tabla 5) se alimentaron a cada zona de reacción. El propileno se usó como un agente de transferencia de cadena (CTA), y estaba presente en cada entrada de la zona de reacción, originándose a partir de los flujos de reciclaje (# 13 y # 15) de baja presión y presión elevada, así como de la corriente de reposición de CTA inyectada # 22. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente n° 1. El polímero se extruyó y se peletizó (aproximadamente 30 pélets 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/s para las zonas de reacción 1ª, 2ª y 3ª respectivamente. En el Ej. Comp. 10, el propionaldehído fue el CTA y se añadió a través de la corriente # 7. En el Ej. Comp. 11, el isobutano fue el CTA. En el Ej. Comp. 12, el modificador de reología PPG-AEMA se añadió a través de las corrientes 6 y 7. En el Ej. Comp. 13, el modificador de reología PPG-AEMA se añadió a través de la corriente 6. En el Ej. Comp. 16, el modificador de reología PPG-AEMA se añadió a través de las corrientes 6 y 7.
- 15
- 20
- 25 *Ejemplo comparativo 7 (real):* La polimerización se realizó en un reactor tubular con tres zonas de reacción. Véase la Figura 8. 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 basadas en etileno secuenciales. En cada zona de reacción, la polimerización se inició con peróxidos orgánicos como se describe en la Tabla 5. 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 estaba presente en cada entrada del reactor, originándose a partir de los flujos de reciclaje de presión baja y elevada (# 13 y # 15), así como de la corriente # 23 de reposición de CTA inyectada. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente # 1. Véanse también las Tablas 8 a 11. En el Ej. Comp. 14, el modificador de reología PPG-AEMA se añadió a través de las corrientes 6 y 7. En el Ej. Comp. 17, se añadió propionaldehído (CTA) a través de las corrientes # 6 y # 7, y se usó TRIGONOX™ 301 en las zonas de reacción 1 y 2. Véanse las Tablas 6-11.
- 30
- 35
- 40 *Ejemplo comparativo 15 (real):* La polimerización se realizó en un reactor tubular con tres zonas de reacción. Véase la Figura 6. 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 basadas en etileno secuenciales. En cada zona de reacción, la polimerización se inició con peróxidos orgánicos como se describe en el Ej. Comp. 3. Después de alcanzar el primer pico de temperatura en la zona 1 de reacción, el medio de reacción se enfrió con agua a presión. A la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió 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 mayor polimerización en la tercera zona de reacción. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,60:0,40. Para el agente de transferencia de cadena se usó PA, y estaba presente en cada entrada del reactor, originándose a partir de los flujos de reciclaje de presión baja y elevada (# 13 y # 15), así como de la corriente de reposición de CTA inyectada # 6 y # 7. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente #1. El agente modificador de la reología PPG-AEMA se añadió en la corriente #5 poco después de que se añadiera propionaldehído a través de la corriente # 7. Véanse las Tablas 6 a 9.
- 45
- 50 *Resumen de los resultados reales de polimerización:* Los ejemplos comparativos 3-17 muestran lo siguiente. Los resultados del isobutano como CTA, con actividad CTA reducida en la entrada del reactor y/o en la primera zona de reacción, en comparación con el uso de propileno como CTA, muestran la importancia de reducir la actividad CTA en la entrada del reactor y/o en la primera zona de reacción sobre la actividad CTA en las zonas de reacción posteriores. Reemplazar el isobutano por propileno dio como resultado densidades más bajas, niveles de extraíbles más altos y un uso menos efectivo del modificador de reología, como lo demuestra una mayor tasa de consumo del modificador de reología. El uso de PA (propionaldehído), como el CTA, y el aumento de su concentración y actividad a las zonas de reacción subsiguientes, condujo a un uso efectivo del modificador de reología (alto valor de G' y/o, en general, bajo consumo del modificador), y un producto con un alto valor de G'. En unos pocos ejemplos comparativos, se usó PPG-AEMA para aumentar G' formando ramificaciones H intermoleculares. Los ejemplos comparativos se realizaron a diferentes densidades, índices de fusión, G' y extraíbles con hexano. Estos ejemplos comparativos se utilizaron para derivar correlaciones para G', densidad y extraíbles con hexano. Los ejemplos comparativos, realizados a altos valores G' y densidad de polímeros entre 0,9190 y 0,9240 g/cc, muestran niveles de extraíbles con hexano más bajos que ejemplos similares a densidades inferiores a 0,9190 g/cc. Los ejemplos inventivos tienen niveles de extraíbles con
- 55
- 60

hexano aún más bajos.

