

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 677**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)  
**C08F 110/02** (2006.01)  
**C08F 210/02** (2006.01)  
**C08F 2/01** (2006.01)  
**C08F 2/38** (2006.01)  
**C08F 10/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2016 PCT/US2016/039328**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16210308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2016 E 16738294 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3317306**

54 Título: **Proceso para formar polímeros basados en etileno**

30 Prioridad:

**25.06.2015 US 201562184590 P**

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

**13.10.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 786 677 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para formar polímeros basados en etileno

## Antecedentes

5 El polietileno convencional de baja densidad (LDPE) tiene una buena capacidad de procesado, pero cuando se usa en aplicaciones de película y/o revestimiento por extrusión, se desea una mayor resistencia en estado fundido y un elevado G'. La publicación de patente de EE.UU. 2008/0242809 divulga un proceso para preparar un copolímero de etileno en un reactor tubular a una temperatura máxima de 290 °C-350 °C. El comonomero es un (met)acrilato con funcionalidad dual o superior. El documento WO 2007/110127 divulga una composición de revestimiento por extrusión que comprende un copolímero de etileno. El comonomero es un  $\alpha,\omega$ -alcadieno bifuncional. El documento WO 10 97/45465 divulga un copolímero de etileno insaturado, obtenido por medio de polimerización de etileno y un comonomero diinsaturado. 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 se utilizan comonomeros de funcionalidad dual y/o superior para aumentar la ramificación de cadena larga (LCB). Estos comonomeros de funcionalidad dual y/o superior tienen al menos un grupo de tipo "C=C" (por ejemplo, un vinilo) y al menos un grupo de CTA, por medio del cual se pueden formar LCB o ramificaciones-T. El documento WO 2014/003837 divulga un polímero basado en etileno preparado usando un polieno asimétrico. El impacto de los componentes multifuncionales en el polímero final a través de reacciones de acoplamiento y/o ramificación es complejo y depende del tipo y la reactividad de los grupos funcionales. Para que un componente multifuncional y/o bifuncional impacte en la reología del polímero, es importante que (1) al menos dos grupos 20 funcionales de la molécula de componente reaccionen y (2) se formen ramificaciones eficaces en el polímero. El documento WO2013/059042 describe el uso de etileno y/o distribución de alimentación de CTA para ampliar MWD y aumentar la resistencia en estado fundido. El documento WO 2013/149699 describe la mejora de la pureza y/o estabilidad de los dobles enlaces no conjugados para reducir la conversión en el denominado "ensayo de conversión cero", que examina el potencial de incrustación de un dieno no conjugado. Los inconvenientes, como la formación de gel y las incrustaciones de proceso, asociados al uso de componentes multifuncionales, se pueden evitar mediante el uso de mCTA, que solo pueden formar ramificaciones-T o LCB, y no reticulan el polímero (ramificaciones-H inter- e intramoleculares). Sin embargo, el uso de un mCTA, en base molar, es menos eficaz que el uso de un polieno debido al menor impacto de la ramificación-T frente a la ramificación-H y la menor reactividad de la funcionalidad CTA del mCTA. El documento WO2013/149698 describe un inhibidor para evitar la polimerización prematura en las paredes del precalentador, cuando se aplica un dieno no conjugado. El documento WO2013/132011 divulga la prevención de la incrustación por precalentamiento por medio de la introducción del dieno no conjugado después del precalentamiento de etileno y antes del comienzo de la reacción. Existe demanda de tales procesos en los que se pueda usar un mCTA a concentraciones más bajas para lograr la alta resistencia en estado fundido deseada para películas y revestimientos, al tiempo que se reduce el consumo y los residuos de polímero. Esta demanda se ve 35 satisfecha con el presente documento.

## Sumario de la invención

En un aspecto, la invención proporciona un proceso para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso la polimerización de una mezcla de reacción que comprende etileno, el al menos un mCTA y al menos un sistema CTA que comprende al menos un agente de transferencia de cadena, en el que la polimerización tiene lugar 40 en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, y en el que la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción  $i$  ( $i \geq 2$ ), en el que la zona de reacción  $i$  está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en el que la relación de "actividad del sistema de CTA de la alimentación a la primera zona de reacción" con respecto a la "actividad del sistema de CTA de la alimentación acumulada a la zona de reacción  $i$ " ( $Z_1/Z_i$ ), es  $\leq (0,8-0,2 \cdot \log(C_s))$ , en el que  $C_s$  a 130 °C y 1360 atmósferas es de 0,0001 a 10. En otro aspecto, la invención proporciona un proceso para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso la polimerización de una mezcla de reacción que comprende etileno, al menos un mCTA, y al menos un sistema de agente de transferencia de cadena que comprende al menos un agente de transferencia de 45 cadena, en el que la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, y en el que la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, zona de reacción 1 y zona de reacción  $i$  ( $i \geq 2$ ), en el que la zona de reacción  $i$  está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en el que al menos uno de (A) el sistema del agente de transferencia de cadena tiene un valor  $C_s$  a 130 °C y 1360 atmósferas  $\leq 0,020$  y/o (B) la relación de actividad de CTA en las corrientes de alimentación a la primera zona de reacción y la zona de reacción  $i$  ( $Z_1/Z_i$ ) es  $\leq 0,90$  y mayor o igual que 0,4. 50

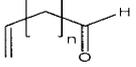
## Breve descripción de los dibujos

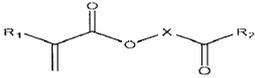
55 La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso para los Ejemplos Comparativos (Ej.C.) 11, 12, 13 y 14 y Ejemplo de la Invención (Ej.I.) 1. La Figura 2 es un diagrama de flujo de proceso para el Ejemplo Comparativo 15. La Figura 3 es un diagrama de flujo para los Ejemplos Comparativos 16, 17 y 18 y el Ejemplo de la Invención 2. La Figura 4 es un diagrama de flujo para los Ejemplos Comparativos 19 y 20 y Ejemplos de la Invención 3 y 4. La Figura 5 es un diagrama de flujo para los Ejemplos Comparativos 2' y 7'. La Figura 6 es un diagrama de flujo para los Ejemplos Comparativos 1', 4', 6', 8' y 9'. La Figura 7 es un diagrama de flujo para los Ejemplos Comparativos 3' y 5'. La Figura 8 es un diagrama 60

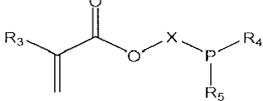
de flujo para el Ejemplo Comparativo 10'. La Figura 9 representa los perfiles de temperatura para reactores tubulares con distribuciones de etileno 100/0/0/0 y 25/25/50/0/0. La Figura 10 representa los valores de G' en función del nivel de ramificación-H cuando se usa isobutano o propileno como CTA. La Figura 11 representa los valores de G' en función del nivel de ramificación H usando PA con diferentes distribuciones de alimentación.

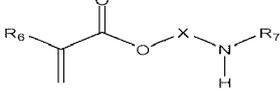
5 **Descripción detallada**

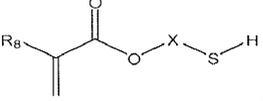
Como se ha comentado anteriormente, la invención proporciona procesos para formar polímeros basados en etileno, como se ha comentado anteriormente, con mayor resistencia en estado fundido mediante el uso de un componente de acoplamiento y/o ramificación en combinación con un sistema CTA de baja actividad y/o alimentando preferentemente una concentración más alta de CTA a las zonas de reacción aguas abajo. Un proceso de la invención puede comprender una combinación de  $\geq 2$  realizaciones descritas en el presente documento. Los mCTA son compuestos que contienen tanto un resto olefínico polimerizable por radicales libres, como un resto susceptible de transferencia de cadena (CT) conectado por algún tipo de grupo de enlace inerte. El resto olefínico es típicamente más reactivo que etileno en la polimerización por radicales libres. Un comonómero bi- o multifuncional (mCTA) que tiene la mayor probabilidad de incorporación a la cadena en crecimiento (es decir, el resto olefínico de mCTA), es un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo amida o un doble enlace (documento WO 2012/084787) En una realización, el resto olefínico se elige preferentemente entre metacrilatos, acrilatos o éteres alílicos. En una realización adicional, el resto olefínico es preferentemente un metacrilato o acrilato. El al menos un grupo funcional que puede actuar como CTA preferentemente no tiene la probabilidad más alta, de los grupos funcionales, de incorporación a la cadena en crecimiento. En una realización, el resto CT es preferentemente un grupo aldehído, grupo cetona, grupo

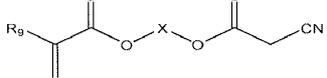
20 alcohol o grupo tiol. Estos compuestos se pueden describir mediante las fórmulas generales i) a vi): i) 

en la que n es de 2 a 20; ii)  , en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están seleccionados cada uno independientemente entre H o alquilo; y X es una cadena de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>32</sub> lineal o ramificada; iii)

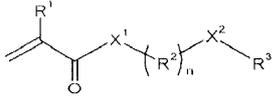
 , en la que CR<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> están seleccionados cada uno independientemente entre H o alquilo;

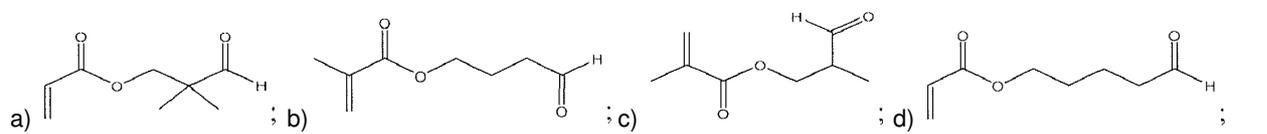
25 y X es una cadena de alquilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificada; iv)  , en la que R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> están seleccionados cada uno independientemente entre H o alquilo; y X es una cadena de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> lineal o

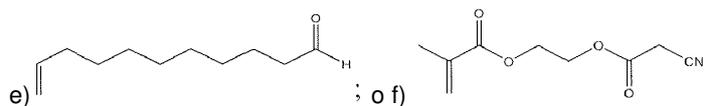
ramificada; v)  , en la que R<sub>8</sub> está seleccionado entre H o alquilo; y X es una cadena de alquilo

C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificada; y vi)  , en la que R<sub>9</sub> está seleccionado entre H o alquilo; y X es una cadena de alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub> lineal o ramificada.

30 En una realización, el mCTA está seleccionado entre las estructuras i), ii), iii), iv), v), vi) o combinaciones de las mismas. En una realización, el mCTA está seleccionado entre las estructuras i), ii), iii), iv), v) o vi). En una realización, el mCTA está seleccionado entre i), ii), vi) o combinaciones de las mismas. En una realización, mCTA está seleccionado entre i), ii) o vi). En una realización, el mCTA es i). En una realización, el mCTA es ii). En una realización, el mCTA es vi). Ejemplos de comonómeros bifuncionales (mCTA) son compuestos de fórmula:

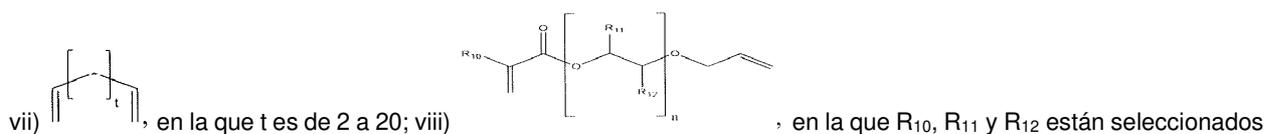
35  (Estructura I), en la que R<sup>1</sup> es metilo o H, X<sup>1</sup> es -O- o -NH- y preferentemente -O-, R<sup>2</sup> es -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O- o -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-, y preferentemente -CH<sub>2</sub>-, n es de 1 a 32, preferentemente de 1 a 22 y lo más preferentemente de 1 a 12, X<sup>2</sup> es -C(O)-, -CHOH- o -CHSH-, y preferentemente -C(O)-, y R<sup>3</sup> es un alquilo o H, y preferentemente metilo o H, y más preferentemente H, o la unidad -X<sup>2</sup>-R<sup>3</sup> es -CH=CH<sub>2</sub>. En una realización, el mCTA está seleccionado entre a) a f):

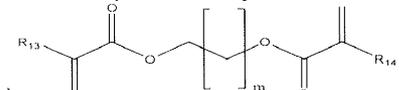


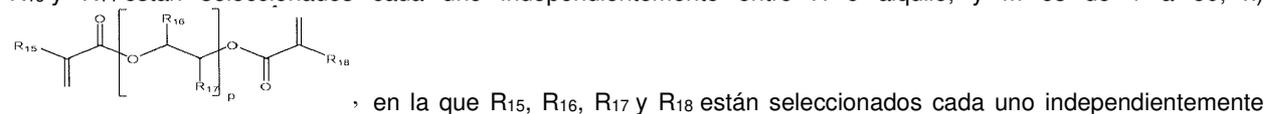


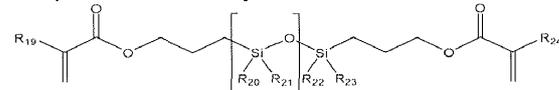
En una realización, el mCTA está seleccionado entre las estructuras a), b), c), d), e), f) o combinaciones de las mismas. En una realización, el mCTA está seleccionado entre las estructuras a), b), c), d), e) o f). En una realización, el mCTA está seleccionado entre las estructuras a), b), c), d) o combinaciones de las mismas. En una realización, el mCTA está seleccionado entre las estructuras a), b), c) o d).

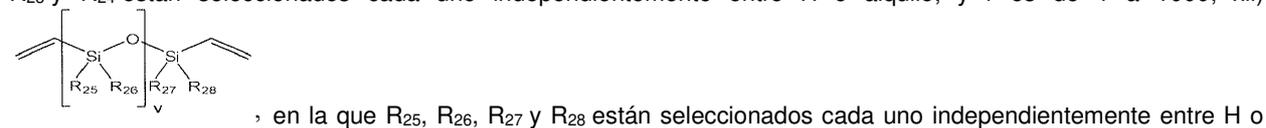
Los polienos son compuestos que contienen  $\geq 2$  restos olefínicos polimerizables por radicales libres conectados por algún tipo de grupo de enlace inerte. Estos compuestos pueden ser simétricos (todos los extremos de olefina polimerizables (cada enlace C=C terminal) iguales) o asimétricos. Los ejemplos se muestran mediante las fórmulas vii) a xiii): para los polienos simétricos, la naturaleza química de cada doble enlace terminal C=C es la misma, por ejemplo, acrilato, metacrilato, vinilo, alilo, etc.

