



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112017027564-3 B1



(22) Data do Depósito: 23/06/2016

(45) Data de Concessão: 01/02/2022

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUIR POLÍMERO À BASE DE ETILENO

(51) Int.Cl.: C08F 110/02.

(30) Prioridade Unionista: 25/06/2015 US US 62/184,344.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): OTTO J. BERBEE; CORNELIS F.J. DEN DOELDER; STEFAN HINRICHS; TERESA P. KARJALA; JOHN O. OSBY.

(86) Pedido PCT: PCT US2016038933 de 23/06/2016

(87) Publicação PCT: WO 2016/210075 de 29/12/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/12/2017

(57) Resumo: POLÍMEROS À BASE DE ETILENO COM BAIXOS EXTRAÍVEIS DE HEXANO. Polímeros à base de etileno, compreendendo as seguintes propriedades: (A) uma densidade de 0,9190 g/cc a 0,9240 g/cc; (B) um nível de extraíveis de hexano que é menor que ou igual ao valor mais baixo de: (1) $(A + (B * \text{densidade (g/cc)}) + (C * \log (\text{MI dg/min})))$ com base no peso total do polímero à base de etileno; onde $A = 250,5\%$ em peso, $B = -270 \%$ em peso/(g/cc), $C = 0,25\%$ em peso/[log (dg/min)], ou (2) 2,0% em peso; (C) um G' (a $G' = 500 \text{ Pa}$, 170°C) que satisfaz a seguinte equação: $G' = D + E [\log (I_2)]$, em que $D = 150 \text{ Pa}$ e $E = -60 \text{ Pa}/[\log (\text{dg/min})]$; e (D) um índice de fusão (I_2) de 1,0 a 20 dg/min; são feitos no processo que compreende a etapa de contatar em uma configuração de reação, que compreende uma primeira zona de reação tubular 1 e uma última zona de reação tubular i, em que i é maior que ou igual a (\geq) 3, sob condições de polimerização a alta pressão, e em que a primeira zona de reação 1 tem uma temperatura de pico de polimerização maior que a temperatura de pico da i-ésima zona de reação, e em que (...).

"PROCESSO PARA PRODUZIR POLÍMERO À BASE DE ETILENO"

ANTECEDENTES

[001] Resinas para revestimento por extrusão em papel, placa, de alumínio, etc., são projetadas com ampla distribuição de peso molecular e baixos teores de extraíveis. Em aplicações de revestimentos por extrusão, o polímero é processado em condições de alta temperatura, tipicamente acima de 280°C e abaixo de 350°C. As resinas de distribuição de peso molecular (MWD) ampla com uma fração de peso molecular muito alta são usadas para uma boa capacidade de processamento durante o revestimento (equilíbrio de encaixe e levantamento). Baixo teor de extraíveis são necessários para reduzir o sabor e o odor indesejáveis, e para reduzir a formação de fumo durante o processamento da resina, especialmente quando a resina é submetida a temperaturas elevadas de revestimento.

[002] Tipicamente, as resinas de LDPE (polietileno de baixa densidade) com MWD ampla são feitas usando reatores de autoclave ou uma combinação de reatores de autoclave e de tubo. As resinas de MWD ampla podem ser feitas promovendo a ramificação de cadeia longa e através da distribuição inerente do tempo de residência, através da qual as moléculas sofrerão percursos de crescimento mais curtos (baixo peso molecular) ou maiores (elevado peso molecular).

[003] As resinas de autoclave de MWD ampla para revestimentos de extrusão de LDPE estão focadas em dois regimes de densidade do produto, ou seja, de 0,915 a 0,919 g/cc e de 0,919 a 0,924 g/cc. A invenção neste documento descreve produtos de reator tubular de MWD ampla melhorados projetados para o regime de densidade mais alta de 0,919 a 0,924 g/cc.

[004] Os sistemas de reator de autoclave e tubular diferem na distribuição do tempo de residência, que é mais uniforme para reatores tubulares e disperso para zonas de reator de autoclave. O tempo de residência uniforme leva a MWD mais estreita, e a MWD muito ampla só pode ser conseguida em reatores tubulares aplicando condições de polimerização extremamente diferenciadas, por exemplo, conforme descrito no documento WO 2013/078018, e/ou com aplicação de um agente de ramificação/reticulação, por exemplo, como descrito no documento USP 7.820.776. O uso de condições extremas do processo e/ou de agentes de reticulação/ramificação pode levar a um polietileno de baixa densidade

tubular de alta resistência à fusão adequado para aplicações de revestimento por extrusão; no entanto, com elevados teores de extraíveis. Os géis indesejáveis no polímero podem resultar do uso de ramificação ou agentes de reticulação ou ramificação. Devido à diferença na capacidade de resfriamento, o nível de conversão varia tipicamente de menos de (<) 20% (autoclave) para mais do que (>) 30% (tubular). Esta grande diferença no nível de conversão tem um grande impacto nos custos de investimento e de operação bem como na produção de polímero e no consumo de energia (para comprimir etileno) por unidade de polímero.

[005] A Publicação US nº 2008/0242809 descreve um processo para a preparação de um copolímero de etileno, em que a polimerização ocorre em um reator tubular a uma temperatura máxima entre 290°C e 350°C. O comonômero é um (met)acrilato difuncional ou (met)acrilato superior. O documento WO 2012/057975 descreve polímeros compreendendo agentes de transferência de cadeia monoméricos (mCTAs). O documento WO 2012/084787 descreve as reações tubulares simuladas entre os comonômeros bifuncionais e/ou superiores. O documento EP 2 681 250 B1 descreve um processo de preparação de um polímero de etileno utilizando um iniciador de radicais livres e pelo menos um agente de transferência de cadeia, em que a concentração do CTA na primeira zona de reação é menor que 70% da concentração do CTA na zona de reação com maior concentração de CTA. Outros polímeros e processos são divulgados nos documentos WO 2007/110127; WO 2014/003837; WO 2013/078018; WO2013/078224; WO 2013/178241; WO 2013/178242; WO 2013/149698; WO 2013/132011 e WO 2013/083285.

[006] Para que um componente multi- e/ou bifuncional impacte a reologia do polímero, é importante que (1) pelo menos dois grupos funcionais da molécula de componente reajam, e (2) ramificações eficazes sejam formadas no polímero. Um tipo “C = C” de grupo funcional (por exemplo, vinil) vai atuar como um comonômero, e se incorporar em uma molécula de polímero. A funcionalidade de CTA iniciará a formação de uma nova molécula de polímero, ou iniciará, após a incorporação do grupo monomérico, a formação de um LCB ou ramificação T. Quando os grupos funcionais consistem em grupos monoméricos, as ramificações H podem ser formadas. As ramificações H são quer intermoleculares (entre duas moléculas) ou intramoleculares (dentro de uma molécula), e

são formadas por reação de dois ou mais grupos do tipo “C = C” de componente bi- e/ou multifuncional. Há uma necessidade de polietilenos feitos a uma densidade de 0,9190 g/cc, com MWD amplo, elevado valor de G' e em níveis de extraíveis reduzidos em um reator tubular em níveis de conversão elevada de etileno. Essas necessidades foram atendidas pela invenção a seguir.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