Derivación de la correlación para predecir G', densidad y extraíble con hexano: Se derivan modelos empíricos, válidos para polímeros del tipo definido en la presente memoria, basados en resultados clave de las simulaciones del proceso y en las propiedades de polímero medidas. Los modelos se derivan con regresión lineal utilizando el software comercial JMP®PRO versión 11.1.1. La densidad se modela con la siguiente ecuación: Densidad [g/cc] = 0.9498 - (0.000997 * SCB_{freq} [1/1000C]) - (0.000529 * LCB_{freq} [1/1000C]) + (0.002587 * log MI [dg/min]) Ec. G. La densidad calculada por la Ec. G es representativa de la densidad medida real en la muestra de polímero respectiva. Basado en las muestras CE3-CE17, este modelo tiene un coeficiente de correlación R² de 0,959. La densidad pronosticada se da en la Tabla 8 para todas las muestras, incluidas aquellas muestras donde la densidad medida está disponible. El G' (a G" = 500Pa, 170 C) se modela con la siguiente ecuación: G' (a G" = 500Pa, 170 C) ([Pa] = 10^{1,9635} - (0,2670 * log MI [dg/min]) + (0,07410 * LCB_{freq} [1/1000C]) - (0,1639 * Z1/Zi) + (1,347 * Nivel de ramificación H simulado [1/1000C]) - (0,0224 * log Cs)) Ec. H. El valor de G' calculado por la ecuación H es representativo del valor de G' medido real en la muestra de polímero respectiva. Basado en las muestras CE3-CE17, este modelo (en la forma log G') tiene un coeficiente de correlación R² de 0,963. La G' pronosticada (en G" = 500Pa, 170 C) se proporciona en la Tabla 8 para todas las muestras, incluidas aquellas muestras donde está disponible la G' medida. El extraíble con hexano se modela con la siguiente ecuación: Extraíble con hexano [% en peso] = 0,38 + (0,1488 * SCB_{freq} máximo en la última zona Rx [1/1000C]) - (0,0503 * Longitud mínima del segmento de la cadena en la última zona Rx) (Ec. I). El nivel de extraíble con hexano calculado por la Ecuación I es representativo del nivel de hexano medido real en la muestra de polímero respectiva. Basado en las muestras CE3-CE17, este modelo tiene un coeficiente de correlación R² de 0,862. El extraíble de hexano previsto - véase la Tabla 9 para todas las muestras, incluidas aquellas muestras en las que está disponible el extraíble de hexano medido. El modelo se basa en resultados de simulación en la última zona de proceso. El hexano aparente extraíble para cada zona i del reactor se proporciona aplicando la misma ecuación. con las mismas entradas, pero ahora seleccionadas en la misma zona i del reactor. Hexano extraíble aparente (zona k) = 0,38 + (0,1488 * Nivel máximo de SCB en la zona k Rx) - (0,0503 * Longitud mínima del segmento de la cadena en la zona k Rx) (Ec. J).

Estudio 2: Ejemplos comparativos e inventivos (simulados): Aparte de lo mencionado en los diagramas de flujo en las Figuras 1, 2, 3 y 4 descritas a continuación, la alimentación de polieno se puede distribuir opcionalmente libremente sobre las corrientes de compresión principales alimentadas y/o distribuidas sobre las corrientes laterales (20) y/o (21) y/o el flujo frontal (9). Las corrientes de polieno (6) se pueden alimentar en la entrada(s), entre etapas(s), salida(s) del Hiper 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.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para los ejemplos comparativos 1 y 2 (simulados): Los diagramas de flujo para los Ejs. Comp. 1 y 2 se describen en la solicitud de patente EP 2 681 250 B1.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para los ejemplos inventivos 1 y 2 (simulados): La Figura 1 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a presión elevada con un reactor tubular, utilizado para producir los Ej. Inv. 1 y 2. La corriente (1), la reposición de etileno se comprime junto con la salida del amplificador mediante un sistema de compresor primario que da como resultado el flujo (2). La corriente (2) se alimenta, junto con el etileno, desde la corriente de reciclaje de presión elevada (18) a través de las líneas (19), (5) y (4), a las partes del hipercompresor 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 Refuerzo. Opcionalmente, el CTA se puede alimentar a la entrada, a las etapas intermedias o a la salida del primario o en línea (18). La información sobre el sistema Reactor se puede encontrar en la Tabla 6. Después de terminar la reacción, y después de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa como se ha discutido anteriormente.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para los ejemplos inventivos 3 y 4 (simulados): La Figura 2 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a presión elevada con un reactor tubular, usado para producir los Ejemplos Inventivos 3 y 4. La corriente (1), composición de etileno, se comprime junto con la salida del Refuerzo mediante el sistema de compresor primario resultante en flujo (2). La corriente (2) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente de reciclaje de presión elevada (18) a través de la línea (5) y la línea (19) a las partes del hipercompresor que alimentan respectivamente la corriente lateral (20) y la corriente (9) del Reactor. La parte del hipercompresor que alimenta la corriente lateral (21) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4) desde la corriente de reciclaje de presión elevada (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 (7b) influye en la concentración de CTA en las zonas del reactor. La corriente (6) representa la alimentación de polieno. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa como se ha discutido anteriormente.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para el ejemplo inventivo 5 (simulado): La Figura 3 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a presión elevada con un reactor tubular, utilizado para producir el Ejemplo Inventivo 5. La corriente (1), la composición de etileno se comprime junto con la salida del Refuerzo por el sistema de compresor primario, lo que da como resultado flujos (2) y (3). Las corrientes (2) y (3) se combinan con la corriente de reciclaje de presión elevada (18) y se alimentan a través de la línea (19) y (5) a la parte del hipercompresor que alimenta el frente

(9) del Reactor. La parte del hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de la línea (20) al lado del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (18). El Hiper presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de presión elevada (Reactor). La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de CTA. El polieno se alimenta en la corriente (4). Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa como se ha discutido anteriormente.