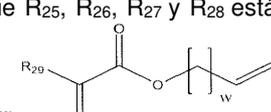


cada uno independientemente entre H o alquilo, y n es de 1 a 50; ix) , en la que R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> están seleccionados cada uno independientemente entre H o alquilo, y m es de 1 a 50; x)

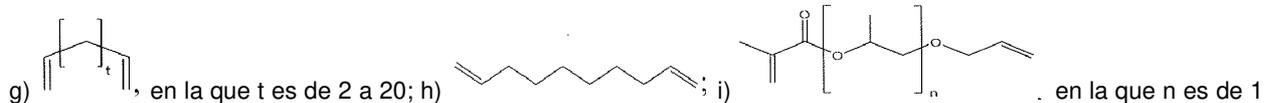


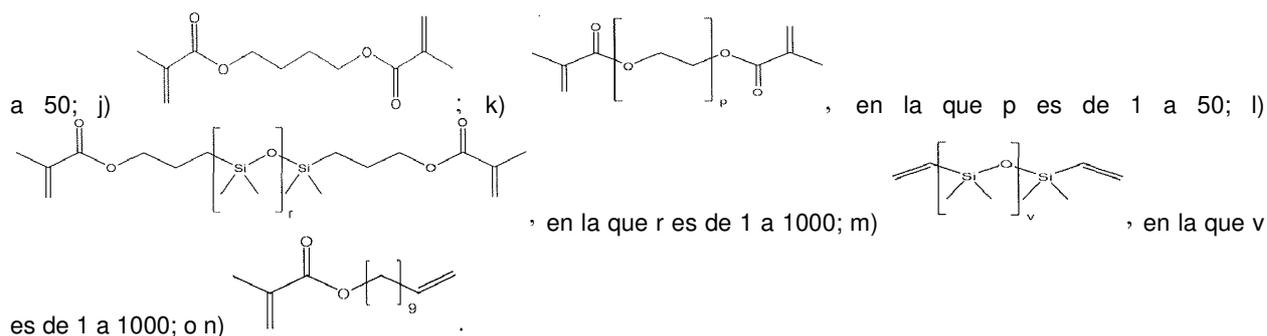
entre H o alquilo, y p es de 1 a 50; xi) , en la que R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, R<sub>23</sub> y R<sub>24</sub> están seleccionados cada uno independientemente entre H o alquilo, y r es de 1 a 1000; xii)



alquilo, y v es de 1 a 1000; y xiii) , en la que R<sub>29</sub> es H o alquilo, y w es de 1 a 20. En una

realización, el polieno está seleccionado entre las fórmulas vii), ix), x) o combinaciones de las mismas. En una realización, el polieno está seleccionado entre las fórmulas vii), ix) o x). En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado entre la estructura vii), estructura ix) en la que R<sub>13</sub>=R<sub>14</sub>, estructura x) en la que R<sub>15</sub>=R<sub>18</sub>, estructura xi) en la que R<sub>19</sub>=R<sub>24</sub>, estructura xii) o combinaciones de las mismas. En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado entre la estructura vii), estructura ix) en la que R<sub>13</sub>=R<sub>14</sub>, estructura x) en la que R<sub>15</sub>=R<sub>18</sub>, estructura xi) en la que R<sub>19</sub>=R<sub>24</sub>, o estructura xii). En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado entre la estructura vii), estructura ix) en la que R<sub>13</sub>=R<sub>14</sub> o combinaciones de las mismas. En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado entre la estructura vii) o la estructura ix) en la que R<sub>13</sub>=R<sub>14</sub>. En una realización, un proceso incluye polimerizar una mezcla que comprende un polieno simétrico y un polieno asimétrico. En otra realización, el polieno simétrico está seleccionado entre la estructura vii), estructura ix) en la que R<sub>13</sub>=R<sub>14</sub>, estructura x) en la que R<sub>15</sub>=R<sub>18</sub>, estructura v) en la que R<sub>19</sub>=R<sub>24</sub> o estructura xii); y el polieno asimétrico está seleccionado entre la estructura viii), estructura ix) en la que R<sub>13</sub>≠R<sub>14</sub>, estructura x) en la que R<sub>15</sub>≠R<sub>18</sub>, estructura xi) en la que R<sub>19</sub>≠R<sub>24</sub>, estructura xii) o estructura xiii), en la que las estructuras vii) a xiii) son como las anteriores. En una realización, el polieno simétrico está seleccionado entre la estructura vii) y la estructura ix) en la que R<sub>13</sub>=R<sub>14</sub>, y en la que polieno asimétrico está seleccionado entre las estructuras viii) o ix) en la que R<sub>13</sub>≠R<sub>14</sub>. En una realización, el polieno está seleccionado entre g) a n):





5 En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado de las estructuras a), b), d), e), f), g), h) o combinaciones de las mismas. En una realización, el polieno es un polieno simétrico seleccionado de las estructuras a), b), d), e), f), g), o h). En una realización, el polieno simétrico está seleccionado entre las estructuras a), d), f) o combinaciones de las mismas. En una realización, el polieno simétrico está seleccionado entre a), d) o f). En una realización, el polieno simétrico comprende a) o d) o f). En una realización, la mezcla comprende un polieno simétrico y un polieno asimétrico; además, el polieno simétrico está seleccionado entre las estructuras a), b), d), e), f), g), h) o combinaciones de las mismas, y el polieno asimétrico está seleccionado entre c), i) o combinaciones de las mismas.

10 En una realización, la mezcla de reacción comprende además al menos un compuesto que contiene un triple enlace carbono-carbono, como se divulga en el documento WO2016/012534, incorporado por referencia en el presente documento.

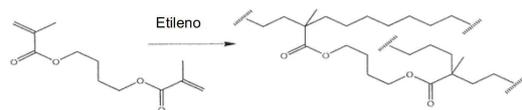
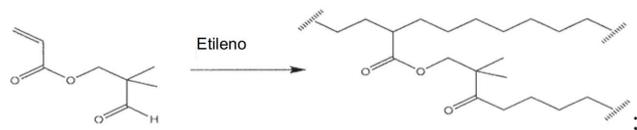
Funcionalidad y reactividad deseadas de los mCTA

15 Típicamente, se usa un CTA en la polimerización a alta presión para regular el peso molecular. Los CTA tienen la capacidad de donar un radical de hidrógeno por medio del cual se termina un radical activo de una cadena de polímero en crecimiento y se forma un nuevo radical activo en la molécula restante de agente de transferencia de cadena, cuyo radical propaga el inicio de una nueva molécula mediante la construcción de unidades monoméricas. Para los mCTA, la funcionalidad deseada del grupo CT no es el inicio de una nueva cadena polimérica y la influencia sobre el peso

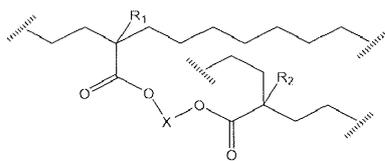
20 molecular promedio, sino el inicio de la formación de una ramificación-T o un LCB en una molécula polimérica existente. Para esta funcionalidad deseada, es importante que el grupo monomérico tenga una elevada reactividad que garantice que preferentemente más de un 90 % de mCTA se incorpora a la estructura polimérica. Una vez que el mCTA se incorpora a la estructura polimérica, una reacción adicional por parte de la funcionalidad CTA conducirá a la formación de una ramificación-T. El mCTA libre (no incorporado) aún puede actuar como un CTA clásico para iniciar una nueva molécula. Por lo tanto, es importante que los parámetros de reactividad  $r_1$  y  $r_2$ , que describen la reactividad del grupo monomérico, sean respectivamente  $\leq 0,25$  y  $\geq 4$ . La reactividad de la funcionalidad de transferencia de cadena (CT), expresada como valor  $C_s$  (véase valores  $C_s$  en la Tabla 1, a continuación), determinará la posibilidad de que un mCTA, incorporado por medio de su funcionalidad monomérica, reaccione de forma adicional para formar una ramificación-T. La probabilidad de que se incorpore un mCTA, y reaccione de forma adicional para formar una

30 ramificación-T, dependerá de la reactividad de los grupos funcionales, la ubicación de alimentación y el nivel de conversión restante en el reactor. Las reactividades más elevadas para el grupo funcional monomérico y CT mejoran respectivamente el nivel de incorporación y el nivel de ramificación-T.

Formación de ramificación-T a través de la aplicación de un CTA monomérico:



40 En estas estructuras, la notación "//////" representa una ruptura en el centro de un enlace carbono-carbono covalente en la cadena principal de hidrocarburos del polímero basado en etileno. En una realización, el polímero basado en etileno es un polietileno modificado de baja densidad, que comprende, en forma polimerizada, etileno y grupos químicos unidos derivados del polieno simétrico. En una realización adicional, el LDPE modificado comprende  $< 2,0$  % en peso, además  $< 1,0$  % en peso, de otro(s) comonomero(s), basado en el peso del LDPE modificado. La invención también proporciona un polímero basado en etileno formado a partir de un proceso de la invención. En una realización, el polímero basado en etileno comprende al menos una Estructura II:



5 , en la que  $R_1$  y  $R_2$  son iguales, y están seleccionados cada uno independientemente entre H o alquilo, o H y un grupo  $C_1-C_6$ , y en la que y X está seleccionado entre  $-(CR_2)_n-$  en la que cada R, independientemente, es H o grupo alquilo, y n es de 1 a 20, o  $-(CR_2-CR_2-O)_n-$  en la que cada R, independientemente, es H o un grupo alquilo y n es de 1 a 20. En la estructura anterior, la notación "//////" representa una ruptura en el centro de un enlace carbono-carbono covalente de la cadena principal de hidrocarburos del polímero basado en etileno.

10 En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada,  $\geq 0,2$ , o  $\geq 0,3$ , o  $\geq 0,4$  moles de "ramificaciones-T derivadas del uso de un mCTA" por cada 1000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o por cada 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero. En una realización, el polímero basado en 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 cada 1000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o por cada 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero. En una realización, el polímero basado en etileno que contiene  $> 0,3$  moles de "ramificaciones-T derivadas del uso de un mCTA" comprende, en forma reaccionada,  $\leq 3,0$ , o  $\leq 2,0$ , o  $\leq 1,5$ , o  $\leq 1,2$  moles de "ramificaciones-H totales" por cada 1000 moles de átomos de carbono incorporados en el polímero, o por cada 500 moles de unidades de etileno incorporadas en el polímero. En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada,  $\geq 0,01$ , o  $\geq 0,02$ , o  $\geq 0,03$  moles de polieno de "ramificaciones-H totales" por cada 1000 moles de átomos de carbono, y  $> 0,1$ , o  $> 0,2$ , o  $> 0,3$  moles de ramificaciones-T, derivadas del uso de un mCTA, por cada 500 moles de unidades de etileno incorporadas al polímero. En una realización, en la que se incluye al menos un polieno en la mezcla de reacción, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada,  $\geq 0,015$  moles del polieno por cada 1000 moles de átomos de carbono incorporados, o por cada 500 moles de unidades de etileno incorporadas al polímero. En una realización, en la que se incluye al menos un polieno en la mezcla de reacción, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada,  $\leq 1,0$  moles, o  $\leq 0,6$  moles, o  $\leq 0,4$  moles, o  $\leq 0,2$  moles de polieno por cada 1000 moles de átomos de carbono, o por cada 500 moles de unidades de etileno incorporadas al polímero. En una realización, el polímero basado en etileno comprende, en forma reaccionada,  $\geq 0,03$  % en peso del polieno, basado en el peso del polímero.

15 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0,1 a 100, o de 0,1 a 50, o de 0,1 a 30 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $I_2$  de 0,3 a 100, o de 0,3 a 50, o de 0,3 a 30, o de 0,5 a 30, o de 1,0 a 10 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $I_2$  de 0,3 a 100, o de 1 a 50, o de 2 a 20, o de 2 a 10 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un  $I_2$  de 1 a 20 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad  $\geq 0,916$ , o  $\geq 0,917$ , o  $\geq 0,918$ , o  $\geq 0,919$ , o  $\geq 0,920$ , o  $\geq 0,921$ , o  $\geq 0,922$ , o  $\geq 0,923$  g/cc. En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad  $\leq 0,940$  g/cc, o  $\leq 0,935$  g/cc, o  $\leq 0,932$  g/cc. En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,916 a 0,940 g/cc. En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,916 a 0,935 g/cc, o de 0,918 a 0,932 g/cc. En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,915 a 0,935, o de 0,920 a 0,930, o de 0,921 a 0,930, o de 0,918 a 0,926 g/cc. En una realización, la densidad es de 0,921 a 0,928, o de 0,921 a 0,932, o de 0,921 a 0,940 g/cc. En una realización, la densidad es de 0,916 a 0,940, o de 0,920 a 0,928, o de 0,922 a 0,940 g/cc. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un valor  $G'$  que cumple lo siguiente:  $G'$  (a  $G' = 500$  Pa,  $170^\circ C$ )  $\geq C + D \log(I_2)$ , en la que  $C = 170$  Pa,  $D = -90,0$  Pa/[log (dg/min)] e  $I_2$  es el índice de fusión. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un valor  $G'$  que cumple la siguiente relación:  $G'$  (a  $G' = 500$  Pa,  $170^\circ C$ )  $\geq C + D \log(I_2)$ , en la que  $C = 175$  Pa,  $D = -90,0$  Pa/[log (dg/min)] e  $I_2$  es el índice de fusión. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un valor  $G'$  que cumple lo siguiente:  $G'$  (a  $G' = 500$  Pa,  $170^\circ C$ )  $\geq C + D \log(I_2)$ , en la que  $C = 175$  Pa,  $D = -90,0$  Pa/[log (dg/min)] y un índice de fusión ( $I_2$ ) de 1 a 20 g/10 min.

20 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero de la invención basado en etileno. En una realización, la composición comprende además un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina con una densidad  $\leq 0,954$  g/cc. En una realización, la composición comprende además otro polímero basado en etileno que difiere del polímero basado en etileno de la invención en una o más propiedades, por ejemplo, densidad, índice de fusión ( $I_2$ ), elasticidad de fusión, resistencia en estado fundido,  $Mw(\text{conv})$ ,  $Mn(\text{conv})$  y/o  $Mw(\text{conv})/Mn(\text{conv})$ . La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención. En una realización, el artículo es una película o revestimiento, por ejemplo, un revestimiento por extrusión. En una realización, el artículo es una película. En otra realización, el artículo es un revestimiento. En una realización, el artículo es un revestimiento para un alambre o cable, y además, el alambre o cable es un alambre o cable eléctrico o de telecomunicaciones. En una realización, el artículo es una lámina revestida, y además, la lámina está seleccionada entre un metal, papel u otro sustrato polimérico o combinaciones de los mismos. En una realización adicional, la lámina revestida se usa en un diseño de alambre o cable. En otra realización, la lámina revestida se usa en una aplicación de envasado. Un polímero, composición o artículo basado en etileno de la invención puede comprender  $\geq 2$  realizaciones descritas en el presente documento.

25 Para producir un polímero basado en etileno altamente ramificado, se usa típicamente un proceso de polimerización

5 iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de reactores de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión: un autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción y varios puntos de inyección para la alimentación de iniciador y/o monómero, y un tubo con camisa que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes adecuadas, pero no limitantes, del reactor pueden ser de 100 a 3600 metros (m), o de 1000 a 2800 m. El comienzo de una zona de reacción, para cualquier tipo de reactor, se define típicamente por medio de la inyección lateral del iniciador de la reacción, etileno, CTA (o telómero), o comonómero(s), y cualquier combinación de los mismos. Se puede llevar a cabo un proceso de alta presión en autoclave o reactores tubulares que tengan una o más zonas de reacción, o en una combinación de autoclave y reactores tubulares, cada uno de los cuales comprende una o más zonas de reacción. En una realización, la configuración del reactor comprende un reactor tubular. A menudo se usa un CTA (sistema) para controlar el peso molecular. En una realización, se añaden uno o más CTA (sistema de CTA) a una polimerización de la invención. Los CTA típicamente comprenden al menos uno de los siguientes grupos: alcanos, alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes, acetatos, éteres, ésteres, mercaptanos o fosfina. En una realización adicional, un CTA comprende al menos un grupo de un alcano, un hidrocarburo insaturado, una cetona, un aldehído, un alcohol o éter. En una realización, el CTA (sistema) comprende al menos uno de los siguientes compuestos: alcanos, alquenos, aldehídos, cetonas, alcoholes, acetatos, éteres, ésteres, mercaptanos o fosfinas; o al menos uno de los siguientes compuestos: alcanos, alquenos, aldehídos o cetonas. Los CTA incluyen, pero de forma no limitante, propileno isobutano, n-butano, 1-buteno, etil metil cetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR-C, -E y -H (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol; y más preferentemente propileno, propionaldehído, butano e isobutano. En una realización, se usa de un 0,01 a un 10% en peso, basado en el peso de la mezcla de reacción total de la CTA.

10 En una realización, el(los) sistema(s) de CTA se añade(n) en al menos la zona 1 y la zona i, en la que  $i \geq 1$ , y en la que la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en la que la relación de "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" con respecto a "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción i" ( $Z_1/Z_i$ ) es  $\leq 0,90$ , o  $\leq 0,82$ , o  $\leq 0,74$  y  $\geq 0,40$ , o  $\geq 0,45$ , o  $\geq 0,50$ . En una realización, el(los) sistema(s) de CTA se añade(n) al menos a la zona 1 la zona i, en la que  $i \geq 1$ , y en la que la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en la que la relación de "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" con respecto a "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción i" ( $Z_1/Z_i$ ) es  $\geq 0,90$ , preferentemente  $\geq 0,92$ , o  $\geq 0,92$ , o  $\geq 1,00$ . En una realización, el(los) sistema(s) de CTA se añade(n) en al menos la zonas 1 y la zona i, en la que  $i \geq 1$ , y en la que la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en la que la relación de "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" con respecto a "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción i" ( $Z_1/Z_i$ ) es de 0,90 a 1,40, o de 0,90 a 1,30, o de 0,90 a 1,20, o de 0,92 a 1,40, o de 0,92 a 1,30, o de 0,92 a 1,20, o de 0,92 a 1,10, o de 0,92 a 1,00, o de 0,92 a 0,98. En una realización, el(los) sistema(s) de CTA se añade(n) en al menos la zona 1 y la zona i, en la que  $i \geq 3$ , y en la que la zona de reacción i es la última zona de reacción y está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en la que la relación de "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" con respecto a "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción i" ( $Z_1/Z_i$ ) es  $\leq 1,3$ , o  $\leq 1,2$ , o  $\leq 1,1$ . En una realización, el(los) sistema(s) de CTA se añade(n) en al menos la zona 1 y la zona i, en la que  $i \geq 3$ , y en la que la zona de reacción i es la última zona de reacción y está aguas abajo de la zona de reacción 1, y en la que la relación de "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción 1" con respecto a "la actividad del sistema de CTA en la alimentación a la zona de reacción i" ( $Z_1/Z_i$ ) es  $\geq 0,1$ , o  $\geq 0,2$ , o  $\geq 0,3$ . En una realización,  $Z_1/Z_i$  es  $\leq (0,8-0,2 \cdot \log(Cs))$ , o  $\leq (0,75-0,2 \cdot \log(Cs))$ , o  $\leq (0,7-0,2 \cdot \log(Cs))$ , en la que Cs es de 0,0001 a 10 y, en realizaciones en las que el sistema de CTA comprende dos o más CTA, Cs es Cs promedio (véase la ecuación F, a continuación). En una realización,  $Z_1/Z_i$  es  $\leq (0,8-0,2 \cdot \log(Cs))$ , o  $\leq (0,75-0,2 \cdot \log(Cs))$ , o  $\leq (0,7-0,2 \cdot \log(Cs))$ , en la que Cs es de 0,0001 a 10, en la que  $Z_1/Z_i \neq 1$  y, en realizaciones en las que el sistema de CTA comprende dos o más CTA, Cs es Cs promedio (véase la ecuación F, a continuación). En una realización, el valor global de Cs (coeficiente de actividad de transferencia de cadena) del sistema CTA aplicado es  $\leq 0,006$ , o  $\leq 0,008$ , o  $\leq 0,010$ , o  $\leq 0,015$ , o  $\leq 0,020$ , medido por medio de Mortimer et al., a 130 °C y 1360 atm.