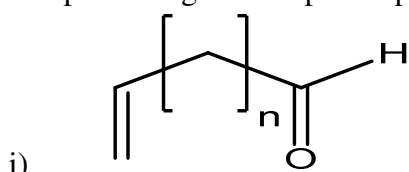
[007] Em uma modalidade, a invenção é um polímero à base de etileno formado a partir de um processo de polimerização via radicais livres e a alta pressão que inclui uma configuração de reator compreendendo, como reatores, apenas um ou mais reatores tubulares, o referido polímero compreendendo as seguintes propriedades: (A) uma densidade de 0,9190 g/cc a 0,9240 g/cc; (B) um nível extraível de hexano que é menor ou igual ao valor mais baixo de: (1) $(A + (B * \text{densidade (g/cc)}) + (C * \log(\text{MI dg/min})))$ com base no peso total do polímero à base de etileno; onde A = 250,5% em peso, B = -270 % em peso/(g/cc), C = 0,25% em peso/[log (dg/min)], ou (2) 2,0% em peso; (C) um G' (em G'' = 500 Pa, 170°C) que corresponde à seguinte equação: $G' \geq D + E[\log (I2)]$, onde D = 150 Pa e $E = -60 \text{ Pa}/[\log (dg/min)]$; e (D) um índice de fusão (I2) de 1,0 a 20 dg/min. Em uma modalidade, a invenção é um processo como descrito acima, o processo compreendendo o contato em uma configuração de reação, compreendendo uma primeira zona de reação tubular 1 e uma última zona de reação tubular i, em que i é ≥ 3 , em condições de polimerização a alta pressão, e em que a zona de reação 1 tem uma temperatura de pico > que a temperatura de pico de zona de reação i, e em que a diferença entre as duas temperaturas é $\geq 30^\circ\text{C}$.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

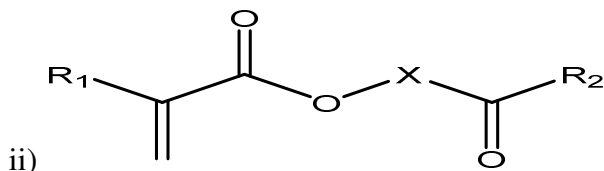
[008] A Figura 1 é um diagrama de fluxo para os Exemplos Inventivos 1 e 2. A Figura 2 é um diagrama de fluxo para os Exemplos Inventivos 3 e 4. A Figura 3 é um diagrama de fluxo para o Exemplo Inventivo 5. A Figura 4 é um diagrama de fluxo para o Exemplo Inventivo 6. A Figura 5 é um diagrama de fluxo para o Exemplo Comparativo 15. A Figura 6 é um diagrama de fluxo para os Exemplos Comparativos 6, 10 a 13 e 16. A Figura 7 é um diagrama de fluxo para os Exemplos Comparativos 7, 14 e 17 e Exemplos Inventivos 7 e 8. A Figura 8 é um diagrama de fluxo para os Exemplos Comparativos 3 a 5, 8 e 9.

DESCRIÇÃO DETALHADA

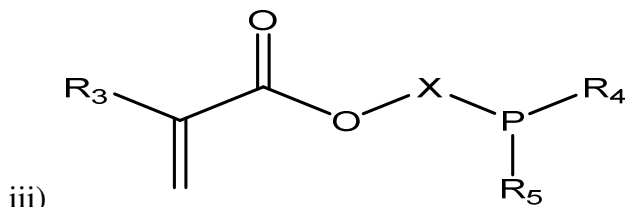
[009] Os agentes de transferência de cadeia monoméricos são compostos que contêm tanto uma fração olefínica polimerizável via radicais livres como uma unidade capaz de transferência de cadeia, conectada por alguma forma de grupo de ligação. Essas estruturas podem conter múltiplas frações de transferência de olefinas ou de cadeia em um único composto. Alguns compostos podem ser descritos pelas fórmulas gerais i) a vi):



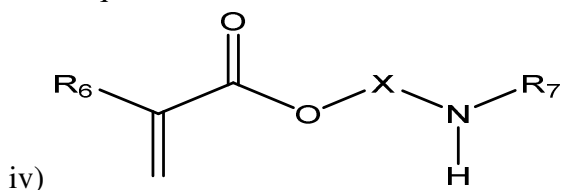
onde n = 2 a 20;



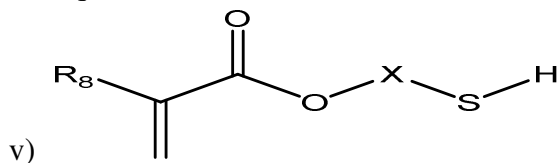
onde R1 e R2 são independentemente H ou alquil e onde X é uma cadeia de alquil C1 a C32 que é linear ou ramificada;



onde R3, R4 e R5 são independentemente H ou alquil e onde X é uma cadeia de alquil C3 a C20 que é linear ou ramificada;

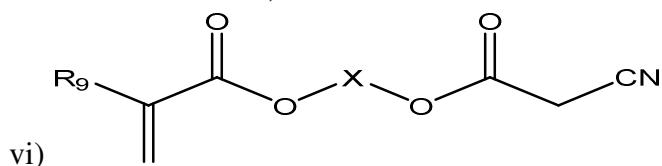


onde R6 e R7 são independentemente H ou alquil e onde X é uma cadeia de alquil C2 a C20 que é linear ou ramificada;



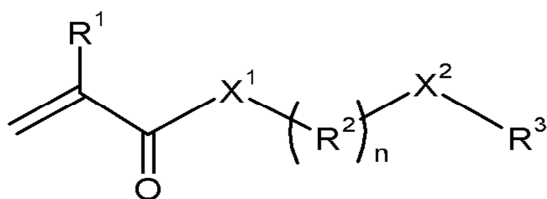
onde R8 é independentemente H ou alquil e onde X é uma cadeia de alquil C2 a C20 que é

linear ou ramificada; e



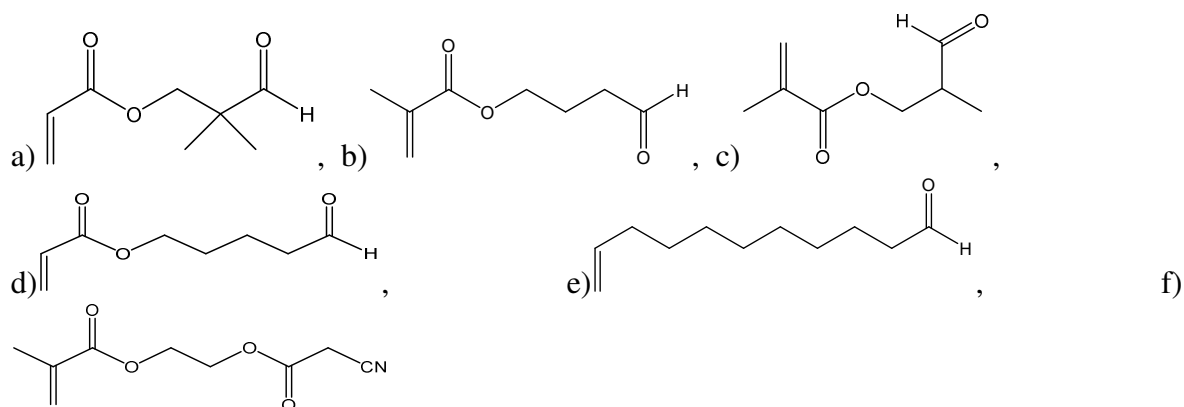
onde R₉ é independentemente H ou alquil e onde X é uma cadeia de alquil C₂ a C₂₀ que é linear ou ramificada.