Descripción del diagrama de flujo utilizado para el ejemplo inventivo 6 (simulado): La Figura 4 muestra el esquema de flujo de una configuración de planta de polimerización de presión elevada simulada que contiene un reactor tubular con una distribución de alimentación de etileno de 100/0/0/0. La corriente (1) es la reposición de etileno, que se comprime junto con la salida del amplificador por el primario a la corriente (2). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de presión elevada (18) y se alimenta a la entrada del "Hiper" a través de la corriente (3). El Hiper presuriza la corriente de alimentación de etileno frontal (9) a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de presión elevada (Reactor). La secuencia (4) representa la alimentación de reposición del sistema CTA. Las corrientes de reposición de CTA (4) se pueden alimentar en la entrada (s), entre etapas(s), salida(s) del Hiper y/o entrada(s) de las zonas de reacción. Además, el CTA se puede dosificar opcionalmente en la entrada, salida o etapas intermedias de los sistemas de compresores primario y/o de refuerzo. El sistema CTA puede constar de componentes únicos y/o múltiples e incluye diferentes composiciones. La corriente (6) representa la alimentación de polieno. La temperatura de descarga del Hiper está típicamente en el intervalo de 60 a 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura. en el intervalo de 130 a 180 °C, mientras que el etileno de la alimentación lateral se alimenta al reactor a la temperatura de descarga del Hiper o se enfría antes de alimentar al reactor. Las dimensiones y la configuración del reactor se encuentran en la Tabla 6. Después de terminar la reacción y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa como se ha discutido anteriormente.

Condiciones generales de polimerización utilizadas en los ejemplos comparativos 1 y 2 y en los ejemplos inventivos 1-8 (simulados): En todas las polimerizaciones comparativas e inventivas, la concentración de CTA se ha ajustado para lograr un producto con un índice de fusión (I_2) se describe en la Tabla 6. La variación en el índice de fusión del producto es posible al disminuir o aumentar la concentración de CTA.

Configuraciones de reactores y alimentación utilizadas en polimerizaciones de ejemplo comp. e inv.: La Tabla 6 muestra la configuración del reactor (es decir, dimensiones, diseño, distribución de alimentación de etileno aplicada) utilizada para las polimerizaciones simuladas comparativas e inventivas. El tipo y la distribución de polienos se muestran en la Tabla 8. Las distribuciones de alimentación muestran el porcentaje de la corriente de alimentación total de etileno o polietileno alimentada a cada zona de reacción. La notación "100/0/0/0" significa que toda la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la primera zona de reacción, mientras que no se alimentan corrientes de alimentación a la segunda, tercera y cuarta zonas de reacción. El etileno o polieno recibido en la segunda, tercera y cuarta zonas de reacción son arrastrados desde las zonas de reacción anteriores. Del mismo modo, la notación "50/38/12" significa que el 50% de la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a las primeras zonas de reacción, el 38% de la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la segunda zona de reacción y el 12% de la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la tercera zona de reacción. Además, la Tabla 6 proporciona información sobre el nivel de presión y las temperaturas de inicio de todas las zonas de reacción, la temperatura de alimentación de etileno cuando se aplica una corriente de alimentación de etileno lateral y las temperaturas máximas o máximas en cada zona de reacción (Rx). La temperatura de alimentación de etileno se puede bajar y/o controlar opcionalmente con un enfriador. La temperatura de los medios de enfriamiento está típicamente en el intervalo de 0 a 220 °C, mientras que la temperatura para los servicios de precalentamiento está típicamente en el intervalo de 100 a 250 °C. El enfriamiento/calentamiento se aplica a través de camisas alrededor de los tubos de presión elevada por flujo de co-corriente o contracorriente. En las simulaciones, el enfriamiento/precalentamiento se aplicó por contracorriente y con una sección de enfriamiento por zona de reacción.

Ejemplos comparativos 1 y 2: Las simulaciones de polimerización para los Ejs. Comp. 1 y 2 se basan en el Ej. Comp. A y el Ej. Inv. 2 de la solicitud de patente EP 2 681 250 B1. Como CTA, se utilizó propionaldehído. La presión de entrada del reactor fue de 2800 bar. El Ej. Comp. A se fabrica en un reactor tubular con 4 zonas de reacción, y todos los reactivos, excepto los iniciadores, se alimentan al frente, lo que da como resultado una distribución uniforme de CTA, lo que da como resultado un producto con alta densidad y bajo contenido de extraíbles con hexano y bajo valor de G'. el Ej. Inv. 2 está hecho con una relación Z1/Zi de 0, lo que da un valor G' mucho más alto. La relación Z1/Zi de 0 se logra dividiendo la 1ª reacción del Ej. Comp. A por dos. La primera parte es recibir solo etileno de reposición que no contiene CTA. La segunda parte es recibir el etileno del reciclaje de alta y baja presión que también contiene CTA reciclado y el flujo de reposición de CTA. Esto da como resultado una configuración de 5 zonas de reacción que es capaz de producir polímeros con altas densidades, altos valores de G' y bajo contenido de extraíbles (véanse las Tablas 8 y 9).

El *Ejemplo inventivo 1* se realiza en las condiciones del proceso descritas en las Tablas 6 y 7 y de acuerdo con la Figura 1. Se utiliza propionaldehído. Para lograr un nivel aceptable de G' se añade un polieno en la tercera zona de reacción que da ramificaciones H. El sistema iniciador fue: zona 1-Rx (TBPO/DTBP), zona 2-Rx (TBPO/DTBP), zona 3-Rx (TBPO/DTBP), zona 4-Rx (DTBP), zona 5-Rx (DTBP). Véanse las Tablas 8 y 9.

El *Ejemplo inventivo 2* se realiza en las condiciones descritas en las Tablas 6 y 7 y de acuerdo con la Figura 1. Como CTA se usa una mezcla de propionaldehído y propileno, lo que da como resultado una densidad menor en comparación con el Ej. Inv. 1. Para lograr un nivel de G' aceptable, se añade un polieno en la tercera zona de reacción, lo que da ramificaciones H. Se puede usar el mismo sistema iniciador que en el Ej. Inv. 1 para lograr las condiciones de proceso simuladas. Las propiedades pronosticadas del producto se encuentran en las Tablas 8 y 9.