15 En una realización, la relación en peso de la cantidad de mCTA añadida a la primera zona de reacción (zona 1) con respecto a la cantidad de mCTA añadida a la zona de reacción i-ésima es inferior a 1,00. En una realización que comprende más de dos zonas de reacción, no se alimenta mCTA a la zona de reacción 1 y la zona de reacción 2 recibe una cantidad mayor de mCTA que las zonas de reacción secuenciales. En una realización, el proceso incluye un bucle de reciclaje de alta presión y baja presión para mejorar la eficiencia del etileno, ya que etileno se convierte o consume solo parcialmente en cada pasada por el reactor. Típicamente, el nivel de conversión por cada pase por el reactor es de un 20 % a un 40 %. En una realización, la polimerización puede tener lugar en un reactor tubular como se describe en el documento WO2013/059042, que utiliza un reactor de multizona y ubicaciones alternativas de alimentación de etileno fresco para controlar la relación de etileno con respecto a CTA y, por lo tanto, las propiedades del polímero. Se puede añadir etileno fresco simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de etileno con respecto a CTA. De manera similar, la adición de puntos de adición de CTA fresco se puede seleccionar cuidadosamente para controlar las propiedades del polímero como se describe en el documento WO2013/078018. Se puede añadir CTA fresco simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de CTA con respecto a etileno. Del mismo modo, los puntos de adición y la cantidad de mCTA se pueden controlar para reducir el consumo, mientras se maximiza el valor de G' y el rendimiento en aplicaciones específicas. En una realización, el mCTA se añade a la primera, segunda o primera y segunda zonas de reacción. Del mismo modo, los puntos de adición y la cantidad de polieno de recarga (agente de ramificación) se pueden controlar con el fin de supervisar la formación de geles mientras se maximiza la propiedad deseada de mayor G' y rendimiento en aplicaciones específicas. En una

- realización, el polieno de recarga se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de polieno con respecto a etileno (por ejemplo, una relación molar). El uso de un polieno (o agente de ramificación y/o acoplamiento) para ampliar la MWD y aumentar  $G'$  impone requisitos adicionales para la selección y distribución de CTA y polieno a lo largo de un sistema de reactor, con el fin de lograr el cambio deseado en las propiedades de producto sin o minimizando posibles impactos negativos como la formación de gel, incrustaciones en el reactor, inestabilidades de proceso y baja eficiencia de polieno. Los puntos de adición y las cantidades de etileno de recarga, CTA de recarga y polieno de recarga se pueden controlar adecuadamente para lograr las proporciones deseadas de CTA con respecto a etileno y de polieno con respecto a etileno en las alimentaciones y/o las zonas de reacción. En una realización, el polieno (agente de ramificación) es un dieno simétrico, y se agrega a la polimerización en una cantidad de un 0,002 a un 0,300 % en moles, o de un 0,005 a 0,300 % en moles, basado en los moles totales de etileno y dieno simétrico agregados a la polimerización. En una realización, el polieno es un dieno asimétrico, y se agrega a la polimerización en una cantidad de un 0,0002 a un 0,300 % en moles, o de un 0,005 a un 0,300 % en moles, basado en los moles totales de etileno y dieno asimétrico agregados a la polimerización. 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  $\geq$  dos zonas de reacción. En una realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción  $i$  ( $i \geq 2$ ), y en el que la zona de reacción  $i$  está aguas abajo de la zona de reacción 1. En una realización,  $i$  es de 2-5 o de 2-4. En una realización,  $i = 2$ . En una realización, el número total de zonas de reacción =  $i$ , en la que  $i \geq 2$ . En una realización,  $i$  es de 2 a 20, o de 2 a 10, o de 2 a 6.
- En una realización, se agrega menos mCTA en masa a la zona de reacción  $i$ , donde  $i > 2$ , en comparación con la cantidad de mCTA en masa agregada a la zona de reacción 1. Como se indicó, la cantidad de mCTA se determina en función del mCTA añadido a una zona de reacción en una alimentación de recarga (es decir, sin mCTA de arrastre (desde la zona de reacción anterior)). En una realización, se añade una concentración más baja de mCTA a la zona de reacción  $i$ , donde  $i > 2$ , en comparación con la concentración de mCTA añadida a la zona de reacción 1. Por ejemplo, véase el % en peso de distribución de alimentación de BA de los Ejemplos de Invención 1-3 en la Tabla 6. En una realización, se añade mCTA tanto a la zona de reacción 1 como a la zona de reacción 2. En una realización, se añade mCTA a la zona de reacción 1, la zona de reacción 2 y la zona de reacción 3. En una realización, no se añade mCTA a la zona de reacción 1.
- En una realización, mediante el uso de un polieno en combinación con un mCTA, se añade más polieno en masa a la zona de reacción  $i$ , en comparación con la cantidad de polieno, en masa, añadido a la zona de reacción 1. Como se usó anteriormente, la cantidad de polieno se determina en función del polieno añadido a una zona de reacción en una alimentación de recarga (es decir, sin polieno de arrastre (desde la zona de reacción anterior)). En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un mCTA, se agrega más polieno, en masa, a la zona de reacción 1 en comparación con la cantidad de polieno, en masa, añadido a la zona de reacción  $i$ . Como se usó anteriormente, la cantidad de polieno se determina en función del polieno añadido a una zona de reacción en una alimentación de recarga (es decir, sin polieno de arrastre). En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un mCTA, se agrega una mayor concentración de polieno a la zona de reacción  $i$ , en comparación con la concentración de polieno añadido a la zona de reacción 1. Véase el % en peso de distribución de alimentación de BA del Ejemplo de la Invención 4 en la Tabla 6. En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un mCTA, se añade una mayor concentración de polieno a la zona de reacción 1, en comparación con la concentración de polieno añadido a la zona de reacción  $i$ . Véase el % en peso de distribución de alimentación BA del Ejemplo de la Invención 4 en la Tabla 6. En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un mCTA, se añade polieno tanto a la zona de reacción 1 como a la zona de reacción 2. En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un mCTA, se añade polieno a la zona de reacción 1, zona de reacción 2 y zona de reacción 3. En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un mCTA, se añade polieno a la zona de reacción 2 y la zona de reacción 3. En una realización mediante el uso de un polieno en combinación con un mCTA, no se añade polieno a la zona de reacción 1.
- 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. En una realización, el(los) agente(s) de ramificación se alimenta(n) a través de una etapa de compresión de un compresor secundario antes de alimentarse a cada zona de reacción que recibe el(los) agente(s) de ramificación. En otra realización, el(los) agente(s) de ramificación se alimenta(n) a través de una etapa de compresión directamente a una zona de reacción o directamente a la alimentación para una zona de reacción. La elección del punto de alimentación en la zona de reacción y/o reacción depende de varios factores, que incluyen, sin limitación, 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 presurizado, y/o la incrustación del precalentador por polimerización prematura de la(s) ramificación(es). En una realización, la concentración de mCTA en la alimentación total de etileno al reactor es  $< 2,0$ , o  $< 1,0$ , o  $< 0,5$ , o  $< 0,3$  por ciento en moles, basado en los moles totales de etileno alimentado al reactor. En una realización, la concentración de polieno en la alimentación total de etileno al reactor es  $< 0,20$ , o  $< 0,10$ , 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 mCTA frente a polieno en la alimentación total de etileno al reactor es  $\geq 1$ , o  $\geq 2$ , o  $\geq 3$ , o  $\geq 4$ , o  $\geq 6$ . En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es al menos un 10 % en peso del etileno total alimentado a la polimerización. En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de un 10 a un 100 % en peso, o de un 20 a un 80 % en peso, o de un 25 a un 75 % en

peso, o de un 30 a un 70 % en peso, o de un 40 a un 60 % en peso % del total de etileno alimentado a la polimerización. En una realización, el polímero basado en etileno comprende además uno o más comonómeros, y preferentemente un comonómero. Los comonómeros incluyen  $\alpha$ -olefinas, acetato de vinilo, acrilatos, metacrilatos, anhídridos, vinilsilanos o combinaciones de los mismos, cada uno de los cuales típicamente no tiene más de 20 átomos de carbono. En una realización, el polímero basado en etileno comprende uno o más comonómeros seleccionados de -olefinas, acetato de vinilo, acrilatos, metacrilatos, anhídridos, vinilsilanos o combinaciones de los mismos. En una realización, el polímero basado en etileno comprende un comonómero. En una realización, el polímero basado en etileno comprende  $> 90$  % en peso, además  $> 92$  % en peso y además  $> 93$  % en peso de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero. En una realización, el polímero basado en etileno comprende  $> 95$  % en peso, además  $> 98$  % en peso y además  $> 99$  % en peso de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero. En una realización, el polímero basado en 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. Preferentemente, los el (los) BA(s) se añade (n) antes del iniciador para permitir una buena dispersión del(de los) BA(s).

Un iniciador de radicales libres, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Los iniciadores de radicales libres incluyen peróxidos orgánicos que incluyen peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Los iniciadores preferidos son peroxi pivalato de t butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxi acetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo, o mezclas de los mismos. En una realización, estos iniciadores de peróxido orgánico se usan en una cantidad de un 0,001 a un 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 tiene una temperatura de vida media, en un segundo,  $> 255$  °C o  $> 260$  °C. En una realización adicional, los iniciadores se usan a una temperatura máxima de polimerización, de 320 °C a 350 °C. En una realización, el iniciador comprende al menos un grupo de peróxido incorporado en una estructura de anillo. Los ejemplos incluyen TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaano) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) de United Initiators. Véase el documento WO 02/14379 y el documento WO 01/68723.

En una realización, para el proceso de polimerización descrito en el presente documento, la temperatura máxima (o pico) para cada zona de reacción es de 150 °C a 360 °C, o de 170 °C a 350 °C, o de 200 °C a 340 °C. En una realización adicional, la temperatura máxima para cada zona de reacción que recibe polieno de recarga (es decir, polieno nuevo y/o reciclado, sin incluir el polieno de arrastre (desde la zona de reacción anterior)) es de 260 °C a 330 °C, o de 270 °C a 320 °C, o de 280 °C a 310 °C. En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es mayor que la temperatura máxima en cada zona de reacción posterior o consecutiva. En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es  $\geq 300$  °C, o  $\geq 310$  °C, o  $\geq 320$  °C. En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es  $\geq 10$  °C, o  $\geq 20$  °C, o  $\geq 30$  °C más alta que la temperatura máxima de cada zona de reacción consecutiva. En una realización, la temperatura máxima de la última zona de reacción es  $<$  la temperatura máxima 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 (de 100 a 360 MPa), o de 1200 bar a 3500 bar (de 120 a 350 MPa), o de 1500 a 3400 bar (de 150 a 340 MPa), o de 2000 a 3200 bar (de 200 a 320 MPa).

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 el que el recipiente de alimentación tiene un "gas de espacio de cabecera" que comprende menos de un 5,0 por ciento en volumen de oxígeno. En una realización, el flujo de alimentación total basado en etileno al reactor es de 30 a 400 toneladas/hora, o de 50 a 400 toneladas/hora, o de 75 a 400 toneladas/hora, o de 100 a 400 toneladas/hora. Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento. Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen estabilizadores (por ejemplo, antioxidantes), plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, materiales de relleno, agentes de deslizamiento, retardadores de llama, coadyuvantes de procesado, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes anti-formación de bloques. La composición puede, por ejemplo, comprender menos de un 10 % del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero de la invención. Una composición de la invención puede comprender además al menos otro polímero además del polímero basado en etileno de la invención.

## Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso, y todos los métodos de prueba son actuales a fecha de presentación de la presente solicitud. Los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de si el mismo se divulga específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. Al contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no sean esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no mencionado. El término "composición", como se usa en el presente documento, incluye una mezcla de materiales, que comprende la composición, así como

productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición. El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica", tal como se usan, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (sin separación de fases a nivel molecular).

5 El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero y el término "interpolímero", como se define a continuación. Se pueden incorporar trazas de impurezas en y/o dentro del polímero. El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por medio de la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros. La expresión "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero y, opcionalmente, al menos un comonómero. La expresión "interpolímero basado en etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero y al menos un comonómero. La expresión "copolímero basado en etileno" se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y un comonómero como los únicos tipos de monómero. La expresión "polímero basado en propileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de propileno polimerizado, basado en el peso del polímero y, opcionalmente, al menos un comonómero.

20 El término "polieno", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto poliinsaturado que tiene dos o más dobles enlaces carbono-carbono. Ejemplos de polienos se proporcionan con anterioridad. La expresión "sistema de CTA", tal como se usa en el presente documento, se refiere al tipo y cantidad de CTA usado en un sistema de reactor que tiene dos o más reactores o zonas de reacción, excluyendo mCTA. La expresión "CTA monomérico (mCTA)", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto polifuncional que tiene uno o más dobles enlaces carbono-carbono y que tiene uno o más grupos funcionales con un valor de actividad de transferencia de cadena (Cs) medido por medio de Mortimer a 130 °C y 1360 atm igual o mayor que 0,10. Los ejemplos de mCTA se enumeran en el presente documento. Los mCTA excluyen olefinas de hidrocarburos, tales como 1-buteno y propileno. Por ejemplo, los mCTA excluyen hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> insaturados. Las expresiones "modificador de reología" o "agente modificador de reología", tal como se usan en el presente documento, se refieren a un polieno, tal como se describe en el presente documento, que pueden cambiar la reología del polímero, por ejemplo, aumentar la resistencia en estado fundido y/o G' cuando se incorpora en el polímero. Los modificadores de reología típicos incluyen polienos simétricos y asimétricos y mCTA. La expresión "agente de ramificación", abreviada como "BA", tal como se usa en el presente documento, se refiere a componentes capaces de formar ramificaciones-H o -T en un polímero mediante las cuáles se modifica la reología del polímero, por ejemplo, aumento de G' y resistencia en estado fundido. Los BA típicos incluyen polienos asimétricos/simétricos y mCTA. La expresión "agente de acoplamiento", tal como se usa en el presente documento, se refiere a componentes capaces de formar ramificaciones-H entre dos moléculas poliméricas mediante las cuales se modifica la reología del polímero, por ejemplo, mediante el aumento de G' y resistencia en estado fundido.

El término "alquilo", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo de hidrocarburo saturado lineal, cíclico o ramificado. Los ejemplos de grupos alquilo adecuados incluyen metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo (o 2-metilpropilo), etc. En una realización, el alquilo tiene 1 a 20 átomos de carbono.

40 La expresión "proceso de polimerización a alta presión", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un proceso de polimerización de radicales libres llevado a cabo a una presión elevada de al menos 1000 bar (100 MPa). El término "alimentación" o la expresión "corriente de alimentación", tal como se usan en el presente documento, se refieren a componentes de recarga y/o reciclados añadidos a una zona de reacción en una entrada. Una alimentación puede consistir en mCTA, polieno o etileno, comprender mCTA, polieno o etileno, o comprender mCTA, polieno y etileno. La expresión "componente(s) de alimentación" se refiere al(a los) componente(s) añadido(s) a una zona de reacción en la entrada a la zona de reacción. Las expresiones "alimentación de etileno" o "corriente de alimentación de etileno", o "alimentación basada en etileno", o expresiones similares, tal como se usan en el presente documento, se refieren a etileno de recarga y/o etileno reciclado y otro(s) reaccionante(s) añadido(s) a una zona de reacción en la entrada a la zona de reacción. Típicamente, la alimentación contiene una cantidad molar mayoritaria de etileno, basada en los moles totales de todos los componentes en la corriente de alimentación.