[0010] A fração olefínica é tipicamente mais reativa do que o etileno na polimerização via radicais livres e é, de preferência, escolhida a partir de metacrilatos, acrilatos ou éteres alílicos. A fração de transferência de cadeia é, de preferência, definida como um grupo com um valor de Cs > 0,01 (Tabela 1) e é, de preferência, um aldeído, cetona, mercaptano, fosfina, amina ou cianoacetato. Os grupos funcionais do comonômero bi ou multifuncional são geralmente separados por um grupo espaçador, por exemplo, composto das unidades –CH₂– –Si(CH₃)₂– –CH₂–O– e/ou –Si(CH₃)₂–O– e compreendem uma cadeia de 1 a 32, de preferência, de 1 a 22 e com mais preferência de 1 a 12 átomos. Os comonômeros bi e multifuncionais (mCTAs) compreendem um grupo insaturado, que pode ser incorporado na cadeia de polímero em crescimento, e outro grupo funcional, que pode atuar como agente de transferência de cadeia na polimerização de etileno via radical. Como exemplos, veja a fórmula (I):

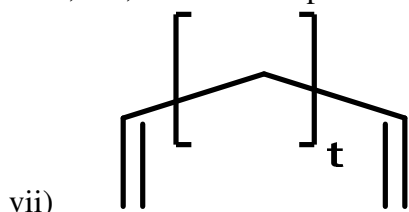


fórmula (I),

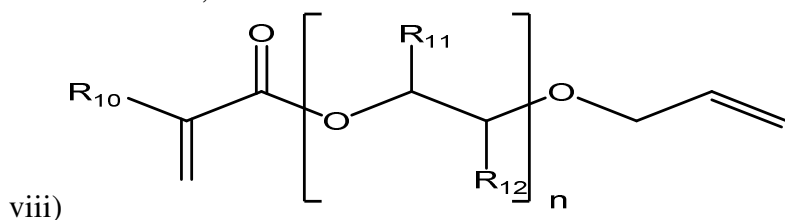
onde os substituintes e os índices têm o seguinte significado: R¹ é metil ou hidrogênio, X¹ é –O– ou –NH–, de preferência, –O–, R² pode ser idêntico ou diferente e é –CH₂–, –Si(CH₃)₂– –CH₂–O– ou –Si(CH₃)₂–O–, e de preferência, todos os R₂ são –CH₂–; n é de 1 a 32, adicionalmente de 1 a 22, e adicionalmente de 1 a 12; X² é –C(O)–, –CHOH– ou –CHSH–, de preferência, –C(O)–, R³ é alquil (por exemplo, metil) ou hidrogênio e especialmente hidrogênio; ou a unidade –X²–R³ representa –CH=CH₂. Algumas estruturas específicas a) a f) são como a seguir:



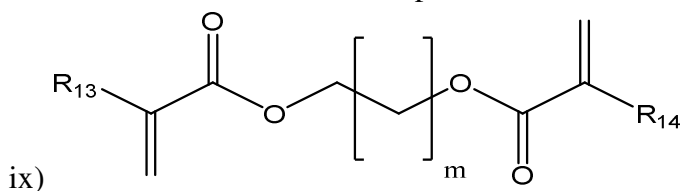
[0011] Os polienos são compostos que contêm múltiplas frações olefínicas polimerizáveis via radicais livres (≥ 2) conectadas por alguma forma de grupo de ligação inerte. Estes compostos podem ser simétricos (todas as extremidades de olefinas polimerizáveis (cada ligação C = C terminal) são as mesmas) ou assimétricos. Para polienos simétricos, a natureza química de cada ligação dupla C = C é igual, por exemplo, acrilato, metacrilato, vinil, alil, etc. Os exemplos são apresentados nas fórmulas vii) a xiv):



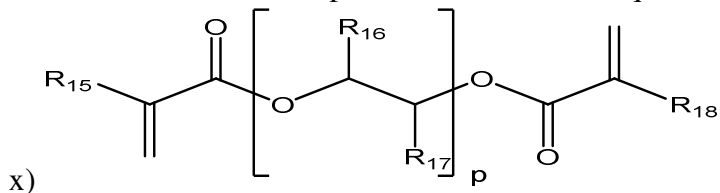
onde t = 2 a 20;



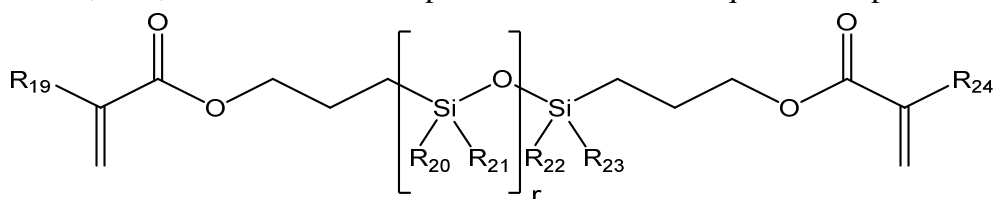
onde R10, R11 e R12 são independentemente H ou alquil e onde n é de 1 a 50;



onde R13 e R14 são independentemente H ou alquil e onde m é de 1 a 50;

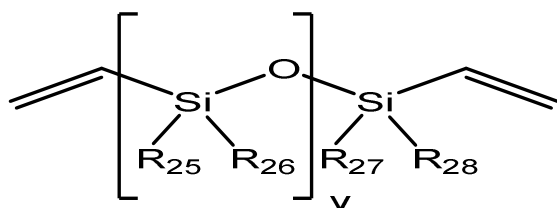


onde R15, R16, R17 e R18 são independentemente H ou alquil e onde p é de 1 a 50;



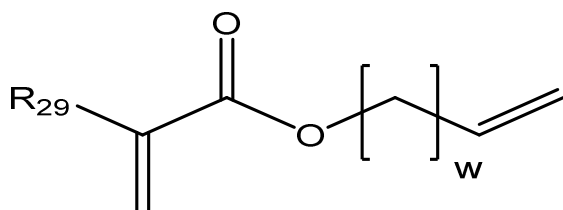
xi)

onde R19, R20, R21, R22, R23 e R24 são independentemente H ou alquil e onde r é de 1 a 1000;