El *Ejemplo inventivo 3* está hecho con un CTA monomérico como agente modificador de la reología, en lugar de usar un polieno, como en Ejs. Inv. 1 y 2. Los datos cinéticos se dan en la Tabla 4. Los CTA monoméricos generan ramificaciones T en lugar de ramificaciones H. Las ramificaciones T son menos efectivas que las ramificaciones H. Para la predicción G' , se tratan como LCB. Para lograr un nivel de G' aceptable, se necesita un nivel de ramificación T más elevado en comparación con un polieno. Debido a la baja reactividad de la funcionalidad CTA de la CTA monomérica, se alimenta en la 2ª zona de reacción. Esto aumenta la tasa de conversión a ramificaciones T en comparación con la alimentación en la 3ª zona de reacción. El sistema iniciador fue: zona 1-Rx (TBPO/DTBP/Tx-301), zona 2-Rx (TBPO/DTBP), zona 3-Rx (TBPO/DTBP), zona 4-Rx (DTBP), zona 5-Rx (DTBP). Tablas 6-9.

El *Ejemplo inventivo 4* está hecho con una mezcla de un CTA monomérico y un polieno. Los datos cinéticos se dan en la Tabla 4. Como se ha discutido anteriormente, los CTA monoméricos generan ramificaciones T en lugar de ramificaciones H, que son menos efectivas que las ramificaciones H. Para la predicción G' , se tratan como LCB. Debido a la baja reactividad de la funcionalidad CTA de la CTA monomérica, se alimenta en la 2ª zona de reacción. Esto aumenta la tasa de conversión a ramificaciones T en comparación con la alimentación en la 3ª zona de reacción. El polieno se alimenta en la zona de reacción 3. Debido al uso de un polieno, se necesita menos CTA monomérico para obtener un nivel de G' aceptable. Se puede usar el mismo sistema iniciador como se describe en el Ej. Inv. 3. La información de proceso y propiedad se puede encontrar en las Tablas 6-9.

El *Ejemplo inventivo 5* se realiza en las condiciones del proceso descritas en las Tablas 6 y 7, y de acuerdo con la Figura 3. Como CTA, se usa propionaldehído. Para lograr un nivel de G' aceptable, se añade un polieno en la 2ª zona de reacción que da ramificaciones H. El sistema iniciador es: Zona 1-Rx (TBPO/DTBP/Tx-301), Zona 2-Rx (TBPO/DTBP), Zona 3-Rx (DTBP), Zona 4-Rx (DTBP). Véanse las Tablas 6-9.

Ejemplo inventivo 6 se realiza en las condiciones del proceso descritas en las Tablas 6 y 7, y de acuerdo con la Figura 4. Como CTA, se utiliza propionaldehído. Para lograr un nivel de G' aceptable, se añade un polieno en la 2ª zona de reacción, que da ramificaciones H. El sistema iniciador fue: zona 1-Rx (TBPO/DTBP/Tx-301), zona 2-Rx (DTBP), zona 3-Rx (DTBP), zona 4-Rx (DTBP). Véanse las Tablas 6-9.

Los *ejemplos inventivos 7 y 8* se realizan en las condiciones descritas en las Tablas 6 y 7, y de acuerdo con la Figura 7. Los dos ejemplos se realizan con casi las mismas condiciones de proceso. Para lograr un nivel de G' aceptable, se añade un polieno en la 2ª zona de reacción, que da ramificaciones H. El sistema iniciador es: zona 1-Rx (TBPO/DTBP/Tx-301), zona 2-Rx (TBPO/DTBP), zona 3-Rx, zona 3-Rx (DTBP).

Resumen de la polimerización simulada del estudio 2: El Ej. Comp. 1 muestra una alta densidad y un bajo contenido de extraíbles con hexano, pero también un valor de G' muy bajo. El Ej. Comp. 2 tiene un buen valor de G' y de nivel de extraíbles con hexano, pero una densidad demasiado alta. Se logra un alto valor de G' utilizando un modificador de reología de un polieno, un CTA monomérico o una mezcla de ambos. El nivel bajo de extraíbles con hexano se logra mediante la aplicación de bajas temperaturas pico en la(s) última(s) zona(s) de reacción. Las densidades deseadas se logran aplicando la combinación correcta de sistema CTA, temperaturas máximas y presión del reactor. Los Ejs. Comp. 3 a 17 son polimerizaciones reales, y se usan para derivar las correlaciones para la densidad, G' y extraíbles con hexano como se describió anteriormente. La Tabla 10 enumera los productos tubulares juntos y algunos productos de extrusión para autoclave. Las resinas de autoclave tienen bajo contenido de extraíbles con hexano debido a las menores temperaturas máximas de polimerización. Estas resinas son muy adecuadas para aplicaciones de contacto con alimentos y de cocción que requieren un requisito de nivel extraíbles con hexano $< 2,6\%$ en peso y una alta resistencia en estado fundido. En los reactores de autoclave la tasa de conversión de etileno es típicamente $< 20\%$, que es significativamente menor que la de un reactor tubular (típicamente $> 25\%$). Los productos tubulares comerciales con alto valor de G' y producidos a densidades más bajas, muestran niveles de extracción que oscilan de 3,4 a 4,1% en peso. Los productos tubulares estándar pueden fabricarse a densidades más altas y bajos niveles de extraíbles con hexano, pero con valores bajos de G' . Sorprendentemente, se ha encontrado en los Ejs. Inv. 1 a 8 que los productos tubulares con bajos niveles de extraíbles con hexano y altos valores de G' pueden fabricarse en el intervalo de densidades de 0,9190 a 0,9240 g/cc. Más sorprendentemente, se ha encontrado que estos productos con altos valores de G' pueden fabricarse a niveles de extraíbles con hexano \leq a los de productos de autoclave diseñados para la misma alta densidad de producto y G' .