55 Las expresiones "corriente secundaria" o "corriente de alimentación secundaria", tal como se usan en el presente documento, se refieren a la corriente de alimentación rica en etileno (típicamente un % en peso de etileno mayoritario basado en el peso total de los componentes de la corriente) a las zonas de reacción secuencial. El término "recarga", cuando se usa en el presente documento, en referencia a un reaccionante (es decir, "etileno de recarga", "CTA de recarga", "mCTA de recarga", etc.) se refiere a la corriente de alimentación del reaccionante necesaria para compensar el reaccionante convertido y/o perdido en el proceso de alta polimerización. La expresión "corriente de reciclaje", tal como se usa en el presente documento, se refiere a etileno reciclado y, opcionalmente, a otros reaccionantes y/u otros componentes que se separan del polímero después de salir del reactor y se alimentan a una o más zonas de reacción en la entrada a cada zona de reacción. La expresión "configuración de reactor" o "sistema de reactor", tal como se usa en el presente documento, se refiere a los componentes (dispositivos) usados para polimerizar y aislar un polímero. Dichos componentes/dispositivos incluyen, entre otros, uno o más reactores, un compresor secundario, un compresor primario y un compresor amplificador.

- La expresión "zona de reacción", tal 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 gracias a un medio de transferencia de calor que fluye a través de la camisa alrededor del reactor. Una zona de reacción también puede comenzar con la adición de etileno de recarga y/o radicales libres o componentes que se disocian y/o generan radicales libres. La expresión "primera zona de reacción", tal como se usa en el presente documento, se refiere a la primera zona del reactor donde se inicia la polimerización por medio de adición de radicales o componentes que se disocian y/o generan radicales. La primera zona de reacción termina en el punto donde tiene lugar una nueva alimentación de etileno de recarga y/o reciclado, radicales y/o componentes que se disocian y/o generan radicales. Las expresiones "zona de reacción posterior" o "zona de reacción secuencial", tal como se usa en el presente documento, se refieren a una zona de reactor que recibe etileno y polímero procedentes de una zona de reactor anterior, y donde los radicales y/o componentes que se disocian y/o generan radicales se añaden en la entrada de la zona del reactor posterior (o secuencial). La zona de reacción posterior (o secuencial) termina en el punto donde se produce una nueva alimentación de etileno de recarga y/o reciclado, radicales y/o componentes que se disocian y/o generan radicales; sin embargo, la zona de reacción n-ésima termina en la posición de un dispositivo de control de presión del sistema del reactor. El número de zonas de reacción posteriores (o secuenciales) es (i-1), donde i es el número total de zonas de reacción. La expresión "punto de inyección", tal como se usa en el presente documento, se refiere a la ubicación de entrada de un dispositivo (usado en un proceso de polimerización) donde se añade una corriente de alimentación al dispositivo.
- Las expresiones "constante de transferencia de cadena" y "coeficiente de transferencia de cadena", valor  $C_s$ , tal como se usan en el presente documento, se refieren a la relación entre la "tasa de transferencia de cadena" y la "tasa de propagación de etileno". Véanse las referencias de Mortimer anteriores. La expresión "actividad de transferencia de cadena", tal como se usa en el presente documento, se refiere a la suma de la concentración molar de cada componente de CTA aplicado multiplicado por su constante de transferencia de cadena ( $C_s$ ). La constante de transferencia de cadena ( $C_s$ ) es la relación de las velocidades de reacción  $k_s/k_p$ , determinada a una presión de referencia de 1360 atm y una temperatura de referencia de 130 °C. Véanse las referencias de Mortimer anteriores. La expresión "actividad de un sistema de CTA", tal como se usa en el presente documento, se refiere a la suma de los productos de una concentración de CTA y su valor  $C_s$  para cada CTA en el sistema de CTA (Véase la Ecuación B).
- El compresor amplificador (Amplificador) es un dispositivo que comprende lo siguiente: a) el reciclaje de baja presión procedente de LPS (Separador de baja presión), y b) opcionalmente, las fugas del relleno del compresor reciclado, cada uno al nivel de presión requerido en el lado de entrada del compresor primario. Un amplificador puede consistir en bastidores de compresor sencillo o múltiple, y se puede combinar potencialmente con bastidor(es) de compresor primario. El compresor primario (primario) es un dispositivo que comprende lo siguiente: a) el etileno de recarga entrante, y/o b) el reciclado a baja presión procedente del amplificador, y/o c) las fugas del relleno de compresor reciclado, cada uno en el nivel de presión requerido para alimentar el lado de entrada del compresor Hyper. El primario puede consistir en bastidores de compresor sencillo o múltiple, y se puede combinar potencialmente con bastidor(es) de compresor amplificador. El compresor Hyper (Hyper), o compresor secundario, es un dispositivo que comprende lo siguiente: a) el etileno procedente de HPR (Reciclado de Alta Presión), y/o b) el primario, cada uno a un nivel de presión requerido para alimentar el reactor en su punto de ajuste de presión de entrada. El Hyper comprende un compresor alternativo de émbolo y puede consistir en bastidor(es) de compresión sencillo o múltiple. Para cada dispositivo, se puede combinar compresión con enfriamiento intermedio.

### Métodos de ensayo

- Densidad* - Las muestras que se midieron para determinar la densidad se prepararon de acuerdo con ASTM D4703: Anexo A: Método C. Las muestras se prensaron a 190 °C y 3.000 psi (20,7 MPa) durante cinco minutos, 15 toneladas durante dos minutos, y luego se enfriaron, bajo presión, a 15 °C/min. Las mediciones de densidad se realizaron después del acondicionamiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa durante 40 horas, utilizando ASTM D792 Método B. *Índice de fusión* - El índice de fusión, o I<sub>2</sub>, se midió de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg, y se presentó en g/10 minutos. Se midió I<sub>10</sub> de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/10 kg, y se presentó en g/10 min.
- G' reológica* - La muestra utilizada en la medición G' 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. Aproximadamente se colocan 12 g de resina en el molde y se coloca una segunda pieza de papel de aluminio sobre la resina y el molde. A continuación, se coloca una segunda placa posterior sobre la parte superior del papel de aluminio. El conjunto total se coloca en una prensa de moldeo por compresión en las siguientes condiciones: 3 min a 150 °C y 10 bar (0,60 MPa), seguido de 1 min a 150 °C y 150 bar (15 MPa), seguido de un enfriamiento de "1,5 min" a temperatura ambiente a 150 bar (15 MPa). Se extrae un disco de 25 mm a partir de la placa moldeada por compresión. El grosor del disco es de aproximadamente 2,0 mm. La medición de la reología para determinar G' se realiza en un entorno de nitrógeno a 170 °C y una tensión de un 10 %. El disco extraído 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 la separación de las placas paralelas de "25 mm" se reduce lentamente a 1,65 mm. Posteriormente se deja que la muestra permanezca exactamente durante 5 minutos en estas condiciones. A continuación, se abre el horno, se recorta cuidadosamente el exceso de muestra alrededor del borde

de las placas y se cierra el horno. El módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') se miden mediante 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 utilizan 1-puntos (espaciados logarítmicamente) por cada diez unidades de frecuencia. Los datos se representan gráficamente (G' (eje Y) frente a G'' (eje X)) en una escala log-log. La escala del eje Y abarca el intervalo de 10 a 1000 Pa, mientras que la escala del eje X abarca el intervalo de 100 a 1000 Pa. El software Orchestrator se usa para seleccionar los datos en la región donde G'' está entre 200 y 800 Pa (o usando al menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustan a un modelo polinómico logarítmico utilizando la ecuación de ajuste  $Y = C1 + C2 \ln(x)$ . Usando el software Orchestrator, se determina G' para G'' igual a 500 Pa por interpolación. G' para G'' = 500 Pa.

10 *Medición del contenido de gel* - El aparato consta de una extrusora de laboratorio de 4 zonas, modelo OCS ME 20, con una "boquilla de cinta de 150 mm (boquilla de película colada)", una unidad de bobinado CR-8, una cuchilla de aire y una cámara de exploración en línea FS-3 (resolución de 50 micrómetros; disponible en OCS Optical Control Systems GmbH Hullener Feld 36, 58454 Witten, Alemania, o equivalente). Configuraciones específicas de material para fabricación de películas: Se determinar el ajuste de temperatura para las zonas de calentamiento en el cilindro y la boquilla para un polímero basado en etileno de acuerdo con los intervalos de MFR en dos grupos, como se muestra a continuación: Grupo 1: Intervalo de MFR 1,5-3 g/10 min (190 °C/2,16 kg), temperaturas: 160 (primera zona)/180/180/180/180 °C (boquilla). Grupo 2: intervalo de MFR 3-6 g/10 min (190 °C/2,16 kg), temperaturas: 150/150/150/150/150 °C. Parámetros preestablecidos: Velocidad de rotación (husillo): 70 rpm; Velocidad de arrastre: 4 m/min; el espesor de película es de 76 µm ± 5 µm. Un análisis inspecciona 50 parcelas, donde una parcela se define como un volumen de película de "24,6 cm<sup>3</sup>" que corresponde a un área superficial de "0,324 m<sup>2</sup>" para un espesor de película de 76 µm. Análisis: GI200 = la suma promedio de 50 parcelas de "las áreas de todos los geles de más de 200 µm de diámetro en cada parcela". El diámetro del gel se determina como el diámetro de un círculo que tiene un área equivalente.

#### Parte experimental

25 *Cálculos para Z1 y Zi*: La "concentración molar de la zona del reactor de un CTA j en una zona del reactor i ([CTA]<sub>ji</sub>)" se define como la "cantidad molar total de CTA inyectada en las zonas del reactor 1 a i" dividido entre la "cantidad molar total de etileno inyectado en las zonas del reactor 1 a i". Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación A, en la que j = 1 a n<sub>comp</sub>, en la que n<sub>comp</sub> es el número total de componentes de CTA en el sistema de CTA.

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

30 En la Ecuación A, j ≥ 1, n<sub>CTA,j</sub> es la "cantidad de moles de la CTA j-ésima inyectada en la zona de reactor i-ésima", y n<sub>ethi</sub> es la "cantidad de moles de etileno inyectada en la zona de reactor i-ésima". La "actividad de transferencia de un CTA (sistema) en una zona de reactor i" (Z<sub>i</sub>), donde i es de 1 a n, y n es el número total de zonas de reacción, se define como la "suma de la concentración molar de la zona del reactor de cada CTA en la zona del reactor" multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena (C<sub>s</sub>). El C<sub>s</sub> es la relación de las velocidades de reacción k<sub>s</sub>/k<sub>p</sub>, a una presión de referencia (1360 atm) y una temperatura de referencia (130 °C). Esta relación se muestra en la Ecuación B:

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

40 En la Ecuación B, [CTA]<sub>ji</sub> es la concentración del componente j de CTA en la alimentación acumulada a la zona de reacción i (como se define en la Ecuación A); C<sub>s,j</sub> son los valores de C<sub>s</sub> del componente j de CTA, y j es de 1 a n<sub>comp</sub>, en la que n<sub>comp</sub> es el número total de componentes de CTA en el sistema de CTA. Por lo tanto, la relación de la actividad de transferencia de un CTA (sistema) en una zona de reactor 1 (Z<sub>1</sub>) con respecto a la actividad de transferencia de un CTA (sistema) en una zona de reactor i (Z<sub>i</sub>) (Z<sub>1</sub>/Z<sub>i</sub>) se muestra en la Ecuación C.

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

45 Los valores de la constante de transferencia de cadena (C<sub>s</sub>) para algunos agentes de transferencia de cadena 1, derivados por medio de Mortimer a 130 °C y 1360 atm, se muestran a continuación en la Tabla siguiente.

Tabla 1

	Cs (130 °C, 1360 atm)	(0,8-0,2*log (Cs))	(0,75-0,2*log (Cs))		Cs (130 °C, 1360 atm)	(0,8-0,2*log (Cs))	(0,75-0,2*log (Cs))
Metanol	0,0021	1,34	1,29	Propileno	0,0122	1,18	1,13
Propano	0,00302	1,30	1,25	Acetona	0,0168	1,15	1,10
n-butano	0,005	1,26	1,21	Buteno-1	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

En la tabla anterior, el valor de Cs es para un sistema de CTA que contiene solo CTA observada. En la Tabla 1, los valores de Cs medidos por medio de Mortimer a 130 °C y 1360 atm en las Referencias 2, 3 y 4 y los valores límite calculados para Relación Z1/Zi. El valor de Cs es para un sistema de CTA que contiene solo CTA observada. Ref. N°. 2. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Vol. 4, p 881-900 (1966) Ref. N°.3. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Parte IV. Additional study at 1360 atm and 130 °C; Vol. 8, p1513-1523 (1970) Ref. N°. 4. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Parte VII. Very reactive and depletable transfer agents; Vol. 10, p163-168 (1972) Véase también P. Ehrlich, G.A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: 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 E, respectivamente:

5 
$$Z_i = [CTA]_i \cdot C_s \text{ (Ec. D)}$$

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_i \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_i} \text{ (Ec. E)}$$

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

$$C_s \text{ (promedio)} = \frac{\sum_1^n [CTA]_n \cdot C_{s_n}}{\sum_1^n ([CTA]_n + C_{s_n})} * C_{s_n} \text{ (Ec. F)}$$

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

$$C_s \text{ (promedio)} = \frac{[(3400 \text{ mol-ppm} * 0,0122 * 0,0122) + (1650 \text{ mol-ppm} * 0,33 * 0,33)]}{(3400 \text{ mol-ppm} * 0,0122 + 1650 \text{ mol-ppm} * 0,33)} = 0,31$$

**Modelos de simulación de polimerización**

15 Un modelo de simulación de polimerización con esquema de reacción aplicado y cinética se describe por parte de Goto y col. véase referencia a continuación. Otros contextos de reactor y moldeado de producto se encuentran disponibles en Aspen Plus of Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, EE.UU.; y PREDICI de Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemania. Las respuestas de proceso y producto predichas por estos contextos de modelo vienen 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 de autoclave bien agitado se puede usar una celda de cálculo. Para cada zona de reacción tubular se utilizan suficientes celdas de cálculo para representar con precisión los perfiles de presión, temperatura y concentración a lo largo de la zona de reacción tubular, de modo que el producto simulado y los resultados del proceso, como se informa en los resultados simulados, no cambien con la adición de más celdas. Las simulaciones de polimerización se lograron con el modelo de simulación Goto LDPE como se describe a continuación: S. Goto y col; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981 (*Título: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally*). Los datos cinéticos utilizados por Goto y col. proceden de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres en condiciones variables de temperatura, presión y concentración de polímero como se describe a continuación: K. Yamamoto, M. Sugimoto: Rate constant for long chain-branch formation in the free-radical polymerization of; J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), págs. 1067-1080 (1979). Las siguientes etapas de reacción elementales se describen por parte de Goto y cols.: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) retro-mordiente o formación de SCB, iv) transferencia a un polímero o formación de LCB, v) eliminación beta de radicales secundarios que conduce a la formación de vinilo, y vi) eliminación beta de radicales terciarios que conduce a la formación de vinilideno. Véase la Tabla 2 para ver los datos cinéticos de las reacciones principales, donde ko es el factor

preexponencial o de frecuencia;  $E_a$  es la energía de activación, que refleja la dependencia de la temperatura; y  $\Delta V$  es el volumen de activación, que refleja la dependencia de la presión. Todas las constantes cinéticas proceden de *Goto y col.* excepto los valores de  $k_0$ ,  $E_a$  y  $\Delta V$  para retro-mordiente, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (como se puede analizar mediante la técnica de RMN C13) en polietileno de alta presión, en función de las condiciones de presión y temperatura.

5

Tabla 2: Constantes cinéticas para reacciones principales

Reacción	$k_0$	$E_a$	$\Delta V$
Unidades	m <sup>3</sup> /h/kmol	cal/mol (kJ/mol)	cc/mol
Propagación	5,63E + 11	10520 (44,02)	-19,7
Terminación	3E + 11	3000 (1,26)	13
Retro-mordiente	2,6E + 12	12130 (50,75)	-14
Transferencia a polímero	1,75E + 12	14080 (58,91)	4,4
Eliminación beta de rad sec	5,82E + 11	15760 (65,94)	-22,6
Eliminación beta de rad terc	8,51E + 10	14530 (60,79)	-19,7

Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se proporcionan en la Tabla 3. Las constantes cinéticas se han calculado con ayuda de las constantes cinéticas en el valor  $C_s$  ( $k_s/k_p$ ), según lo determinado por *Mortimer* (véase referencias anteriores), y la cinética de propagación de etileno tal como se presenta por parte de *Goto y col.* (véase Tabla 2). Los datos cinéticos para los mCTA seleccionados se proporcionan en la Tabla 3. La cinética sobre "transferencia de cadena al modificador" describe la funcionalidad de CTA, mientras que la funcionalidad monomérica se describe por medio de las "relaciones de reactividad". Los grupos monoméricos en los mCTA y los polienos se han descrito y modelado mediante la asignación de las relaciones de reactividad cinética  $r_1$  y  $r_2$  (véase Tablas 3 y 4). Las relaciones de reactividad 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 ( $\Delta V$ ). En las simulaciones, se asume que los polienos no exhiben actividad adicional de transferencia de cadena. Además, para el consumo total, la incorporación y la formación de ramificaciones-H (intermoleculares e intramoleculares), se ha asumido que, después de la incorporación de un grupo funcional, la reactividad del otro grupo funcional no se ve afectada. En realidad, la reactividad del segundo grupo funcional disminuye después de la incorporación del polieno a través de su grupo funcional primario en la molécula polimérica. Sin embargo, esta suposición no afecta a la primera parte del presente estudio, como se describe en las Tablas 5 y 6. La segunda parte del estudio, que comprende los resultados reales de polimerización y las simulaciones de estos, se centra en la incorporación del modificador de reología en el polímero. y la conversión en ramificaciones-H, para aumentar la resistencia en estado fundido y los valores de  $G'$  del polímero.