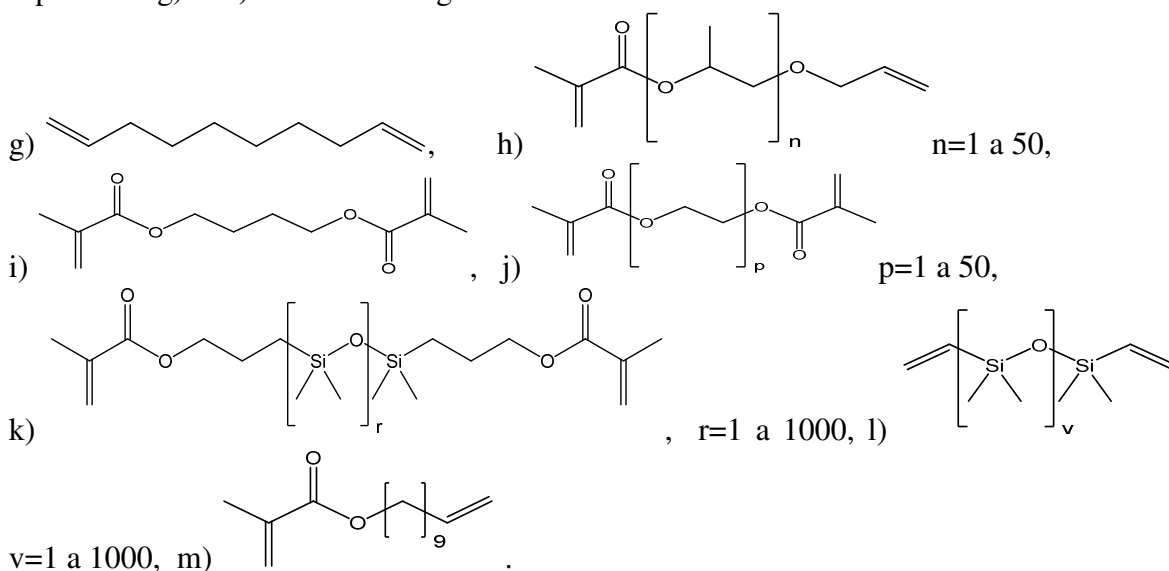
xii)

onde R25, R26, R27 e R28 são independentemente H ou alquil e onde v é de 1 a 1000;



xiii)

onde R29 é independentemente H ou alquil e w é de 1 a 20. Algumas estruturas específicas g) a m) são como a seguir:

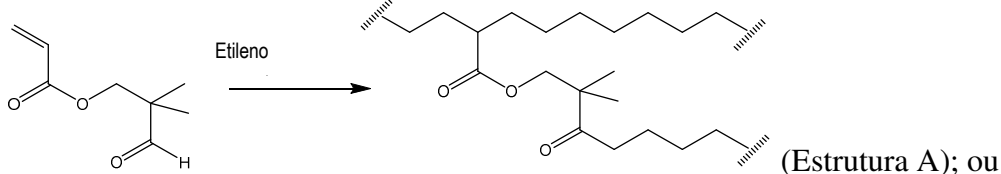


[0012] Tipicamente, um agente de transferência de cadeia é usado na polimerização a alta pressão para regular o peso molecular, doando um radical de hidrogênio, pelo qual um radical ativo em uma cadeia de polímero em crescimento é terminado e um novo radical

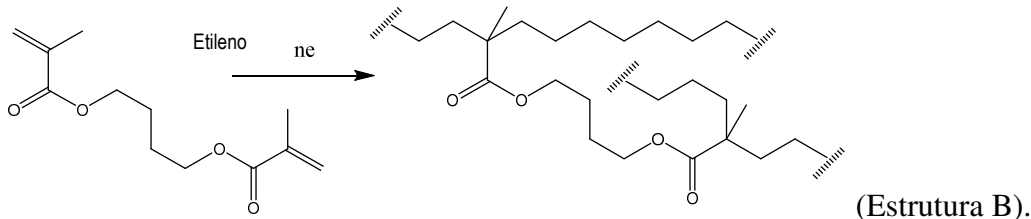
ativo é formado na molécula de agente de transferência de cadeia restante, que pode se constituir em unidades de monômero. Para um mCTA, a funcionalidade desejada do grupo de agente de transferência de cadeia é iniciar a formação de uma ramificação T- ou de cadeia longa (LCB) em uma molécula de polímero existente. Assim, é importante que o grupo monomérico tenha uma alta reatividade para assegurar que, de preferência, > 90% do mCTA seja incorporado na estrutura do polímero. Uma vez que o mCTA é incorporado na estrutura do polímero, uma reação adicional pela funcionalidade CTA levará à formação de uma ramificação T. O mCTA não incorporado ou livre ainda pode atuar como um CTA clássico e iniciar novas moléculas. É importante que os parâmetros de reatividade r_1 e r_2 , que descrevem a reatividade do grupo monomérico, sejam respectivamente $\leq 0,25$ e $\geq 4,00$.

[0013] As seguintes figuras mostram exemplos de formação de ramificação T e de ramificação H no polímero através da aplicação de um mCTA e um polieno respectivamente. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno compreende pelo menos uma estrutura de produto (A e/ou B):

[0014] Formação de ramificação T através da aplicação de um CTA monomérico:



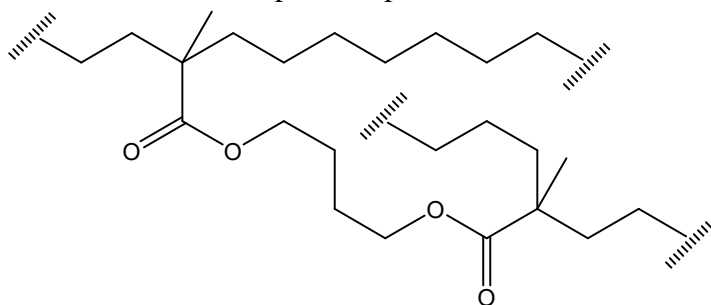
[0015] Formação de ramificação H através da aplicação de um polieno:



Nas estruturas acima, a notação “/////’ representa uma ruptura no centro de uma ligação carbono-carbono covalente na cadeia principal de hidrocarboneto do polímero à base de etileno.

[0016] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno é um polietileno de baixa densidade modificado, compreendendo, em uma forma polimerizada, etileno, e grupos químicos ligados derivados de um polieno. Em uma modalidade adicional, o LDPE

modificado compreende $< 2,0 \%$ em peso, adicionalmente $< 1,0 \%$ em peso, do(s) comonômero(s), com base no peso do LDPE modificado. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno compreende pelo menos uma estrutura como a seguir:



[0017] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno compreende, na forma reagida, $\geq 0,1$, ou $\geq 0,2$, ou $\geq 0,3$, ou $\geq 0,4$ mols de “ramificações T derivadas do uso de um mCTA” por 1000 mols de átomos de carbono incorporados no polímero, ou por 500 mols de unidades de etileno incorporadas no polímero. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno compreende, na forma reagida, $\leq 3,0$ mols, ou $\leq 2,0$ mols, ou $\leq 1,5$ mols, ou $\leq 1,0$ mole of “Ramificações T, derivadas do uso de um mCTA” por 1000 mols de átomos de carbono incorporados no polímero, ou por 500 mols de unidades de etileno incorporadas no polímero. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno compreende, na forma reagida, $\geq 0,010$, ou $\geq 0,015$, ou $\geq 0,020$, ou $\geq 0,030$, ou $\geq 0,040$, ou $\geq 0,050$ mols de “ramificações H globais,” derivadas do uso de polienos, por 1000 mols de átomos de carbono incorporados no polímero, ou por 500 mols de unidades de etileno incorporadas no polímero. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno compreende, na forma reagida, $\leq 3,0$ mols, ou $\leq 2,0$ mols, ou $\leq 1,5$ mols, ou $\leq 1,2$ mols de “ramificações H globais” por 1000 mols de átomos de carbono incorporados, ou por 500 mols de unidades de etileno incorporadas no polímero. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno compreende, na forma reagida, $> 0,1$, ou $> 0,2$, ou $> 0,3$ mols de Ramificações T, derivadas do uso de um mCTA, por 1000 mols de átomos de carbono incorporados, ou por 500 mols de unidades de etileno incorporadas no polímero.