ES 2 775 506 T3

Tabla 6: Configuraciones del reactor, modos de alimentación, proceso y condiciones de CTA. para Comp. e inv. Polímeros

	Distribución de alimentación de etileno %	# de zonas-Rx	Presión entrada. Bar	Caída de presión (ΔP)	MI dg/min	CTA	Cs a 1360 atm y 130 °C	Distr CTA. Z1/Zi
CE3 a 17: tubo i.d. (40/60/60 mm), longitud de la zona-Rx (distribución): 1410 m (400/470/540 m); producción de alrededor de 55000 kg/h								
CE3	50/38/12	3	2100	261	3,5	Acetona	0,0168	0,86
CE4	50/38/12	3	2100	260	5	Acetona	0,0168	0,86
CE5	50/38/12	3	2100	254	5,2	C3 =	0,0122	0,86
CE6	50/40/10	3	2155	275	4,28	C3 =	0,0122	1,14
CE7	50/30/20	3	2140	264	4,14	PA	0,33	0,71
CE8	50/38/12	3	2100	273	2	Acetona	0,0168	0,86
CE9	50/34/16	3	2100	260	7,4	PA	0,33	0,92
CE10	50/34/16	3	2100	260	7,1	PA	0,33	1,2
CE11	50/40/10	3	2220	284	4	isobutano	0,0072	1,14
CE12	50/40/10	3	2220	284	3,9	isobutano	0,0072	1,14
CE13	50/40/10	3	2220	285	3,7	isobutano	0,0072	1,14
CE14	50/30/20	3	2140	306	3,8	PA	0,33	0,71
CE15	50/30/20	3	2140	279	3,8	PA	0,33	1,37
CE16	50/40/10	3	2155	310	4,1	C3 =	0,0122	1,14
CE17	50/38/12	3	2078	295	0,75	PA	0,33	0,89
CE1: tubo i.d. 76 mm, longitud de zona-Rx (distribución): 2000 m (640/560/560/240 m) y producción 117000 kg/h								
CE1	100/0/0/0	4	2800	356	5	PA	0,33	1
CE2: tubo i.d. 76 mm, longitud de la zona-Rx (distribución): 2000 m (160/480/560/560/240 m) y producción 117000 kg/h								
CE2	20/80/0/0/0	5	2800	324	2,7	PA	0,122	0
IE1 a 4: tubo i.d. (35/50/60/60/60 mm), longitud de la zona-Rx (distribución): 1800 m (200/300/500/400/400 m); producción 60000 kg/h								
IE1	25/25/50/0/0	5	2400	358	4	PA	0,33	1
IE2	25/25/50/0/0	5	2300	372	4	C3 =/PA	0,07	1
IE3	25/25/50/0/0	5	2400		4	PA	0,33	0,67
IE4	25/25/50/0/0	5	2400	367	4	PA	0,33	0,67
IE5: tubo i.d. (50/60/60/60 mm), longitud de la zona-Rx (distribución): 1500 m (300/400/400/400 m) y 60000 kg/h de producción								
IE5	65/35/0/0	4	2400	317	4	PA	0,33	1
IE6: tubo i.d. 54 mm, longitud de zona Rx (distribución): 1500 m (450/350/400/300 m) y producción 60000 kg/h								
IE6	100/0/0/0	4	2500	499	4	PA	0,33	1
IE 7 y 8: tubo i.d. (40/60/60 mm), longitud de la zona-Rx (distribución): 1410 m (400/470/540 m) y producción de aproximadamente 55000 kg/h								
IE7	50/30/20	3	2300	240	4	PA	0,33	0,71
IE8	50/30/20	3	2300	260	10	C3 =/PA	0,31	0,71
Nota: C3 = es propileno. CE3-CE17 son polimerizaciones comparativas reales. CE1-CE2 e IE1-IE8 son polimerizaciones simuladas comparativas e inventivas, respectivamente.								

ES 2 775 506 T3

Tabla 7: Temperaturas del reactor, conversiones reales y conversiones simuladas y niveles de ramificación de polímeros