10

15

20

25

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

Componente	Transferencia de cadena a modificador			Relaciones de reactividad	
	$k_{ao}$ m <sup>3</sup> / h/kgmol	$E_a$ cal/mol (kJ/mol)	$\Delta V$ cc/mol	$r_1$ ( $k_{11}/k_{12}$ )	$r_2$ ( $k_{22}/k_{21}$ )
Propileno (CTA)	2,20E + 11	13220 (55,31)	-16,7	3,10	0,77
Propionaldehído (CTA)	1,07E + 11	9720 (40,67)	-8,4	0,00	0,00
Isobutano (CTA)	3,51E + 11	14020 (58,66)	-16,7	0,00	0,00
mCTA	1,88E+11*	10520* (44,01)	-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 de modelo bifuncional)

		$r_{1B}/r_{1A}$	$r_1 (k_{11}/k_{12})$	$r_2 (k_{22}/k_{21})$
bi-acrilato sim	Enlace A	1	0,08	12,50
	Enlace B		0,08	12,50
HC dieno sim	Enlace A	1	1	1
	Enlace B		1	1
BDMA	Enlace A	1	0,08	12,50
	Enlace B		0,08	12,50
PPG-AEMA	Enlace A	1	0,08	12,50
	Enlace B		0,4	2,5

bi-acrilato simétrico = bi-acrilato simétrico. HC dieno sim = dieno de hidrocarburo simétrico.  
BDMA = dimetacrilato de 1,4-butanodiol. PPG-AEMA = metacrilato de éter alílico de poli (propilenglicol).

### Estudio 1 - Polimerizaciones simuladas (comparativas y de la invención)

#### Descripción de diagramas de flujo y CTA y/o distribuciones de alimentación de polieno - Visión general

5 Aparte de lo mencionado en los diagramas de flujo en las Figuras 2-4, descritos a continuación, la alimentación de polieno se puede distribuir opcional y libremente sobre las principales corrientes de compresión alimentadas y/o distribuidas sobre las corrientes secundarias (20) y/o (21) y/o la corriente frontal (9). Las corrientes de polieno (6) se pueden alimentar en la(s) entrada(s), etapa(s) intermedia(s), salida(s) del Hyper y/o directamente en las zonas de reacción. Además, el polieno se puede dosificar opcionalmente en la entrada, la salida o las etapas intermedias de los

10 compresores primario y/o amplificador. Para cada polimerización, en el Reactor, la polimerización se inicia con ayuda de sistemas de iniciación de radicales libres, inyectados y/o activados en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto establecido mediante regulación de concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa en el separador de alta presión (HPS). El HPS separa la mezcla de

15 reacción en una corriente rica en etileno (15), que contiene cantidades menores de ceras y/o polímero retenido, y una corriente rica en polímero (11), que se envía para una separación adicional al LPS. La corriente de etileno (15) se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas y/o inertes. El polímero separado en LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno retirado (13) en el LPS se alimenta al

20 amplificador, donde, durante la compresión, los condensados tales como disolvente, aceite lubricante y otros se recogen y eliminan a través de la corriente (14). La salida del amplificador se combina con una corriente de etileno de recarga (1), y además se comprime de forma adicional por medio del primario.

25 **Descripción del diagrama de flujo usado para los Ej.C. 11-14 y Ej.I. 1** - La Figura 1 muestra el esquema de flujo de una configuración de planta de polimerización de alta presión simulada que contiene un reactor tubular con una distribución de alimentación de etileno de 100/0/0/0. La corriente (1) es la composición de etileno de recarga, que se comprime junto con la salida del amplificador por medio del primario hasta la corriente (2). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (18) y se alimenta en la entrada del "Hyper". El Hyper presuriza la corriente de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). La corriente (4) representa la alimentación de recarga del sistema CTA. Las corrientes de recarga de CTA (4) se pueden alimentar en la entrada(s), etapa(s) intermedia(s), salida(s) del Hyper 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 amplificador. El sistema CTA puede consistir en componentes sencillos y/o múltiples e incluye diferentes composiciones. La corriente (6) representa la alimentación de polieno. La temperatura de descarga del Hyper está típicamente dentro del intervalo de 60 a 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura dentro del intervalo de 130 a 180 °C, mientras que el etileno de la alimentación secundaria se alimenta al reactor a la temperatura de descarga Hyper o se enfría antes de la alimentación al reactor. Para las dimensiones y configuración del reactor, consultar la Tabla 5.

40 **Descripción del diagrama de flujo utilizado para Ej.C. 15** - La Figura 2 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular para el Ej.Comp. 15. La corriente (1), etileno de recarga, se comprime junto con la salida del amplificador mediante el sistema de compresor primario, lo que da como resultado el flujo (2). La corriente (2) se alimenta junto con etileno adicional a partir de la corriente de reciclaje de alta presión (18), a través de la línea 4, hasta la parte de compresor Hyper que alimenta la corriente secundaria (21) del reactor. La

parte del compresor Hyper que alimenta la corriente frontal (9) recibe alimentación de etileno a través de la línea (19) procedente de la corriente de reciclaje de alta presión (18). La parte del compresor Hyper que alimenta la corriente secundaria (20) recibe alimentación de etileno desde la corriente de reciclaje de alta presión (18). El sistema CTA de recarga se puede alimentar a través de la línea (7a) y la línea (7b). Para ver la influencia de la distribución de CTA de recarga sobre la línea (7a) y (7b) en la concentración de CTA en las zonas del reactor, véase la Tabla 6.

**Descripción del diagrama de flujo utilizado para los Ej.C. 16-18 y Ej.I. 2** - La Figura 3 muestra el esquema de flujo usado para producir los Ej.C. 16-18 y el Ej.I. 2. La corriente (1) de etileno de recarga se comprime junto con la salida del amplificador mediante el sistema del compresor primario, lo que da como resultado el flujo (2). La corriente (2) se alimenta junto con etileno adicional procedente de la corriente de reciclaje de alta presión (18) a través de la línea (5) y la línea (19) a las partes del compresor Hyper que alimentan respectivamente la corriente secundaria (20) y la corriente (9) del Reactor. La parte de compresor Hyper que alimenta la corriente secundaria (21) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4) desde la corriente de reciclaje de alta presión (18). El sistema CTA de recarga se puede alimentar a través de la línea (7a) y la línea (7b). La distribución de CTA de recarga 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. Véase la Tabla 5.

**Descripción del diagrama de flujo utilizado para los Ej.C. 19-20 y Ej.I. 3-4** - La Figura 4 muestra el esquema de flujo usado para producir los Ej.C. 19 y 20 y Ej.I. 3 y 4. La corriente (1), etileno de recarga, 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 procedente de la corriente de reciclaje de alta presión (19) a través de las líneas (19), (5) y (4), a las partes del compresor Hyper que comprimen respectivamente la corriente frontal (9) y las corrientes secundarias (20) y (21) del Reactor. La corriente (6) representa la alimentación de polieno. El CTA se alimenta a través de la línea (7) al amplificador. Opcionalmente, el CTA se puede alimentar a la entrada, etapas intermedias o a la salida del primario o en línea (18). Véase la Tabla 5.

**Condiciones generales de polimerización usadas en los Ej.C. 11-20 y Ej.I. 1-4** - En los Ej.C. 11-20 y Ej.I. 1-4, la concentración de CTA se ajusta para lograr un producto con un índice de fusión ( $I_2$ ) de 4 g/10 min. La variación en el índice de fusión del producto es posible al disminuir o aumentar la concentración de CTA.

**Configuraciones de reactor y alimentación usadas en los Ej.C. 11-20 y Ej.I. 1-4** - La Tabla 5 muestra la configuración del reactor (es decir, dimensiones, diseño, distribución de alimentación de etileno aplicada) utilizada para las polimerizaciones simuladas comparativas y de la invención. El tipo y la distribución de polienos se muestran en la Tabla 6. Las distribuciones de alimentación muestran el porcentaje de la corriente de alimentación total de etileno o polieno alimentada a cada zona de reacción. La notación "100/0/0/0" significa que toda la alimentación total de etileno o polieno se introduce en la primera zona de reacción, mientras que no se alimentan corrientes de alimentación de recarga en 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. Asimismo, la notación "25/25/50/0/0" significa que el 25 % de la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la primera y segunda zonas de reacción y el 50 % de la alimentación total de etileno o polieno se alimenta a la tercera zona de reacción, mientras que no se alimentan corrientes de alimentación de recarga a las zonas de reacción cuarta y quinta. El etileno o polieno recibido en la 4ª y 5ª zonas de reacción es arrastrado desde las zonas de reacción anteriores. Otras columnas de la Tabla 5 proporcionan información sobre el nivel de presión y la temperatura de inicio en la entrada de la primera zona de reacción, la temperatura de alimentación de etileno cuando se aplica una corriente de alimentación de etileno secundaria y las temperaturas máximas o pico en cada zona de reacción (Rx). La temperatura de alimentación de etileno se puede rebajar y/o controlar opcionalmente con un enfriador. Los perfiles de temperatura del reactor se aportan en las Figuras 9 para las configuraciones de alimentación de etileno 100/0/0/0 y 25/25/50/0/0, respectivamente. En estos diagramas, todas las zonas de reacción tienen una sección de enfriamiento; no obstante, se pueden usar múltiples secciones de enfriamiento, con medios de transferencia de calor en contracorriente o co-corriente, que operan a temperaturas de entrada diferenciadas. Se pueden aplicar diferentes medios de enfriamiento y/o calentamiento para las secciones de enfriamiento y/o precalentamiento del reactor. Los medios de enfriamiento/calentamiento comprenden agua, agua a presión (se puede variar el nivel de temperatura), condensado, condensado en ebullición, etc. La temperatura del medio de enfriamiento está típicamente dentro del intervalo de 0 a 220 °C, mientras que la temperatura para los servicios de precalentamiento está típicamente dentro del intervalo de 100 a 250 °C. El enfriamiento/calentamiento se aplica a través de camisas alrededor de los tubos de alta presión por flujo de co-corriente o contracorriente. En las simulaciones, el enfriamiento/precalentamiento se aplicó por contracorriente y con una sección de enfriamiento por cada zona de reacción.

**Ej.C. 11 y 12** - Muestran simulaciones con diferentes CTA, respectivamente isobutano y PA, sin alimentar agente de ramificación. Todo el CTA de recarga se alimenta junto con la alimentación de etileno al reactor frontal. La relación de concentración de CTA en la entrada/salida ( $Z_1/Z_i$ ) es 1. Las condiciones del proceso se muestran en la Tabla 5, mientras que los niveles de ramificación y conversión pronosticados se muestran en la Tabla 6. Los niveles de ramificación, SCB y LCB y conversión son bastante similares, excepto por pequeñas variaciones en los niveles de SCB provocadas por la alta concentración molar de isobutano necesaria, lo que resulta en una menor concentración efectiva de etileno en el reactor por el cual se favorece la reacción SBC con respecto a la reacción de propagación en caso de isobutano como CTA. Los niveles de LCB pronosticados no indican una diferencia en MWD para ambos polímeros comparativos; sin embargo, los datos de los Ej.C. 1', 2' y 3', producidos en condiciones de proceso similares

(véase las Tablas 7 y 8), excepto por el tipo y distribución de CTA, muestran que el uso de un CTA de baja actividad como isobutano y/o la distribución del CTA más hacia la parte posterior de reactor ( $Z1/Zi$  menor de 1) amplía el MWD como lo indican los datos de  $G'$  de la Tabla 11. Se puede concluir que Ej.C. 11, llevado a cabo con isobutano como CTA, tiene un valor  $G'$  mayor que el Ej.C. 12 llevado a cabo con propionaldehído como CTA a pesar de los niveles comparables de LCB. Esto significa que cuando se aplica un agente de ramificación para lograr un nivel más elevado de  $G'$ , se necesita alimentar, incorporar y convertir menos agente de ramificación en ramificaciones-H cuando se usa isobutano en comparación con el caso de usar propionaldehído como CTA. Una menor cantidad de agente de ramificación a alimentar, con el fin de alcanzar un nivel más bajo de ramificaciones-H en el polímero, significa un menor coste y un menor riesgo de inestabilidad del reactor, incrustaciones y formación de gel en el polímero.

**Ej.C. 13 y 14** - Muestran simulaciones en condiciones de proceso similares usando respectivamente bi-acrilato simétrico y HC-dieno como agente de ramificación. Debido a las mismas condiciones de proceso y la misma distribución y tipo (isobutano) de CTA, MWD de partida,  $G'$  y ME antes de añadir el agente de ramificación son similares. Las condiciones del proceso se muestran en la Tabla 5, mientras que los niveles de ramificación y conversión pronosticados se muestran en la Tabla 6. Para alcanzar los valores deseados de MWD, ME o  $G'$ , se debe formar el mismo nivel de ramificaciones-H en el polímero. El nivel de conversión en ramificaciones-H para bi-acrilato simétrico y HC-dieno de un 99,4 % y un 22,2 % respectivamente muestra que a una escala molar se debe alimentar aproximadamente 4,5 veces más HC-dieno frente a bi-acrilato simétrico para alcanzar un nivel similar de ramificaciones-H y que el polímero contiene un elevado nivel de HC-dieno residual debido al nivel de incorporación de un 59,3 % frente a la incorporación casi completa de un 99,99 % para bi-acrilato simétrico. El **Ej.I. 1** se realiza en la misma condición de proceso que el Ej.C. 11. Para aumentar  $G'$ , se añade mCTA, como en la Tabla 3; mCTA solo añade ramificaciones-T a la estructura molecular y, por lo tanto, se necesita una mayor cantidad de ramificaciones-T por cada 1000 carbonos en comparación con los niveles de ramificaciones-H de los Ej.C. 13 y 14. El nivel de incorporación es de un 99,6 % debido a la alta reactividad del comonomero, pero debido a la baja reactividad de CTA, solo un 14,3 % de mCTA se convierte en ramificaciones-T. El mayor nivel de ramificaciones-T necesarias y la baja tasa de conversión en ramificaciones-T provocan un consumo molar 74 veces mayor de mCTA en comparación con el bi-acrilato simétrico. **Ej.C. 15 y 16** - Muestran simulaciones para la configuración del reactor con dos corrientes de alimentación secundarias de etileno y una distribución de alimentación de etileno de 25/25/50/0/0 sobre las cinco zonas de reacción. Se usa propionaldehído como CTA con diferentes distribuciones ( $Z1/Zi$ ) de 1,33 y 0,067 respectivamente para los Ej.C. 15 y 16. Las condiciones del proceso se muestran en la Tabla 5, mientras que la ramificación prevista (LCB y SCB) y los niveles de conversión se muestran en la Tabla 6. Como se aprende a partir de los Ej.C. 2' y 3', estas diferentes distribuciones de alimentación de CTA afectarán fuertemente el valor de  $G'$ . El Ej.C. 12 con un valor  $Z1/Zi$  de 1,33 dará como resultado un producto MWD más estrecha con un valor  $G'$  más bajo y, por lo tanto, se necesita más agente de ramificación para alcanzar los valores necesarios de  $G'$  objetivo, por ejemplo, rendimiento del producto de revestimiento por extrusión. Por otro lado, el Ej.C. 13 que usa propionaldehído como CTA con una distribución de CTA más hacia la parte posterior del reactor permite la producción de un producto de MWD más amplia con un mayor valor de  $G'$ , a pesar del uso de un CTA de actividad elevada. **Ej.C. 17** - Muestra simulaciones para la configuración del reactor con dos corrientes de alimentación secundaria de etileno y una distribución de alimentación de etileno de 25/25/50/0/0 sobre las cinco zonas de reacción. El propileno se usa como CTA con una distribución ( $Z1/Zi$ ) de 0,67. Las condiciones del proceso se muestran en la Tabla 5, mientras que la ramificación prevista (LCB y SCB) y los niveles de conversión se muestran en la Tabla 6. El Ej.C. 17 usa propileno como CTA con una distribución del propileno mayor de los que permite la parte posterior del reactor, cuando se aplica una producción de agente de ramificación de un producto MWD amplia con altos valores de  $G'$ , con cantidades de alimentación más bajas de agente de ramificación y un nivel de ramificación-H formado a pesar del uso de un CTA con mayor actividad de transferencia de cadena. **Ej.C. 18** - Las mismas condiciones de proceso que en el Ej.C. 16. Además, se añade bi-acrilato simétrico para aumentar  $G'$ . **Ej.I. 2** - Se usan las mismas condiciones de proceso que en el Ej.C. 18. En lugar de añadir el bi-acrilato simétrico, se añade mCTA para aumentar  $G'$ . **Ej.C. 19** - Se usa isobutano como CTA e incluso se distribuye ( $Z1/Zi = 1$ ); para aumentar  $G'$  se añade HC-dieno. **Ej.I. 3** - Se usa isobutano como CTA e incluso se distribuye ( $Z1/Zi = 1$ ); para aumentar  $G'$  se añade mCTA. **Ej.C. 20** - Se usa isobutano como CTA e incluso se distribuye ( $Z1/Zi = 1$ ); para aumentar  $G'$  se añade bi-acrilato simétrico. **Ej.I. 4** - Se usa isobutano como CTA e incluso se distribuye ( $Z1/Zi = 1$ ); para aumentar  $G'$  se añade una mezcla de mCTA y bi-acrilato simétrico. La Tabla 6 muestra los niveles simulados de conversión de etileno y polieno (agente de ramificación), la frecuencia de SCB y LCB en el polímero y el nivel de conversión de mCTA y/o polieno en ramificaciones-H y/o ramificaciones-T. El polieno simétrico de bi-acrilato proporciona una incorporación y conversión casi completa en ramificaciones-H en el polímero. El bi-acrilato simétrico permite cambiar la distribución simétrica de bi-acrilato desde la zona de reacción frontal hasta la segunda y tercera zonas de reacción, con un impacto menor en el nivel de incorporación de bi-acrilato simétrico y el nivel de conversión en ramificaciones-H. Esto permite una distribución más homogénea de la formación de ramificaciones-H en el polímero. La distribución uniforme de bi-acrilato simétrico con corrientes de alimentación de etileno, como se simula en el Comparativo 13, 18 y 20, conduce a niveles de acumulación y niveles de ramificación-H muy variables en el polímero, ya que el bi-acrilato simétrico de recarga se incorpora rápidamente y se agota en una zona de reacción, por lo cual la concentración de bi-acrilato simétrico se diluye o agota en la(s) siguiente(s) zona(s) de reacción. Resulta deseable reducir el nivel necesario de ramificación-H y/o distribuir mejor el nivel de ramificación-H sobre el polímero desde el punto de vista de coste, así como disminuir el potencial de formación de gel debido a la reticulación por medio de la formación localizada de ramificación-H inter e intramolecular. La aplicación de un HC-dieno, como se muestra en los Ej.C. 14 y 19, proporciona niveles de incorporación más bajos y una conversión muy reducida en ramificaciones-H. Para estos tipos de polienos, se hace deseable alimentar el polieno en las zonas de reacción frontales, para