[0018] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno tem um índice de fusão (I_2) de 1,0 a 20 g/10 minutos (min), ou de 1,5 a 15 g/10 min, ou de 2 a 12 g/10 min. Em uma modalidade o polímero à base de etileno tem uma densidade maior ou igual a 0,9190 gramas por centímetro cúbico (g/cc ou g/cm³). Em uma modalidade o polímero à base de

etileno tem uma densidade de $\leq 0,9240$, ou $\leq 0,9235$, ou $\leq 0,9230$ g/cc. Em uma modalidade o polímero à base de etileno tem uma densidade de 0,9190 a 0,9240 g/cc, ou de 0,9195 a 0,9235, ou de 0,9200 a 0,9230, g/cc.

[0019] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno tem um nível de hexano extraível que é menor que, ou igual a, o valor mais baixo de: (1) $(A + (B \cdot \text{densidade (g/cc)}) + (C \cdot \log(\text{MI dg/min})))$ com base no peso total do polímero à base de etileno; $A = 250,5$, ou $250,4$, ou $250,3$ % em peso; $B = -270$ % em peso/(g/cc), $C = 0,25$ % em peso/[$\log(\text{dg/min})$], ou (2) $2,0$ % em peso. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno tem um G' (a $G'' = 500$ Pa, 170°C) que satisfaz a seguinte equação: $G' \geq C + D[\log(I_2)]$, onde $C = 150$ Pa, ou 155 Pa, ou 160 Pa e $D = -60$ Pa/[$\log(\text{dg/min})$].

[0020] A invenção também fornece uma composição compreendendo um polímero à base de etileno da invenção como aqui descrito. Em uma modalidade, a composição compreende ainda um interpolímero de etileno/ α -olefina. Em uma modalidade, a composição compreende ainda outro polímero à base de etileno que difere do polímero à base de etileno da invenção em uma ou mais propriedades, por exemplo, densidade, índice de fusão (I_2), peso molecular médio ponderal (M_w (conv)), peso molecular médio numérico (M_n (conv)) e/ou M_w (conv)/ M_n (conv).

[0021] A invenção também fornece um artigo que compreende pelo menos um componente formado a partir de uma composição inventiva. Em uma modalidade, o artigo é um filme ou um revestimento, por exemplo, um revestimento de extrusão. Em uma modalidade, o artigo é um filme. Em outra modalidade, o artigo é um revestimento. Em uma modalidade, o artigo é um revestimento para um cabo ou fio. Em uma modalidade, o artigo é uma folha revestida e, em uma outra modalidade, a folha é selecionada a partir de um metal, um papel ou outro substrato de polímero ou combinações dos mesmos. Em uma outra modalidade, a folha revestida é usada em uma configuração de fio ou cabo. Em outra modalidade, a folha revestida é usada em um pedido de embalagem. Em outra modalidade, a folha revestida é usada em uma aplicação de embalagem de alimentos, e adicionalmente a folha revestida é usada em uma aplicação de embalagem de alimentos para cozinhar. Um polímero à base de etileno inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como aqui descrito. Uma composição inventiva pode compreender uma

combinação de duas ou mais modalidades como aqui descrito. Um artigo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como aqui descrito.

[0022] São conhecidos dois tipos diferentes de reatores de polimerização iniciada por radicais livres a alta pressão. No primeiro tipo, um vaso de autoclave agitado com uma ou mais zonas de reação é usado. O reator de autoclave tem normalmente vários pontos de injeção para alimentações de iniciadores e/ou monômeros. No segundo tipo, um tubo encamisado tendo uma ou mais zonas de reação é usado como um reator. Adequados, mas não limitantes, os comprimentos do reator podem ser de 100 a 3600 metros (m), ou de 1000 a 2800 m. O processo desta invenção utiliza uma configuração de reator em que o (s) reator (es) é (são) apenas um reator tubular, isto é, a configuração de reator não inclui nenhum reator de autoclave. Em uma modalidade, a configuração do reator compreende pelo menos quatro zonas de reação, e estas zonas podem estar localizadas em um reator tubular ou espalhadas por dois ou mais reatores tubulares. Tipicamente, cada reator tubular compreende múltiplas zonas de reação.

[0023] Muitas vezes, um sistema de CTA é usado para controlar o peso molecular. Um sistema de CTA compreende um ou mais CTAs. Os CTAs compreendem tipicamente pelo menos um dos seguintes grupos: alceno, aldeído, cetona, álcool, éter, éster, mercaptano ou fosfina, além de um alceno, uma cetona, um aldeído, um álcool ou um éter. Os CTAs incluem, mas não se limitam a, isobutano, n-butano, metil etil cetona, acetona, acetato de etila, propionaldeído, ISOPARTM-C, -E, e -H (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol; e outro propionaldeído, butano e isobutano. O CTA, de preferência, não é propileno ou outro alceno. Em uma modalidade, a quantidade de CTA usada é de 0,01 a 10 por cento em peso com base no peso da mistura reacional total. Em uma modalidade, o valor de Cs global dos sistemas de CTA aplicados é $\leq 0,020$ (por exemplo, propileno, acetona) ou $\leq 0,010$ (isto é, ciclo-hexano), ou $\leq 0,008$ (por exemplo, isobutano, etanol) ou $\leq 0,006$ (por exemplo, isobutano, etanol) ou $\leq 0,006$ (por exemplo, n-butano, acetato de etila), medido por Mortimer et al., a 130°C e 1360 atmosferas (137,8 Mpa).

[0024] Em uma modalidade, a razão de $Z1/Zi$, em que $i \geq 3$ e i é a última zona de reação, ou $\leq 1,2$, ou $\leq 1,1$. Em uma modalidade a razão de $Z1/Zi$, em que $i \geq 3$ e i é a última zona de reação, é $\geq 0,1$, ou $\geq 0,2$, ou menor que ou igual a 0,3. Em uma modalidade, $Z1/Zi$ é \leq

$(0,8-0,2*\log (Cs))$, em que Cs de 0,0001 e 10. Em uma modalidade $Z1/Zi$ é $\leq (0,75-0,2*\log (Cs))$, em que Cs está na faixa de 0,0001 e 10. Em uma modalidade $Z1/Zi$ é $\leq (0,7-0,2*\log (Cs))$, em que Cs está na faixa de 0,0001 e 10. Em uma modalidade o sistema de CTA não compreende um mCTA.