	Temperaturas pico °C	temperaturas (Re)iniciación °C	de Temp. corriente(s) lateral(es) °C	Conv etileno medido %	Conv. Etileno simulado%	LCB Simul #/1000C	SCB Simul #/1000C
CE3	330/321/310	140/154/233	61	31,8	32,3	5,33	28,7
CE4	337/330/310	140/157/244	62	32,4	33,2	5,72	29,3
CE5	330/319/306	140/151/231	62	31,8	32,2	5,23	31,4
CE6	293/293/294	146/148/220	68	28,2	28,0	3,67	29,5
CE7	292/294/294	145/159/197	56	28,4	28,4	3,74	25,5
CE8	331/326/311	140/154/238	62	33,4	32,4	5,47	28,9
CE9	325/319/296	140/149/209	62	30,4	32,2	4,97	27,6
CE10	324/318/294	140/147/209	62	32,1	32,1	4,9	27,6
CE11	293/293/293	145/152/196	60	27,7	27,5	3,74	26,5
CE12	293/293/293	144/148/211	60	27,5	27,4	3,62	25,7
CE13	294/293/294	140/148/213	59	27,5	27,6	3,66	25,8
CE14	293/293/293	145/160/199	56	28,3	28	3,64	25,1
CE15	293/293/293	145/151/198	56	28,2	28,1	3,56	24,8
CE16	293/293/294	145/148/217	65	27,5	28,3	3,68	30,5
CE17	331/326/300	140/160/248	58	29,2	30	5,03	28,5
CE1	307/307/301/301	157/247/252/260	ninguna	29,9	30,5	3,25	24,1
CE2	307/278/300/300/300	157/196/243/247/256	157	28,3	28,2	2,83	23,3
IE1	320/320/295/290/277	150/169/192/251/256	80		33,8	4,5	26,0
IE2	315/315/300/295/280	150/169/213/259/250	80		33,7	4,42	28,4
IE3	335/305/305/294/278	150/163/174/261/259	60		34,2	4,65	26,2
IE4	335/310/300/294/277	150/163/174/259/259	60		34,1	4,61	26,1
IE5	330/300/300/280	150/169/213/259/251	80		33,4	4,3	26,2
IE6	330/320/300/277	140/269/269/256	80		33,8	4,45	26,8
IE7	335/305/287	140/167/205	56		29,8	4,09	26
IE8	335/305/284	140/164/201	56		30,1	4,08	26,9

Tabla 8: Condiciones del agente de ramificación y densidad medida y predicha y G' para polímeros

	Agente RM	Distribución RMA % en peso	Ramificación H o (T) simulada #/1000C	Densidad medida g/cc	La densidad predicha Ec. G g/cc	G' medido. PA	G' predicho Ec. H Pa	G' límite Ec. en reivindicación 1 Pa
CE3	ninguna	ninguna	0,0	0,9196	0,9198	126	129	123
CE4	ninguna	ninguna	0,0	0,9188	0,9194	132	126	115
CE5	ninguna	ninguna	0,0	0,9177	0,9176	113	115	114
CE6	ninguna	ninguna	0,0	0,9195	0,9201	79	83,7	118
CE7	ninguna	ninguna	0,0	0,9246	0,924	99	93,4	119
CE8	ninguna	ninguna	0,0	0,9193	0,9189	153	154	135
CE9	ninguna	ninguna	0,0	0,9220	0,9219	89	91,2	107

ES 2 775 506 T3

	Agente RM	Distribución RMA % en peso	Ramificación H o (T) simulada #/1000C	Densidad medida g/cc	La densidad predicha Ec. G g/cc	G' medido. PA	G' predicho Ec. H Pa	G' límite Ec. en reivindicación 1 Pa
CE10	ninguna	ninguna	0,0	0,9221	0,9219	83	81,9	107
CE11	ninguna	ninguna	0,0	0,9235	0,923	89	87,3	120
CE12	PPG-AEMA	62/30/8	0,117	0,9229	0,9238	137	124	120
CE13	PPG-AEMA	0/80/20	0,085	0,9234	0,9236	112	114	122
CE14	PPG-AEMA	13/52/35	0,097	0,9251	0,9243	122	127	121
CE15	PPG-AEMA	100/0/0	0,137	0,9240	0,9247	111	111	121
CE16	PPG-AEMA	65/29/7	0,138	0,9194	0,919	124	130	119
CE17	ninguna	ninguna	0,0	0,9183	0,9184	172	172	156
CE1	ninguna	ninguna	0		0,9259		73,2	115
CE2	ninguna	ninguna	0,0		0,9262		126	128
IE1	Polieno	0/0/100/0/0	0,08		0,923		123	120
IE2	Polieno	0/0/100/0/0	0,08		0,9207		126	120
IE3	Monom. CTA	0/100/0/0/0	(0,8)		0,9223		128	120
IE4	(CTA monomérico) Polieno	(0/100/0/0/0) 0/0/100/0/0	0,04 (0,4) ¹		0,9227		135	120
IE5	Polieno	0/100/0/0	0,10		0,923		127	120
IE6	Polieno	0/0/100/0	0,08		0,9223		122	120
IE7	Polieno	0/100/0	0,08		0,9233		128	120
IE8	Polieno	0/100/0	0,10		0,9234		107	100

Nota 1: en caso de ramificación en T, la simulación LCB se aumenta por el valor entre paréntesis en el G' y la predicción del modelo de densidad

Tabla 9 *

	Frec. Max. SCB en zona-Rx (i-2)/(i-1)/(i) # 1000 C	Nivel min. CSL en zona-RX (i-2)/(i-1)/(i) # 1000 C	Hexano extr. Medido % en peso	Aparente en zona-Rx (i-2) Ec. J % en peso	Aparente en zona-Rx (i-1) Ec. J % en peso	Predicho a partir de ^í ésima zona Rx Ec.l % en peso	Ext. Hex. Ec. 1 % en peso
CE3	34,2/37,7/38,9	129,1/78,9/62,2	3	<0,5	2-03	3,05	2,29
CE4	36,2/39,3/39,3	117,6/70,1/60,0	3,8	<0,5	2,71	3,22	2,44
CE5	38,1/41,0/42,1	125,2/78,0/62,8	3,5	<0,5	2,56	3,49	2,93
CE6	34,2/36,5/39,3	199,7/120,6/83,9	2,1	<0,5	<0,5	2,01	2,23
CE7	28,9/32,3/34,9	224,6/121,3/84,7	1,3	<0,5	<0,5	1,32	1,17
CE8	35,2/38,5/39	129,2/75,1/62,1	3	<0,5	2,34	3,07	2,47
CE9	34,2/37,4/36,7	136,9/78,4/69,3	1,9	<0,5	2,01	2,36	1,80
CE10	34,2/37,2/36,5	136,6/79,4/70,6	1,8	<0,5	1,93	2,27	1,80
CE11	30,4/32,4/36,3	197,1/129,2/83,1	1,4	<0,5	<0,5	1,61	1,44
CE12	30,3/32,7/36,3	203,5/127,7/84,0	1,7	<0,5	<0,5	1,56	1,22
CE13	30,5/32,7/36,5	197,2/127,1/82,3	1,5	<0,5	<0,5	1,68	1,27
CE14	28,7/31,3/33,9	222,1/128,6/89,2	1,3	<0,5	<0,5	0,94	1,08