5 maximizar el nivel de incorporación y la conversión en ramificaciones-H, como se muestra en los ejemplos de la invención. Los niveles de conversión más bajos en ramificaciones-H para HC-dieno frente a bi-acrilato simétrico, implican que la alimentación molar de HC-dieno frente a bi-acrilato simétrico para lograr un nivel de ramificación-H de 0,1/1000 C deben ser, respectivamente, un factor 4 y 3 superiores para una configuración de proceso de etileno 100/0/0/0 y 25/25/50/0/0. Además, el uso de un HC-dieno conduce a un alto nivel de polieno libre residual en el polímero. El uso de un mCTA, como se muestra en Ej.l. 1 y 2, proporciona el nivel deseado de ramificaciones-T o ramificaciones de cadena larga adicionales, al tiempo que evita la reticulación y la formación de gel en el polímero. El mCTA seleccionado ofrece un buen nivel de incorporación, aunque el nivel de consumo global y el nivel de concentración aplicada sean elevados, debido a los bajos niveles de conversión a ramificaciones-T de, respectivamente, un 14,3, 18,3 y 18,3 % para los Ej.l. 1, 2 y 3, respectivamente. El consumo molar de mCTA frente a un polieno se ve afectado por el menor impacto de una ramificación-T o de cadena larga frente a una ramificación-H en la reología, y adicionalmente por la menor conversión en ramificación-T. El efecto combinado podría conducir a un nivel de consumo molar 50 veces mayor o más para mCTA frente a un polieno. La selección de un CTA de actividad elevada, en combinación con la distribución de CTA más en la parte frontal del reactor, aumentaría aún más el consumo de mCTA, dando como resultado un coste aún más alto y un mayor nivel residual en el polímero. La combinación de una selección y distribución de CTA favorables, con una combinación de mCTA y polieno, como se muestra en el Ej.l. 4, resulta eficaz para reducir el consumo de mCTA, así como para reducir los efectos secundarios negativos mediante el uso de un polieno, solo, para lograr la reología deseada.

Tabla 5: Configuraciones de reactor, modos de alimentación, condiciones de proceso y CTA utilizados

	Nº. de zonas Rx #	Distribución de alimentación de etileno. sobre zonas-Rx % masa de etileno	Entrada del reactor presión bar (MPa)	Temp. de inicio en la zona 1-Rx °C	Temperatura. de alimentación secundaria de etileno °C	Temperatura máxima en zonas-Rx °C	CTA	Ratio de conc. de CTA Z1/Zi
Ej.C. 11-14 y Ej.l. 1: diámetro interior del tubo (60 mm) y longitud de la zona-Rx (distribución): 1600 m (400-400-400-400)								
Ej.C. 11	4	100/0/0/0	2500 (250)	150		4*305	isobutano	1
Ej.C. 12	4	100/0/0/0	2500 (250)	150		4*305	PA	1
Ej.C. 13	4	100/0/0/0	2500 (250)	150		4*305	isobutano	1
Ej.C. 14	5	100/0/0/0	2500 (250)	150		4*305	isobutano	1
Ej.l. 1	4	100/0/0/0	2500 (250)	150		4*305	isobutano	1
Ej.C. 15-20 y Ej.l. 2-4: tubo de diámetro interno 35-50-60-60-60 mm y longitud de zona-Rx (distrib.): 1700 m (150-150-500-500-400)								
Ej.C. 15	5	25/25/50/0/0	2500 (250)	150	80	5*300	PA	1,33
Ej.C. 16	5	25/25/50/0/0	2500 (250)	150	80	5*300	PA	0,67
Ej.C. 17	5	25/25/50/0/0	2500 (250)	150	80	5*300	Propileno	0,67
Ej.C. 18	5	25/25/50/0/0	2500 (250)	150	80	5*300	PA	0,67
Ej.l. 2	5	25/25/50/0/0	2500 (250)	150	80	5*300	PA	0,67
Ej.C. 19	5	25/25/50/0/0	2500 (250)	150	80	5*300	isobutano	1
Ej.l. 3	5	25/25/50/0/0	2500 (250)	150	80	5*300	isobutano	1
Ej.C. 20	5	25/25/50/0/0	2500 (250)	150	80	5*300	isobutano	1
Ej.l. 4	5	25/25/50/0/0	2500 (250)	150	80	5*300	isobutano	1
* El isobutano (CTA) tiene un valor de Cs, a 130 °C y 1360 atm, de 0,0072 ** Ej.C. = Ejemplo Comp.; Ej.l. = Ejemplo Inv. Ej.C. 11-20 y Ej.l. 1-4 son cada uno de ellos un ejemplo comparativo simulado.								

Tabla 6: Tipo y distribución de polienos e incorporación prevista, conversiones y niveles de ramificación

		Distribución de alimentación de BA % en peso	Nº. LCB /1000C	Nº. SCB /1000C	Conv % en peso	Nivel de Incorp. %	Conv. en H (o T) %	Nivel de ramif. H (o T) /1000C	LCB total (o T)
Ej.C. 11-12 y Ej.I. 1-3: diámetro interior de tubo (60 mm) y longitud de zona Rx (distribución): 1600 m (400-400-400-400)									
Ej.C. 11	ninguna		4,6±0,1	27,3	35,3				
Ej.C. 12	ninguna		4,6±0,1	26	35,9				
Ej.C. 13	bi-acrilato simétrico	100/0/0/0	4,6±0,1	27	36,3	99,99	99,4	0,094	4,6
Ej.C. 14	HC-dieno	100/0/0/0	4,6±0,1	25,9	36,4	59,3	22,2	0,075	4,6
Ej.I. 1	Mono CTA	100/0/0/0	4,6±0,1	28,6	36,8	99,6	(14,3)	(1,0)	5,6
Ej.C. 13-15 y Ej.I. 4-7: diámetro interior de tubo 35-50-60-60-60 mm y longitud de la zona-Rx (distrib.): 1700 m (150-150-500-500-400)									
Ej.C. 15	ninguna		4,7±0,1	25,6±0,2	37,3				
Ej.C. 16	ninguna		4,7±0,1	25,6±0,2	36,5				
Ej.C. 17	ninguna		4,7±0,1	29,5±0,2	36,3				
Ej.C. 18	bi-acrilato simétrico	25/25/50/0/0	4,7±0,1	25,6±0,2	37,4	99,99	99,2	0,102	4,7
Ej.I. 2	Mono CTA	50/50/0/0/0	4,7±0,1	25,6±0,2	37	99,9	(18,3)	(1,0)	5,7
Ej.C. 19	HC-dieno	50/50/0/0/0	4,7±0,1	25,6±0,2	38,3	70,8	30,2	0,105	4,7
Ej.I. 3	Mono CTA	50/50/0/0/0	4,7±0,1	25,6±0,2	37	99,9	(18,3)	1,0	5,7
Ej.C. 20	bi-acrilato simétrico	25/25/50/0/0	4,7±0,1	25,6±0,2	37,4	99,99	99,2	0,051	4,7
Ej.C. 11-20 y Ej.I. 1-4 son cada uno de ellos un ejemplo comparativo simulado.									

**Estudio 2 - Polimerizaciones reales (Ej.C. 1'-Ej.C. 10')**

5 Para las polimerizaciones reales, cada polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. Los peróxidos orgánicos (véase Tabla 7) se alimentaron 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 este agua a través de la camisa del reactor. Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistió en la corriente de salida procedente de la zona de reacción previa y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadida. El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron a través de un reciclaje de alta presión y un reciclaje de baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de los sistemas de compresores amplificador, Primario e Hiper (secundario), de acuerdo con los datos del esquema de flujo que se muestran en la Figura 6. El polímero se extruyó y se peletizó (aproximadamente 30 pellas por gramo) usando un extrusor de husillo individual.

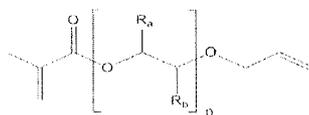
Tabla 7: Iniciadores

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

15

**Descripción y síntesis de metacrilato de éter alílico de poli (propilenglicol) asimétrico (PPG-AEMA) usado en los Ej.C. 4', 5', 6', 7' y 9' como agente de ramificación en las polimerizaciones reales:** Todos los monómeros de metacrilato se prepararon de acuerdo con el método del Ej.1 de la patente de Estados Unidos 4.916.255. En este

caso, se usó XUS-13402.00, un poliglicol de The Dow Chemical Company para preparar el metacrilato de éter alílico de poli (propilenglicol). La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con 3 zonas de reacción, como se ha comentado anteriormente para Ej.C. 1'. Todas las condiciones del proceso son las mismas que para Ej.C. 1', exceptuando que se añadió el modificador de reología (PPG-AEMA = metacrilato de éter alílico de polipropilenglicol (diene asimétrico)) a través de la corriente n°. 7 y 6. Véase las Tablas 7-9. La estructura y las propiedades adicionales para PPG-AEMA se pueden encontrar a continuación:



Estructura III, 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).

10 **Descripción del diagrama de flujo usado para los Ej.C. 2' y 7'** - La Figura 5 muestra el flujo de la polimerización con un reactor tubular para los Ej.C. 2' y 7'. La corriente (1), etileno de recarga, se comprime junto con la salida del amplificador mediante el sistema de compresor primario, lo que da como resultado el flujo (3) y (2). La corriente (3) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente de reciclaje de alta presión (19) a través de la línea (4) a la parte del compresor Hyper que alimenta el lado (8) del Reactor. El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de la línea (20) y (21) hasta el lado del reactor. La parte del compresor Hyper que alimenta la corriente frontal (9) recibe alimentación de etileno a través de la línea (19) y (5) desde la corriente de reciclaje de alta presión (19). La línea (6) y la línea (7) representan líneas para alimentar por separado CTA y el agente de ramificación a la línea (4) y la línea (5), respectivamente.

20 **Descripción del diagrama de flujo usado para los Ej.C. 1', 4', 6', 8' y 9'** - La Figura 6 muestra el esquema de flujo de la polimerización con un reactor tubular para los Ej.C. 1', 4', 6', 8' y 9'. La corriente (1), etileno de recarga, se comprime junto con la salida del amplificador mediante dos compresores primarios paralelos A + B, ambos tienen una capacidad similar, lo que tiene como resultado el flujo (2) y el flujo (3). El CTA se agrega a través de (22) a la alimentación del compresor primario A. La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (18) y se distribuye por el flujo (4) y el flujo (19). La parte del compresor Hyper que alimenta el frontal (9) del reactor, recibe de la línea (18) alimentación de etileno a través de la línea (19) y la línea (5). La parte del compresor Hyper que alimenta la corriente secundaria (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) hasta el lado del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (3) y etileno adicional desde la línea (18). El Hyper presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de polieno.

35 **Descripción del diagrama de flujo usado para los Ej.C. 3' y 5'** - La Figura 7 muestra el esquema de flujo de la polimerización con un reactor tubular para los Ej.C. 3' y 5'. La corriente (1), etileno de recarga, se comprime junto con la salida del amplificador mediante el sistema de compresor primario, lo que da como resultado el flujo (3). La corriente (3) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (19) y se alimenta a través de la línea (5) a la parte del compresor Hyper que alimenta el frontal (9) del Reactor. La parte del compresor Hyper que alimenta la corriente secundaria (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) hasta el lado del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (18). El CTA se alimenta a través de la línea (23). El Hyper presuriza las corrientes de alimentación de etileno hasta un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de polieno.

45 **Descripción del diagrama de flujo usado para Ej. C. 10'** - La Figura 8 muestra el esquema de flujo de la polimerización con un reactor tubular para Ej. C. 10'. La corriente (1), recarga de etileno, se comprime junto con la salida del amplificador 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 alta presión (19) a través de la línea 5 a la parte del compresor Hyper que alimenta el frente (9) del Reactor. La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (17) dando como resultado la corriente (18). La parte Hyper que alimenta la corriente secundaria (8) recibe alimentación de etileno a través de la línea (18) y (5). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de la línea (20) y (21) al lado del reactor. La línea (6) y la línea (7) representan cada una de las líneas separadas para alimentar por separado el CTA y el agente de ramificación a la línea (4) y la línea (5) respectivamente.

55 **Ej.C. 1' (Polímero basado en etileno comparativo preparado con isobutano)** - La polimerización se realizó en un reactor tubular con tres zonas de reacción (Figura 6). La presión de entrada fue de 2220 bar (222 MPa), y la caída de presión en todo el sistema de reactor tubular fue de aproximadamente 300 bar (30 MPa). Se usó isobutano como un agente de transferencia de cadena (CTA), y estuvo presente en cada entrada de la zona de reacción, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja y alta presión (n°. 13 y 15), así como a partir de la corriente n°. 22 de recarga de CTA inyectada. El etileno de recarga se alimenta a través de la corriente n°. 1. El polímero se sometió a extrusión y se peletizó (aproximadamente 30 pellas por gramo), usando un extrusor de husillo individual, a una temperatura de

fusión de alrededor de 230-250 °C. La relación en peso de corrientes de alimentación ricas en etileno hasta 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. **Ej.C. 8' (Polímero basado en etileno comparativo preparado con propileno)** - La polimerización se realizó en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como para Ej.C. 1', exceptuando que se añadió propileno CTA a través de (22), y la presión de entrada de la zona de reacción 1 fue menor. **Ej.C. 9' (Polímero basado en etileno comparativo preparado con propileno y PPG-AEMA)** - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como para Ej.C. 8', exceptuando que se agregó PPG-AEMA a través de la secuencia nº. 7 y 6. La cantidad se puede encontrar en la Tabla 9. Véanse también las Tablas 8 a 11.