[0025] Em uma modalidade, o processo inclui um ciclo de reciclagem de alta pressão e baixa pressão para melhorar a eficiência do etileno, uma vez que o etileno é apenas parcialmente convertido ou consumido por passagem do reator. Tipicamente, o nível de conversão por passagem de reator é de 20% a 40%. Em uma modalidade, a polimerização pode ocorrer em um reator tubular como descrito WO2013/059042, que descreve um reator de várias zonas e locais alternativos de alimentação de etileno para controlar a razão de etileno para CTA e, portanto, propriedades de polímero. O etileno pode ser adicionado simultaneamente em vários locais para atingir a desejada proporção de etileno para CTA. De forma semelhante, a adição de pontos de adição de CTA pode ser cuidadosamente selecionada para controlar propriedades de polímero como descrito no documento WO2013/078018. O CTA pode ser adicionado simultaneamente em vários locais para atingir a razão desejada de CTA para etileno. Em uma modalidade, o agente de transferência de cadeia é adicionado à primeira ou à segunda ou à primeira e à segunda zonas de reação. Do mesmo modo, pelo uso de polieno adicional (agente de ramificação), os pontos de adição e a quantidade de polieno (agente de ramificação), conforme descrito neste pedido, podem ser controlados para controlar a formação de gel, ao mesmo tempo que maximiza a propriedade desejada de G' e desempenho em aplicativos direcionados. Em uma modalidade, o polieno pode ser adicionado simultaneamente em múltiplos locais para atingir a razão desejada de polietileno para etileno (por exemplo, uma razão molar).

[0026] Em uma modalidade, a polimerização ocorre em pelo menos um reator tubular. Em uma modalidade, a polimerização ocorre em dois reatores. Em uma modalidade, a polimerização ocorre em um reator com múltiplas ou pelo menos duas zonas de reação. Em uma modalidade, a polimerização ocorre em uma configuração de reator compreendendo pelo menos quatro zonas de reação, a zona de reação 1 e a zona de reação i ($i \geq 3$) e em que a zona de reação i está a jusante da zona de reação 1. Em uma modalidade, i é de 3-5, ou 3-4. Em uma modalidade, $i = 3$. Em uma modalidade, o número total de

zonas de reação = i. Em uma outra modalidade, i é de 3 a 20, adicionalmente de 3 a 10, e adicionalmente de 3 a 6. Em uma outra modalidade, i é de 3 a 20, adicionalmente de 3 a 10, e adicionalmente de 3 a 6.

[0027] Em uma modalidade ao usar um polieno em combinação com um agente de transferência de cadeia, mais polieno, em massa, é adicionado à zona de reação i em comparação com a quantidade de polieno, em massa, adicionada à zona de reação 1. Conforme usado acima, a quantidade de polieno é determinada com base no polieno adicionado a uma zona de reação em uma alimentação (isto é, não é transportado sobre um polieno) ao reator. Em uma modalidade ao usar um polieno em combinação com um agente de transferência de cadeia, mais polieno, em massa, à zona de reação 1 em comparação com a quantidade de polieno, em massa, adicionada à zona de reação i. Conforme usado acima, a quantidade de polieno é determinada com base no polieno adicionado a uma zona de reação em uma alimentação para o reator. Em uma modalidade ao usar um polieno em combinação com um agente de transferência de cadeia, uma maior concentração de polieno é adicionada à zona de reação i em comparação com a concentração de polieno adicionado à zona de reação 1. em uma modalidade ao usar um polieno em combinação com um agente de transferência de cadeia, uma maior concentração de polieno é adicionada à zona de reação 1 em comparação com a concentração de polieno adicionado à zona de reação i. Em uma modalidade ao usar um polieno em combinação com um agente de transferência de cadeia, adiciona-se polieno tanto à zona de reação 1 como à zona de reação i.

[0028] Em uma modalidade, <20% em peso, ou 5% em peso, ou 1% em peso, ou nenhuma, da quantidade total de agente de ramificação é alimentado na zona de reação 1. Em uma modalidade, <5% em peso, ou 1% em peso, ou 0,5% em peso, ou nenhuma, da quantidade total de polieno é alimentada na zona de reação 1. Em uma modalidade, <20% em peso, ou 1% em peso, ou 0,5% em peso, ou nenhuma, da quantidade total de CTA de constituição é alimentada para a zona de reação 1. Em uma modalidade ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia, adiciona-se mais mCTA, em massa, à zona de reação 1 em comparação com a quantidade de mCTA, em massa, adicionada à zona de reação i. Conforme usado acima, a quantidade de polieno é

determinada com base no polieno alimentado em uma zona de reação. Em uma modalidade, ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia, não é adicionado mCTA, em massa, à última zona de reação. Em uma modalidade, ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia, não é adicionado mCTA, em massa, às duas últimas zonas de reação. Em uma modalidade, ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia, todos os mCTA, em massa, são adicionados às duas primeiras zonas de reação. Em uma modalidade, ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia, todo o mCTA, em massa, é adicionada à primeira zona de reação. Em uma modalidade, ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia, todos os mCTA, em massa, são adicionados às segunda e terceira zonas de reação. Em uma modalidade, ao usar um CTA monomérico em combinação com um agente de transferência de cadeia e polieno, adiciona-se mais mCTA, em massa, à zona de reação 1, em comparação com a quantidade de mCTA, em massa, adicionada à zona de reação i. Em uma modalidade, ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia e polieno, nenhum mCTA, em massa, é adicionado às últimas zonas de reação. Em uma modalidade, ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia e polieno, nenhum mCTA, em massa, é adicionado às duas últimas zonas de reação. Em uma modalidade ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia e polieno, todos os mCTA, em massa, são adicionados às duas primeiras zonas de reação. Em uma modalidade ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia e polieno, todo o mCTA, em massa, é adicionado a primeira zona de reação. Em uma modalidade, ao usar um mCTA em combinação com um agente de transferência de cadeia e polieno, todo o mCTA, em massa, é adicionado às segunda e terceira zonas de reação.

[0029] Em uma modalidade, antes de serem alimentados em uma zona de reação, o (s) agente (s) de ramificação é (são) alimentado através de um estágio de compressão de um compressor secundário. A escolha do ponto de alimentação para a reação e/ou uma zona de reação depende de vários fatores, incluindo, mas não se limitando a, solubilidade dos agentes de ramificação em etileno e/ou solvente pressurizado, a condensação do(s) agente(s) de ramificação em etileno pressurizado e/ou a incrustação do pré-aquecedor por

polimerização prematura da(s) ramificação(ões).

[0030] Em uma modalidade, a concentração de polieno na alimentação total de etileno para o reator é $<0,2$, ou $<0,1$ ou $<0,05$, ou $<0,03$ por cento em mols, com base nos mols totais de etileno alimentados ao reator. Em uma modalidade, a razão molar de CTA versus polieno na alimentação total de etileno para o reator é de preferência ≥ 1 ou ≥ 2 ou ≥ 4 . Em uma modalidade, a razão molar de CTA em relação ao polietileno na alimentação total de etileno para o reator é ≥ 2 , ou ≥ 4 ou ≥ 6 .

[0031] Em uma modalidade, o etileno alimentado na primeira zona de reação é pelo menos 10% em peso do etileno total alimentado à polimerização. Em uma modalidade, o etileno alimentado na primeira zona de reação é de 10 a 100, ou de 20 a 80, ou de 25 a 75, ou de 30 a 70, ou de 40 a 60% em peso do total de etileno alimentado à polimerização.