ES 2 775 506 T3

	Frec. Max. SCB en zona-Rx (i-2)/(i-1)/(i) # 1000 C	Nivel min. CSL en zona-RX (i-2)/(i-1)/(i) # 1000 C	Hexano extr. Medido % en peso	Aparente en zona-Rx (i-2) Ec. J % en peso	Aparente en zona-Rx (i-1) Ec. J % en peso	Predicho a partir de jésima zona Rx Ec.l % en peso	Ext. Hex. Ec. 1 % en peso
CE15	28,6/31,2/33,4	214,4/128,8/92,1	N/A	<0,5	<0,5	0,72	0,98
CE16	35,5/37,7/40,6	200,9/120,3/82,8	2,1	<0,5	<0,5	2,26	2,52
CE17	35,3/38,5/36,5	128,3/76,0/75,3	2,5	<0,5	2,29	2,03	2,50
CE1	28,7/30,4/33,1	160,8/117,6/85,8		<0,5	<0,5	1	0,68
CE2	26,6/28,7/31	209/144,7/105,8		<0,5	<0,5	<0,5	0,53
IE1	30,8/32,5/32,8	122,6/93,1/83,5		<0,5	0,54	1,07	1,44
IE2	34,8/36,7/36,9	114,7/86,2/77,5		<0,5	1,51	1,98	2,06
IE3	32,5/33,4/33,1	106,1/86,7/81,2		<0,5	1	1,23	1,63
IE4	31,8/33,3/33	111,1/87,7/81,7		<0,5	0,93	1,19	1,52
IE5	30,7/33,2/32,6	129,2/91,2/85,5		<0,5	0,74	0,94	1,44
IE6	33,5/33,6/33	102,7/87,3/82,1		<0,5	1	1,17	1,63
IE7	33,8/33,5/33,2	134,5/100,5/90,5		<0,5	<0,5	0,77	1,36
IE8	34,6/34,8/34,4	131,9/97,5/89,1		<0,5	0,66	1,02	1,43

* Niveles máximos simulados de ramificación de cadena corta y longitudes mínimas de segmento de cham en las últimas tres zonas de reacción y niveles extraíbles con hexano medidos/aparentes/pronosticados para Comp. e inv. Polimerizaciones

Tabla 10: resinas de revestimiento por extrusión comparativas

		MI dg/min	Densidad g/cc	G' (G'=500 Pa; 170 °C) Pa	% en peso de extr. hexano	Densidad g/cc *	G' (G'=500 Pa; 170°C) Pa	Extr. hexano % en peso *
Borealis CT7200	Tubo	4,7	0,9189	128	4,1	0,9190-0,9240	110	2,0
Dow Agility EC7000	Tubo	3,9	0,9188	140	3,4	0,9190-0,9240	115	2,0
Dow PG7004	AC	4,1	0,9215	146	1,4	0,9190-0,9240	113	1,9
Dow LD410E	Tubo	2,0	0,9242	89*	1,1 a 1,3	0,9190-0,9240	132	1,0
Dow LD450E	Tubo	2,0	0,9231	113*	1,0 a 1,4	0,9190-0,9240	132	1,3
Dow 5004I	AC	4,1	0,9234	129	1,4	0,9190-0,9240	113	1,3

* Límites de reivindicación, ** los datos de 170 °C se interpolan a partir de datos de 150 ° C y 190 ° C.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un polímero a base de etileno, comprendiendo el proceso poner en contacto etileno y al menos un iniciador de radicales libres en una configuración de reacción, que comprende una primera zona 1 de reacción tubular y una última zona i de reacción tubular, en la que i es mayor que o igual a (\geq) 3, en condiciones de polimerización a presión elevada, y en la que la primera zona 1 de reacción tiene una temperatura máxima de polimerización mayor que la temperatura máxima de la i -ésima zona de reacción, la diferencia en estas dos temperaturas máximas es ≥ 30 ° C, en donde se añaden uno o más polienos como un agente de ramificación a al menos una zona de reacción; y el polímero a base de etileno comprende las siguientes propiedades:
- 5 (A) una densidad de 0,9190 g/cc a 0,9240 g/cc;
- 10 (B) un nivel de extraíbles con hexano que es menor o igual al menor de:
- (1) $(A + (B \cdot \text{densidad (g/cc)}) + (C \cdot \log(MI) \text{ dg/min}))$ basado en el peso total del polímero a base de etileno; donde $A = 250,5$ % en peso, $B = -270$ % en peso/(g/cc), $C = 0,25\%$ en peso/[log(dg/min)], o
- (2) 2,0 % en peso;
- 15 (C) un G' (a $G'' = 500$ Pa, 170 °C) que cumple con la siguiente ecuación: $G' \geq D + E [\log (12)]$, donde $D = 150$ Pa y $E = -60$ Pa/[log (dg/min)], y
- (D) un índice de fusión (12) de 1,0 a 20 dg/min.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde i es ≥ 4 .
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el polímero a base de etileno comprende más del 93% en peso de etileno basado en el peso del polímero.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la diferencia en la temperatura máxima de polimerización de la primera zona 1 de reacción y la i -ésima zona de reacción es $\geq 40^\circ\text{C}$.