**Ej.C. 2' (Polímero basado en etileno comparativo preparado con PA)** La polimerización se realizó en un reactor tubular con tres zonas de reacción (Figura 5). Esta configuración conduce a las proporciones más altas de concentración de CTA en la alimentación frontal basada en etileno frente a las concentraciones de CTA en corrientes de alimentación secuenciales basadas en etileno. La relación en peso de corrientes de alimentación ricas en etileno hasta las tres zonas de reacción fue 1,00:0,60:0,40. Para CTA, se usó propionaldehído (PA), y estuvo presente en cada entrada del reactor, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja y alta presión (nº. 13 y 15), así como a partir de las corrientes de recarga de CTA inyectadas 6 y 7. El etileno de recarga se alimenta a través de la corriente nº. 1. **Ej.C. 7' (Polímero basado en etileno comparativo preparado con PA y PPG-AEMA)** - La polimerización se realizó en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como para el Ej.C. 2', exceptuando la adición del modificador de reología. El modificador de reología se añadió como CTA en succión del Hyper en la línea de alimentación separada tal como las corrientes 6 y 7. Véanse también las Tablas 8 a 11.

**Ej.C. 3' (Polímero basado en etileno comparativo preparado con PA)** - La polimerización se realizó en un reactor tubular con tres zonas de reacción (Figura 7). Esta configuración conduce a las relaciones más bajas de concentración de CTA en la alimentación frontal basada en etileno frente a la concentración de CTA en las corrientes de alimentación secuenciales basadas en etileno. Aunque que en los Ej.C. 1', 2' y 4', las relaciones de concentración de CTA en la alimentación frontal basada en etileno frente a las concentraciones de CTA en las corrientes de alimentación basadas en etileno secuenciales fueron mayores y superiores a 1. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno hasta las tres zonas de reacción fue 1,00:0,60:0,40. Para CTA, se usó PA, y estuvo presente en cada entrada del reactor, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja y alta presión (nº. 13 y 15), así como a partir de la corriente de recarga de CTA inyectada nº. 23. El etileno de recarga se alimenta a través de la corriente n.º 1. Como en el Ej.C. 1', el modificador de reología (PPG-AEMA) se añadió a través de las secuencias nº. 7 y 6. **Ej.C. 5' (Polímero basado en etileno comparativo preparado con PA y PPG-AEMA)** La polimerización se realizó en un reactor tubular con tres zonas de reacción, como para el Ej.C. 3', exceptuando la adición del modificador de reología.

**Ej.C. 4' y 6' (Polímero Comp. basado en etileno preparado con isobutano y PPG-AEMA)** - La polimerización se realizó en un reactor tubular con 3 zonas de reacción (Figura 6). La presión de entrada fue de 2220 bar (220 MPa), y la caída de presión sobre el sistema del reactor fue de aproximadamente 300 bares (30 MPa). Isobutano fue CTA, y estuvo presente en cada entrada de la zona de reacción, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja presión y alta presión (nº. 13 y 15), así como a partir de la corriente nº. 22 de recarga de CTA inyectada. El etileno de recarga se alimenta a través de la corriente n.º 1. PPG-AEMA se alimentó y distribuyó a través de las líneas 6 y 7 – véase la Tabla 9. El polímero se sometió a extrusión y peletizó (aproximadamente 30 pellas por gramo), usando un extrusor de husillo individual, a una temperatura de fusión de alrededor de 230-250 °C. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno hasta las tres zonas de reacción fue 1,00:0,80:0,20. La velocidad del proceso interno fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/seg para las zonas rxn 1ª, 2ª y 3ª, respectivamente.

**Ej.C. 10' (Polímero basado en etileno comparativo preparado con acetona)** La polimerización se realizó en reactor tubular con 3 zonas rxn. (Figura 8). Además de los peróxidos mencionados (Tabla 7), se añade el peróxido de alta temperatura TRIGONOX 301 a las zonas de reacción 1 y 2. Las temperaturas máximas fueron 337/330/310 °C, respectivamente. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno hasta las 3 zonas de reacción fue 1,00:0,75:0,25. El CTA, acetona, estuvo presente en cada entrada del reactor, originándose a partir de los flujos de reciclaje de baja y alta presión (n.º 13 y 15), así como a partir de la corriente nº. 7 o 6 de recarga de CTA inyectada.

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

Tipo	Presión de entrada bar (MPa)	Temp. Inicio /°C	Temp. Reinicio /°C	Temp. Reinicio /°C	1ª Temp. Máxima /°C	2ª Temp. Máxima /°C	3ª Temp. Máxima /°C
Ej.C. 1'	2220 (222 MPa)	140	150	207	294	292	294
Ej.C. 2'	2150 (215 MPa)	145	152	196	293	293	293
Ej.C. 3'	2140 (214 MPa)	145	159	197	292	294	294
Ej.C. 4'	2220 (222 MPa)	144	148	211	293	293	293

Tipo	Presión de entrada bar (MPa)	Temp. Inicio /°C	Temp. Reinicio /°C	Temp. Reinicio /°C	1ª Temp. Máxima /°C	2ª Temp. Máxima /°C	3ª Temp. Máxima /°C
Ej.C. 5'	2140 (214 MPa)	145	160	199	293	293	293
Ej.C. 6'	2220 (222 MPa)	140	148	213	294	293	294
Ej.C. 7'	2140 (214 MPa)	145	151	198	293	293	293
Ej.C. 8'	2155 (215 MPa)	145	148	217	293	293	294
Ej.C. 9'	2155 (215 MPa)	145	148	217	293	293	294
Ej.C. 10'	2100 (210 MPa)	140	157	246	337	330	310

Ej.C. 1'-Ej.C. 10' son cada uno de ellos un ejemplo comparativo real.

La comparación de los Ej.C. 1'-9' muestra que el polieno (PPG-AEMA) es eficaz para aumentar G', mediante la formación de ramificaciones intermoleculares. Isobutano, como CTA, muestra la importancia de la distribución del modificador de reología sobre las zonas de reacción, para lograr un buen equilibrio de valores elevados de G' y niveles bajos de gel. Isobutano como CTA, frente al uso de propileno como CTA, muestra la importancia de reducir la actividad de CTA en la entrada del reactor y/o en la primera zona de reacción. La sustitución de isobutano por propileno tuvo como resultado densidades más bajas, niveles extraíbles más elevados y un uso menos eficaz del modificador de reología (Figura 10). Sorprendentemente, el uso de PA, como CTA, y la distribución de su concentración y actividad hasta las zonas de reacción posteriores, condujo a un uso eficaz (niveles elevados de G', niveles bajos de gel y/o bajo consumo del modificador) del modificador. La Figura 11 muestra la influencia del nivel de ramificación-H con diferentes distribuciones de PA CTA. La distribución de PA en la parte lateral del reactor proporciona valores de G', que son al menos un 20 % más elevados frente a la distribución de PA en su parte frontal. El nivel de gel fue visualmente más bajo, a pesar del mayor valor de MW inicial en la parte frontal del reactor. Sorprendentemente, la formación de MW más elevados al comienzo del reactor debido a la actividad de CTA reducida, y la formación de MW más elevados en el polímero, como lo indican los valores de G' más elevados, no conduce a los valores de gel más elevados. El nivel final de gel se ve influenciado por el valor G' inicial (sin agente de ramificación) para el polímero, el nivel de polieno necesario para lograr el nivel de G' deseado y la distribución de la formación de ramificación-H en el polímero. El nivel de gel se reduce por medio de un número G' más elevado para el polímero de referencia (sin polieno), se necesita una menor cantidad de polieno para alcanzar el nivel G' deseado, una mejor distribución del polieno sobre las zonas rxn. y una mejor distribución de la formación de ramificaciones-H inter e intramoleculares. Ej.C. 10' muestra una polimerización en la que no se usó agente de ramificación. El nivel de LCB, véase la Tabla 10, se incrementó a un nivel en el que se logró la reología deseada (Tabla 11). El polímero, con un nivel de LCB calculado de 5,72 por cada 1000C, tiene un valor G' de 132 Pa, que excede el valor límite de 104 Pa para un I2 de 5. Basándose en este nivel de LCB y los valores G' para los Ej.C. 1'-4' y 10, se ha seleccionado un contenido mínimo de LCB de 5 por 1000C para lograr la reología deseada, como se expresa por medio de la relación  $G' \geq C + D \log(I2)$ , donde  $C = 167 \text{ Pa}$  y  $D = -90,0 \text{ Pa}/\log(\text{dg}/\text{min})$ , cuando no se usa agente de ramificación. Cuando se usa mCTA, este nivel mínimo de LCB de 5 por cada 1000C se puede alcanzar mediante la suma del nivel de LCB y el nivel de ramificación-T por medio de mCTA. Entonces, cuando el nivel de LCB es 4 por cada 1000C, se debería formar un nivel adicional de ramificación-T de 1 por cada 1000C en el polímero para asegurar las propiedades reológicas deseadas. El Ej.C. 4' (3,6 LCB/1000C y 0,117 ramificación-H/1000C) en comparación con el Ej.C. 10' (5,7 LCB/1000C y 0 ramificación-H/1000C) indica que una ramificación-H es al menos un factor de 10 más eficaz para aumentar G' que LCB o una ramificación-T.

Tabla 9: Información adicional (datos reales)

	Flujo PPG-AEMA (kg de dieno por hora) (1º/2º/3º)	PPG-AEMA (moles ppm de dieno en la corriente de alimentación basada en etileno en cada zona mx**) (1º/2º/3º)	CTA	Relación de conc. CTA. Primera zona Rx/última zona Rx (Zj/ Zi)	Relación de conc. CTA 1ª zona Rx/2ª zona Rx	Producción total Hyper toneladas por hora	Polímero en toneladas por hora
Ej. 1'	0/0/0	0/0/0	Isobutano	1,14	1,14	54,2	15
Ej. 2'	0/0/0	0/0/0	PA	1,37	1,26	56,4	15,9
Ej. 3'	0/0/0	0/0/0	PA	0,61	0,68	56,1	15,8
Ej. 4'	38/18/5	142/86/86	Isobutano	1,14	1,14	54,2	14,9
Ej.C. 5'	10/37/25	34/219/219	PA	0,71	0,76	56,2	15,9

## ES 2 786 677 T3

	Flujo PPG-AEMA (kg de dieno por hora) (1º/2º/3º)	PPG-AEMA (moles ppm de dieno en la corriente de alimentación basada en etileno en cada zona mx**) (1º/2º/3º)	CTA	Relación de conc. CTA. Primera zona Rx/última zona Rx (Z <sub>i</sub> / Z <sub>i</sub> )	Relación de conc. CTA 1ª zona Rx/2ª zona Rx	Producción total Hyper toneladas por hora	Polímero en toneladas por hora
Ej.C. 6'	0/50/13	0/233/233	Isobutano	1,14	1,14	54,2	14,9
Ej.C. 7'	100/0/0	230/0/0	PA	1,37	1,25	56,3	15,8
Ej.C. 8'	0/0/0	0/0/0	Propileno	1,14	1,15	56,4	15,4
Ej.C. 9'	48/21/5	172/94/94	Propileno	1,14	1,14	56,4	15,5
Ej.C. 10'	0/0/0	0/0/0	Acetona	0,87	0,86	52,8	17,1

\*: La producción de polímero se calculó a partir de las entradas de etileno (n. 1), CTA (n.º 22 y/o 23) y PPG-AEMA n.º 6 y/o 7) corregidas para la corriente de purga del proceso (n.º 16). \*\*: La corriente de alimentación basada en etileno en cada zona de reacción se refiere a la corriente de alimentación comprimida y alimentada por el Hyper que contiene una cantidad mayoritaria de etileno (por ejemplo, > un 80 % en peso de etileno). Pueden estar presentes otros componentes, tales como comonomero, CTA, productos de disociación de peróxido, disolvente. Ej.C. 1'-Ej.C. 10' son cada uno de ellos un ejemplo comparativo real.

Tabla 10: Resultados en niveles de ramificación y conversiones

	n.º SCB0* /1000C	n.º. Metilo* /1000C	n.º. LCB* /1000C	Conv. PPG-AEMA. * %	Conversión en ramificación-H* %	Nivel de ramificación-H* n.º./1000C
Ej.C. 1'	26,5	0	3,74	0	0	0
Ej.C. 2'	25,1	0	3,69	0	0	0
Ej.C. 3'	25,5	0	3,74	0	0	0
Ej.C. 4'	25,7	0	3,62	98,2	57,6	0,117
Ej.C. 5'	25,1	0	3,64	94,7	42,9	0,097
Ej.C. 6'	25,8	0	3,66	95,4	42,7	0,085
Ej.C. 7'	24,8	0	3,56	99,9	67	0,137
Ej.C. 8'	25,8	4,7	3,68	0	0	0
Ej.C. 9'	25,5	2,2	3,67	98,1	57	0,138
Ej.C.10'	29,3	0	5,72	0	0	0

Ej.C. 1'-Ej.C. 10' son cada uno de ellos un ejemplo comparativo real. \* Resultados obtenidos mediante modelado utilizando la cinética de las Tablas 2-4.

Tabla 11: Propiedades del polímero

	Índice de fusión g/dmin	Densidad g/cc	G' Pa	G' según la ecuación Pa	Unidad GI-200 = mm <sup>2</sup> Gel por cada 24,6 cm <sup>3</sup> de película
Ej.C. 1'	4	0,9243	89	112,8	0,7
Ej.C. 2'	4,36		67	109,4	
Ej.C. 3'	4,14		99	111,5	
Ej.C. 4'	3,9	0,9248	137	113,8	22,7
Ej.C. 5'	3,8	0,9258	122	114,8	
Ej.C. 6'	3,7	0,9243	112	115,9	56*
Ej.C. 7'	3,8		111	114,8	

## ES 2 786 677 T3

	Índice de fusión g/dmin	Densidad g/cc	G' Pa	G' según la ecuación Pa	Unidad GI-200 = mm <sup>2</sup> Gel por cada 24,6 cm <sup>3</sup> de película
Ej.C. 8'	4,28		79	110,2	
Ej.C. 9'	4,1	0,9204	124	111,8	
Ej.C. 10'	5	0,9188	132	104,1	≤1
Ej.C. 1'-Ej.C. 10' son cada uno de ellos un ejemplo comparativo real. * Promedio de dos operaciones de película colada					

REIVINDICACIONES

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

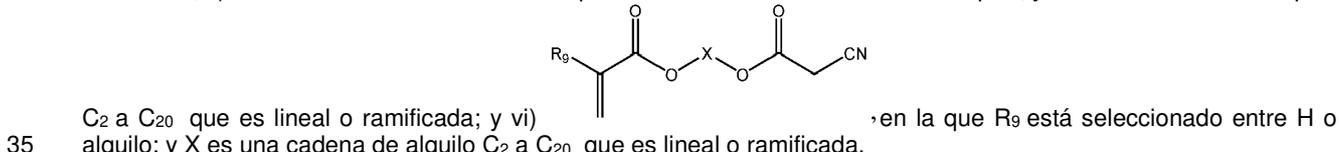
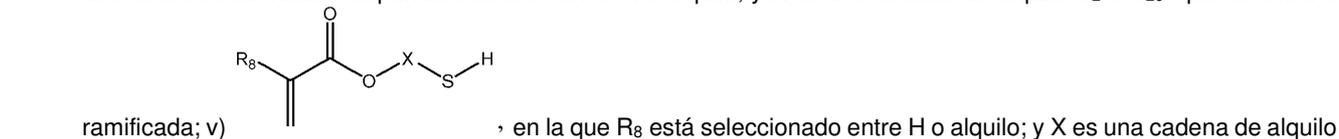
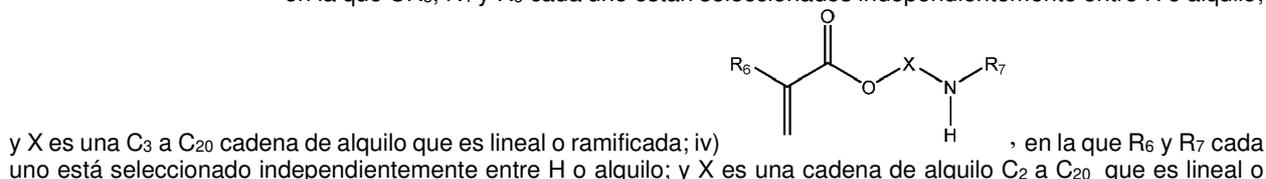
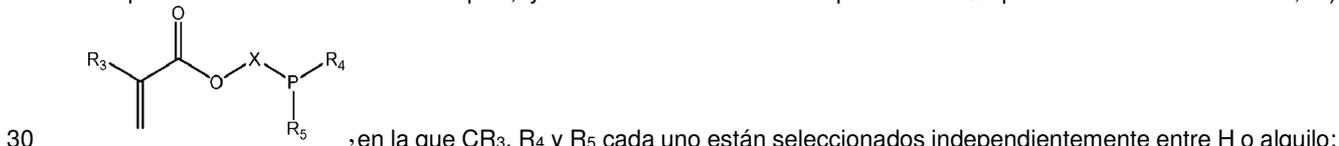
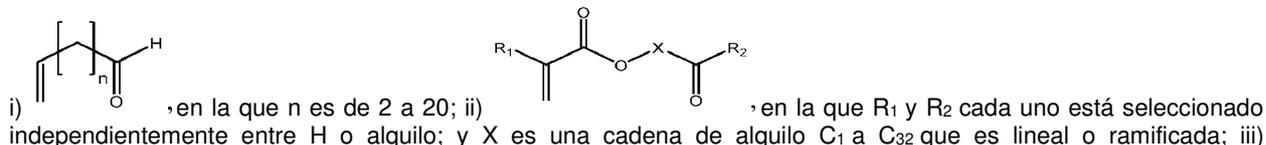
2.- Un proceso para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo dicho proceso la polimerización de una mezcla de reacción que comprende etileno, al menos un agente de transferencia de cadena monomérico y al menos un sistema de agente de transferencia de cadena que comprende al menos un agente de transferencia de cadena, y en el que la polimerización tiene lugar en presencia de al menos un iniciador de radicales libres; y en el que la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción i ( $i \geq 2$ ), en el que la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1; y en el que al menos uno de los siguientes: (A) el sistema de agente de transferencia de cadena tiene un valor de Cs a 130 °C y 1360 atmósfera menor o igual que 0,020 y/o (B) la relación de actividad de CTA en las alimentaciones hasta la primera zona de reacción y a la zona de reacción i ( $Z_1/Z_i$ ) es menor o igual que 0,90 y mayor o igual que 0,4.