[0032] Em uma modalidade, o polímero à base de etileno compreende etileno e um ou mais comonômeros, e de preferência um comonômero. Os comonômeros incluem α -olefinas, acrilatos, metacrilatos e anidridos, cada um tipicamente com ≤ 20 átomos de carbono. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno compreende $> 90\%$ em peso, adicionalmente $> 92\%$ em peso, adicionalmente $> 93\%$ em peso, adicionalmente $> 95\%$ em peso, adicionalmente $> 98\%$ em peso, adicionalmente $> 99\%$ em peso de etileno polimerizado, com base em o peso do polímero. Em uma modalidade, o polímero à base de etileno é um homopolímero de etileno. Em uma modalidade, o (s) agente (s) de ramificação é (são) adicionados antes ou simultaneamente com a adição de iniciador de radicais livres na entrada da zona de reação. De preferência, os BA (s) são adicionados antes da adição do iniciador para permitir uma boa dispersão do (s) BA (s).

[0033] Um iniciador de radicais livres, como usado aqui, se refere a um radical livre gerado por meios químicos e/ou de radiação. Exemplos de iniciadores de radicais livres incluem peróxidos orgânicos, incluindo peróxidos cíclicos, peróxidos de diacila, peróxidos de dialquila, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres e peroxicetais. Os iniciadores preferenciais são peróxi pivalato de t-butila, peróxido de di-t-butila, peróxi acetato de t-butila e peróxi-2-hexan-oato de t-butila, ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade, estes iniciadores de peróxido orgânico são usados em uma quantidade de 0,001 a 0,2% em peso, com base no peso de monômeros polimerizáveis. Em

uma modalidade, um iniciador é adicionado a pelo menos uma zona de reação, e o iniciador tem uma temperatura de meia vida, em um segundo momento, $> 255^{\circ}\text{C}$, ou $> 260^{\circ}\text{C}$. Em uma outra modalidade, tais iniciadores são usados a uma temperatura máxima de polimerização de 320°C a 350°C . Em uma modalidade, o iniciador compreende pelo menos um grupo peróxido incorporado em uma estrutura de anel. Exemplos incluem TRIGONOXTM 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaan) e TRIGONOXTM 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponíveis junto à Akzo Nobel, e HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) de United Iniciadors. Veja também os documentos WO 02/14379 e WO 01/68723.

[0034] Em uma modalidade, para o processo de polimerização aqui descrito, a temperatura máxima (ou pico) (temperatura máxima) para cada zona de reação é de 150°C a 360°C , ou de 170°C a 350°C , ou de 200°C a 340°C . Em uma outra modalidade, a temperatura máxima para cada zona de reação, que é alimentada com polieno, é de 260°C a 330°C , ou de 270°C a 320°C , ou de 280°C a 310°C .

[0035] Em uma modalidade, a temperatura máxima na primeira zona de reação é maior que ($>$) a temperatura máxima em cada zona de reação subsequente ou consecutiva. Em uma modalidade, a temperatura máxima na primeira zona de reação é $\geq 300^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 310^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 320^{\circ}\text{C}$. Em uma modalidade, a temperatura máxima na primeira zona de reação é pelo menos 10°C , ou 20°C , ou 30°C maior que a temperatura máxima de cada zona de reação consecutiva. Em uma modalidade, a temperatura da primeira zona de reação é $\geq 320^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 330^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 340^{\circ}\text{C}$. Em uma modalidade, a temperatura da última zona de reação é $\leq 290^{\circ}\text{C}$, ou $\leq 280^{\circ}\text{C}$, ou $\leq 270^{\circ}\text{C}$. Em uma modalidade, a diferença de temperatura de polimerização entre a primeira e a última zona de reação é $\geq 30^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 40^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 50^{\circ}\text{C}$. Em uma modalidade, a diferença na temperatura de polimerização entre quaisquer duas zonas de reação sucessivas, por exemplo, a diferença entre a primeira e a segunda zonas de reação, ou entre a segunda e a terceira zonas de reação, etc., ao longo da duração da configuração de reação é $\geq 10^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 20^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 30^{\circ}\text{C}$. Em uma modalidade, a diferença de temperatura de polimerização entre cada zona de reação sucessiva, por exemplo, a diferença entre a primeira e segunda zonas de reação, e a segunda e terceira zonas de reação, etc., ao longo da configuração da reação é $\geq 10^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 20^{\circ}\text{C}$, ou $\geq 30^{\circ}\text{C}$.

Em uma modalidade, a razão da temperatura de polimerização da primeira zona de reação (por exemplo, 320°C) para a última ou a $n^{\text{ésima}}$ zona de reação (por exemplo, 290°C) é $\geq 1,1$ ou $\geq 1,2$ ou $\geq 1,3$. Em uma modalidade, a temperatura máxima da última zona de reação é menor que ($<$) a temperatura máxima de cada zona de reação anterior.

[0036] Em uma modalidade, a pressão de polimerização como medida na primeira entrada do reator é de 1000 bar a 3600 bar, ou de 1200 bar a 3500 bar, ou de 1500 a 3400 bar, ou de 2000 a 3200 bar. Em uma modalidade, o polieno está sujeito a uma "etapa de remoção de oxigênio" antes de ser alimentado para uma zona de reação. Em uma modalidade, o polieno é armazenado em um vaso de alimentação, e em que o vaso de alimentação tem um "gás de espaço superior" compreendendo $<5,0$ por cento em volume de oxigênio. Um processo para formar um polímero à base de etileno pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como aqui descritas. Uma composição inventiva pode compreender um ou mais aditivos, tais como estabilizantes (por exemplo, antioxidantes), plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, corantes, agentes de nucleação, cargas, agentes deslizantes, retardadores de fogo, auxiliares de processamento, inibidores de fumaça, agentes de controle da viscosidade e agentes antibloqueio. A composição de polímero pode, por exemplo, compreender menos de 10% em peso do peso combinado de um ou mais aditivos, com base no peso da composição. Uma composição inventiva pode compreender ainda pelo menos um outro polímero, além de um polímero à base de etileno da invenção.

DEFINIÇÕES

[0037] A menos que indicado em contrário, implícito a partir do contexto, ou habitual na técnica, todas as partes e porcentagens são baseadas em peso e todos os métodos de teste são atualizados a partir da data de depósito deste pedido. O termo "composição", como usado aqui, inclui uma mistura de materiais, que compreende a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição. Os termos "mistura" ou "mistura de polímeros", tal como usados se referem a uma mistura de dois ou mais polímeros. Uma mistura pode ou não ser miscível (não separada por fase a nível molecular). Uma mistura pode ou não ser separada por fases.

[0038] O termo "polímero" se refere a um composto preparado por polimerização

monômeros, seja do mesmo tipo ou de um tipo diferente. O termo genérico engloba assim o termo homopolímero e o termo "interpolímero" como definidos abaixo. As quantidades traços de impurezas podem ser incorporadas sobre e/ou dentro do polímero. O termo "interpolímero" se refere a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui copolímeros (que se refere a polímeros preparados a partir de dois monômeros diferentes) e polímeros preparados de mais de dois tipos diferentes de monômeros.