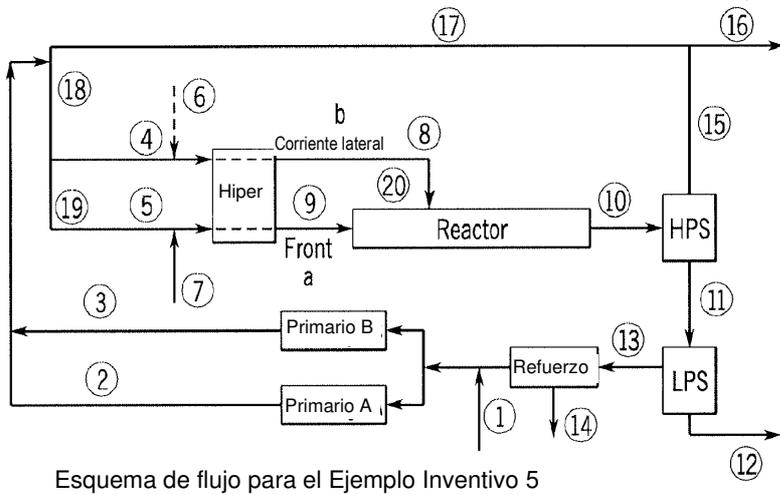


FIG. 3

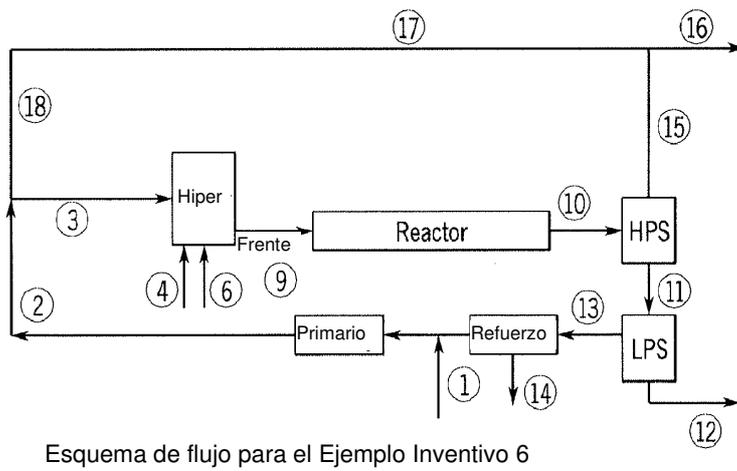
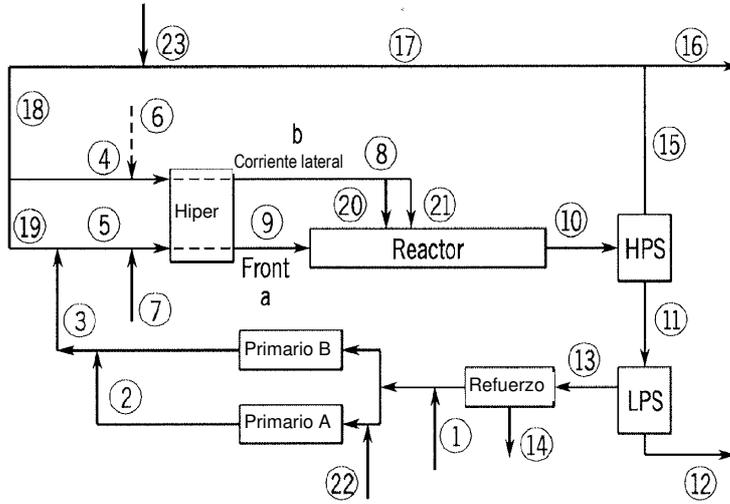
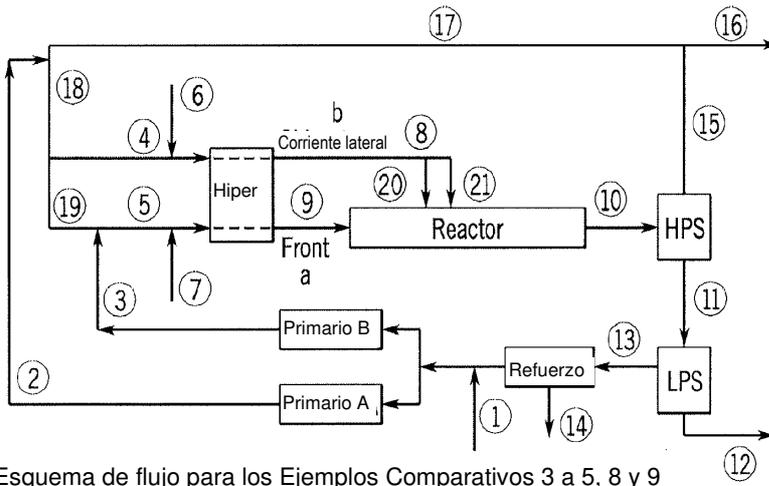


FIG. 4



Esquema de flujo para los Ejemplos Comparativos 7, 14 y 17 y los Ejemplos Inv. 7 y 8

FIG. 7



Esquema de flujo para los Ejemplos Comparativos 3 a 5, 8 y 9

FIG. 8