3.- El proceso de la reivindicación 1 o 2, en el que la mezcla de reacción comprende además al menos un polieno.

4.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero basado en etileno tiene un valor G' que cumple con la siguiente relación:  $G' (G' = 500 \text{ Pa}, 170 \text{ °C}) \geq C + D \log(I_2)$ , donde  $C = 170 \text{ Pa}$  y  $D = -90,0 \text{ Pa}/\log(\text{dg}/\text{min})$ , y un índice de fusión ( $I_2$ ) de 1 a 20 g/10 min.

5.- El proceso de la reivindicación 3 o 4, en el que la relación de alimentación molar del agente de transferencia de cadena monomérico con respecto a polieno es mayor o igual que 1,0.

6.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de transferencia de cadena monomérico está seleccionado entre las fórmulas i) a vi):



7.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3-6, en la que el polieno es un polieno simétrico.

8.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 3-6, en el que el polieno es un polieno asimétrico.

9.- El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el flujo de alimentación total basado en

etileno hasta la configuración de reactor es de 30 a 400 toneladas por hora.

10.- El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero basado en etileno comprende además uno o más comonómeros seleccionados de  $\alpha$ -olefinas, acetatos de vinilo, acrilatos, metacrilatos, anhídridos y vinilsilanos, o combinaciones de los mismos.



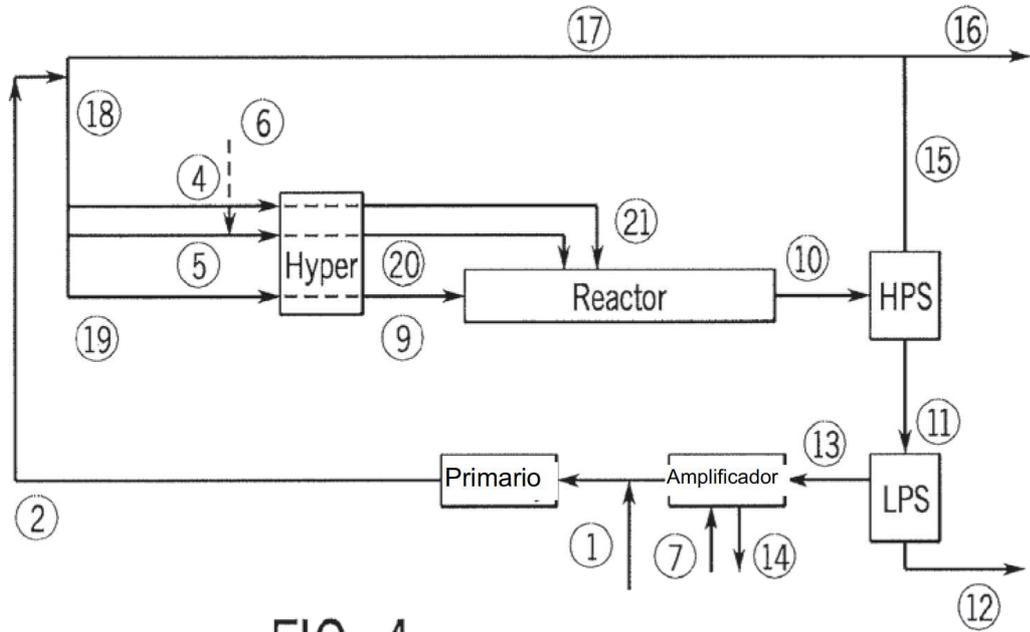


FIG. 4

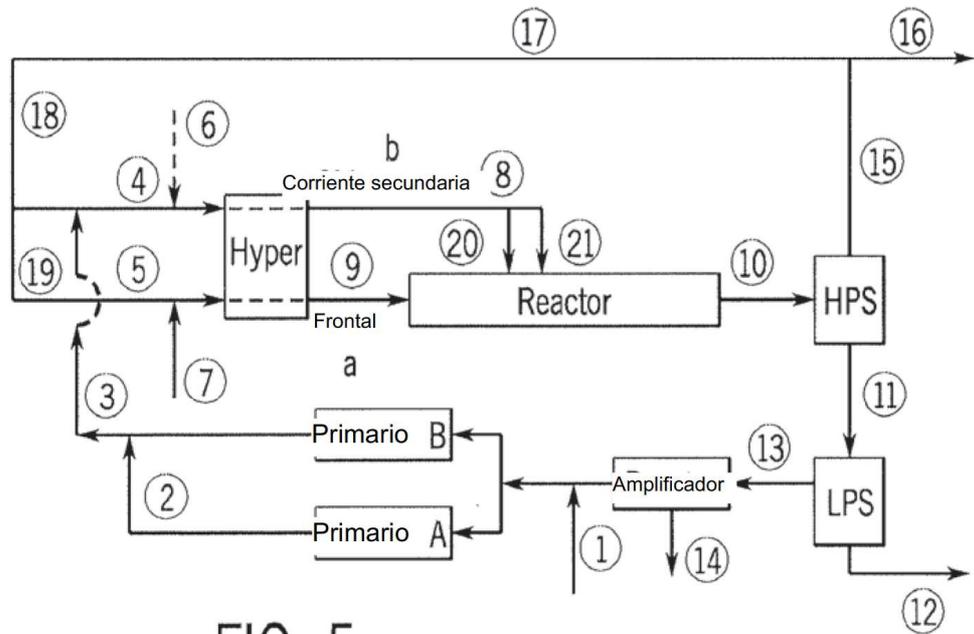


FIG. 5

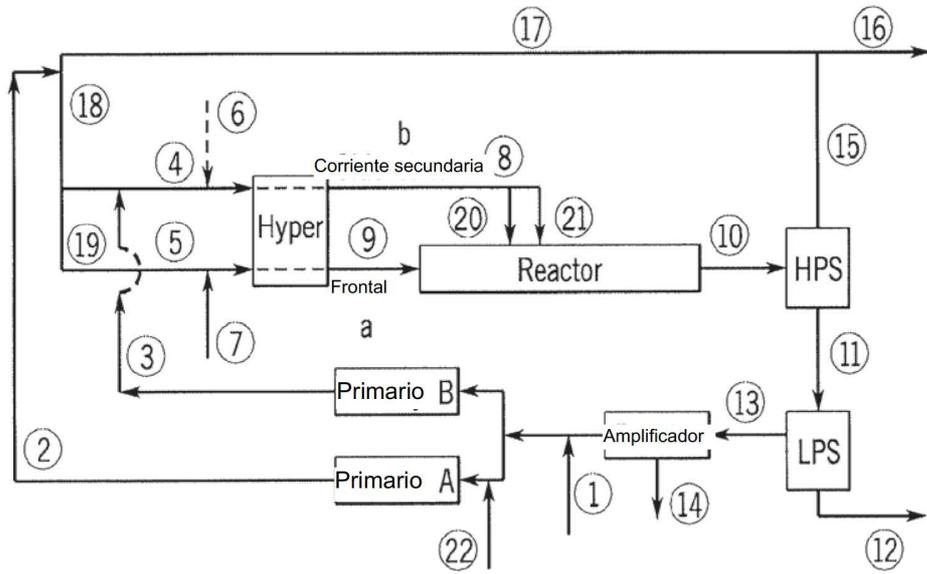


FIG. 6

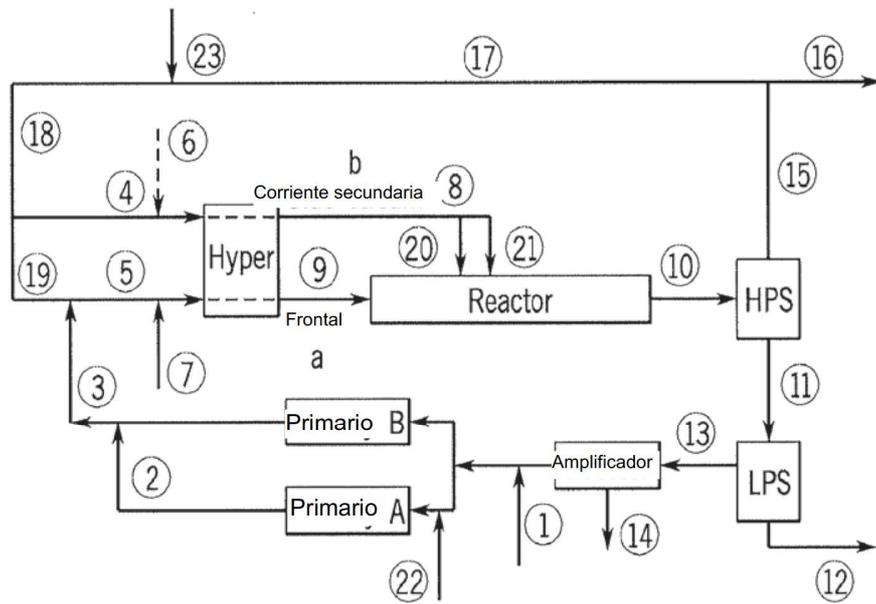


FIG. 7

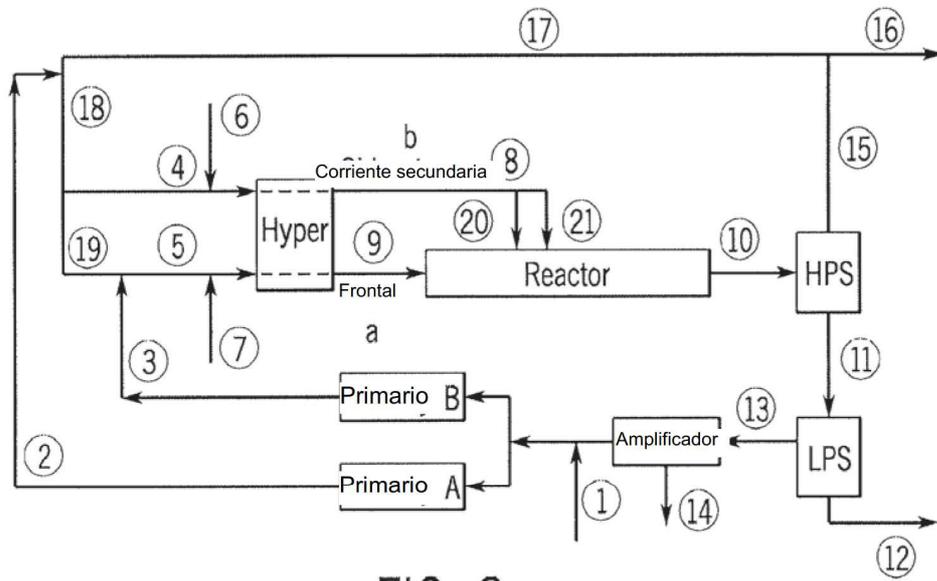


FIG. 8

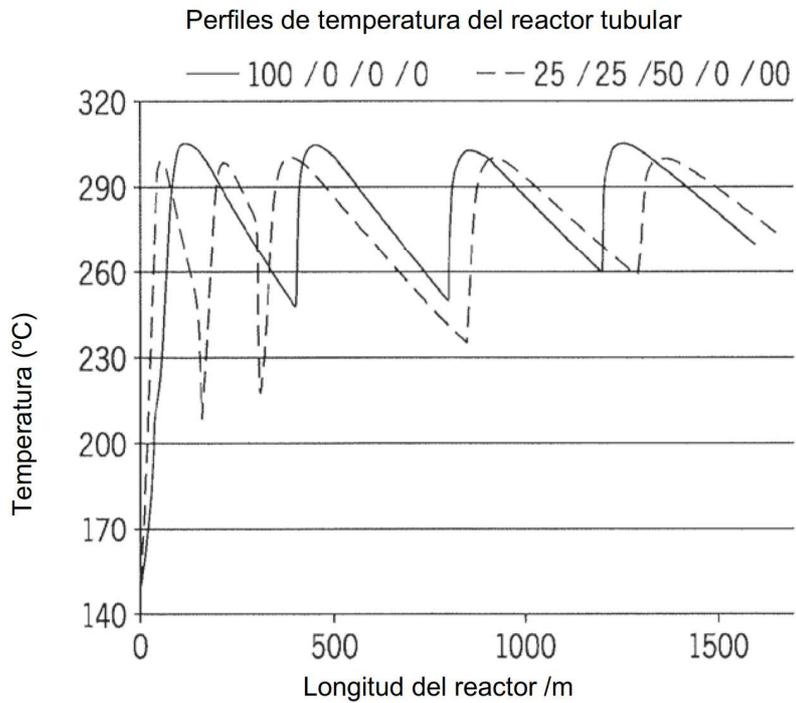


FIG. 9

Aumento de  $G'$  en función del nivel de ramificación-H para muestras preparadas con Isobutano vs Propileno a  $Z1/Zi = 1,14$

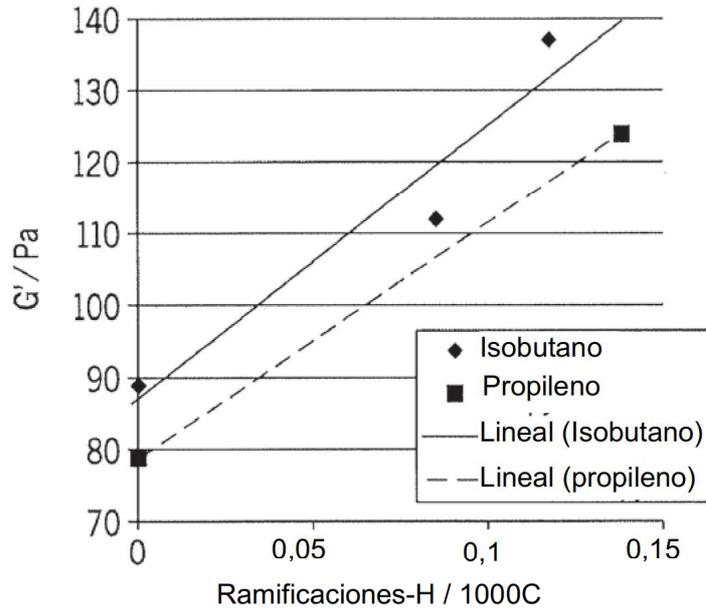


FIG. 10

Aumento de  $G'$  en función del nivel de ramificación-H para muestras preparadas con propionaldehído a diferentes valores de  $Z1/Zi$

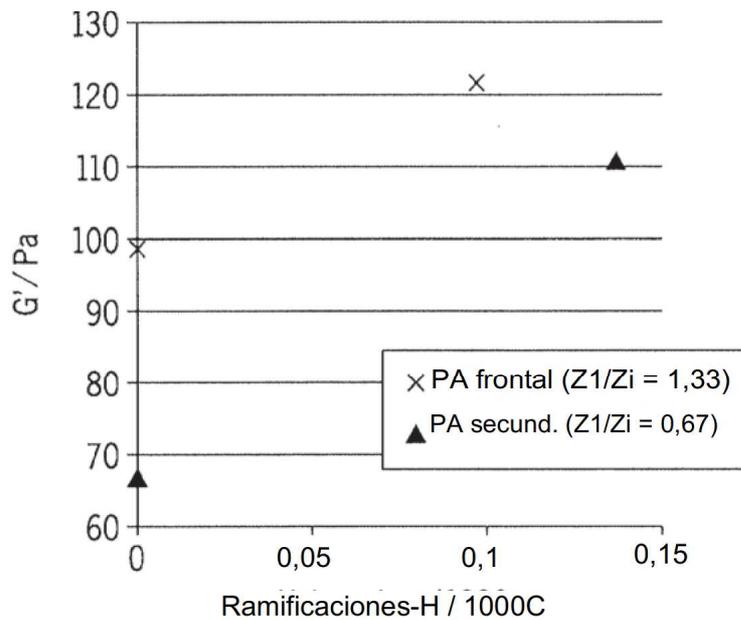


FIG. 11