[0039] O termo "polímero à base de etileno" se refere a um polímero que compreende uma quantidade maioritária de etileno polimerizado, com base no peso do polímero e, opcionalmente, pelo menos um comonômero. O termo "interpolímero à base de etileno" se refere a um interpolímero que compreende uma quantidade maioritária de etileno polimerizado, com base no peso do interpolímero e pelo menos um comonômero. O termo "copolímero à base de etileno" se refere a um copolímero que compreende uma quantidade maioritária de etileno polimerizado, com base no peso do interpolímero, e de um comonômero como os únicos tipos de monômeros.

[0040] O termo "polieno", como usado aqui, se refere a um composto poli-insaturado tendo duas ou mais ligações duplas de carbono-carbono. O termo "CTA monomérico", como usado aqui, se refere a um composto polifuncional tendo uma ou mais ligações duplas de carbono-carbono e tendo um ou mais grupos funcionais com atividade de transferência de cadeia elevada (valor de Cs medido por Mortimer a 130°C e 1360 atmosferas (137,8 MPa) é igual a, ou maior que, 0,10. Por exemplo, tais CTAs monoméricos excluem hidrocarbonetos insaturados C3-C20).

[0041] Os termos "modificador de reologia" ou "agente modificador de reologia", como usados aqui, se referem a polienos e/ou mCTAs, tais como aqui descritos, que são capazes de alterar a reologia do polímero, por exemplo, aumentar G' e a resistência à fusão, quando incorporados no polímero. Os termos "agente de ramificação", abreviados como "BA", como usados aqui, se referem a componentes capazes de formar ramificações H ou T no polímero, pelas quais a reologia do polímero é modificada, por exemplo, com o aumento de G'. Os agentes de ramificação típicos incluem polienos simétricos, polienos assimétricos e mCTAs.

[0042] O termo "alquil", como usado aqui, se refere a um grupo hidrocarboneto saturado linear, cíclico ou ramificado. Exemplos não limitativos de grupos alquil adequados incluem, por exemplo, metil, etil, n-propil, i-propil, n-butil, t-butil, i-butil (ou 2-metilpropil), etc. Em uma modalidade, os alquil têm de 1 a 20 átomos de carbono.

[0043] O termo "processo de polimerização a alta pressão", como usado aqui, se refere a um processo de polimerização via radicais livres realizado a uma pressão elevada de pelo menos 1000 bar (100 MPa).

[0044] Os termos "alimentação" ou "corrente de alimentação", como usados aqui, se referem a componentes de constituição e/ou reciclados adicionados a uma zona de reação em uma entrada. Uma alimentação pode consistir em agente (s) de ramificação ou etileno, compreender agente (s) de ramificação(s) ou etileno, ou compreender agente(s) de ramificação e etileno. Os termos "corrente lateral" ou "corrente de alimentação lateral", como usados aqui, se referem à corrente de alimentação rica em etileno para zonas de reação sequenciais.

[0045] O termo "constituição", quando usado aqui em referência a um componente (isto é, "etileno de constituição", "CTA de constituição", "mCTA de constituição", "polieno de constituição", etc.) se refere à corrente de alimentação do reagente necessária para compensar o componente convertido e/ou perdido no processo de polimerização.

[0046] O termo "zona de reação", como usado aqui, se refere a uma zona de reator onde a reação de polimerização é iniciada ou reiniciada pela adição de radicais livres e/ou componentes que se dissociam e/ou geram radicais livres. Tipicamente, o meio de reação é aquecido e/ou resfriado por um meio de transferência de calor que flui através do revestimento ao redor do reator. Uma zona de reação também pode começar com a adição de uma alimentação de etileno e/ou radicais livres ou componentes que se dissociam e/ou geram radicais livres. O termo "primeira zona de reação", como usado aqui, se refere à primeira zona do reator onde a polimerização é iniciada pela adição de radicais ou componentes que se dissociam e/ou geram radicais. A primeira zona de reação termina no ponto em que há uma nova alimentação de etileno de constituição e/ou reciclado, radicais e/ou componentes que se dissociam e/ou geram radicais. Os termos "zona de reação subsequente" ou "zona de reação sequencial", como usados aqui, se referem a uma zona de

reator que recebe etileno e polímero a partir de uma zona de reator anterior, e em que são adicionados radicais ou componentes que se dissociam e/ou geram radicais na entrada da zona de reator subsequente (ou sequencial). A zona de reação subsequente termina no ponto em que há uma nova alimentação de etileno de constituição e/ou reciclado, radicais e/ou componentes que se dissociam e/ou geram radicais; no entanto, a nona zona de reação termina na posição de um dispositivo de controle de pressão do sistema de reator. O número de zonas de reação subsequentes (ou sequenciais) é $(n-1)$, onde n é o número total de zonas de reação.

[0047] Os termos "constante de transferência de cadeia" e "coeficiente de transferência de cadeia (valor de C_s)", como usados aqui, se referem à razão entre a "taxa de transferência de cadeia" para a "taxa de propagação de etileno". Veja as referências de Mortimer fornecidas na seção Experimental. Os termos "atividade de transferência de cadeia" se referem à soma da concentração molar de cada componente de CTA aplicado multiplicado pela sua constante de transferência de cadeia (C_s). A constante de transferência de cadeia (C_s) é a razão das taxas de reação K_s/K_p , a uma pressão de referência (1360 atm, 137,8 MPa) e a uma temperatura de referência (130°C).

[0048] O termo "configuração de reator (ou sistema de reator)", como usado aqui, se refere aos componentes (dispositivos) usados para polimerizar e isolar um polímero. Tais componentes/dispositivos incluem, mas não se limitam a, um ou mais reatores, um compressor secundário, um compressor primário e um compressor de reforço.

[0049] O compressor de reforço (Reforçador) é um dispositivo que comprime o seguinte: a) a reciclagem de baixa pressão proveniente de LPS (Separador de Baixa Pressão) e b) opcionalmente, os vazamentos do pacote de compressor reciclado, cada um para o nível de pressão requerido na entrada lado do compressor primário. Um reforçador pode consistir em estruturas de compressor simples ou múltiplas e pode ser potencialmente combinado com estrutura (s) de compressor primário. O compressor primário (Primário) é um dispositivo que comprime o seguinte: a) o etileno que entra e/ou b) o reciclo de baixa pressão proveniente do Reforçador e/ou c) os vazamentos do pacote de compressor reciclado, cada um para o nível de pressão necessário para alimentar o lado de entrada do hipercompressor. O "Primário" pode consistir em estruturas de compressor simples ou

múltiplas, e pode ser potencialmente combinado com a(s) estrutura(s) do compressor de reforço. O hipercompressor (Hiper), ou compressor secundário, é um dispositivo que comprime o seguinte: a) o etileno proveniente do HPR (Reciclagem a Alta Pressão) e/ou b) o Primário, cada um a um nível de pressão necessário para alimentar o reator no seu ponto de ajuste da pressão de entrada. O Hiper compreende um compressor alternativo de êmbolo, e pode consistir em uma (s) estrutura (s) de compressor único ou múltiplo. Para esses dispositivos, cada compressão pode ser combinada com refrigeração intermediária.

[0050] Os termos "compreendendo", "incluindo", "tendo", e seus derivados, não se destinam a excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, seja ou não o mesmo descrito especificamente. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas através do uso do termo "compreendendo" podem incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, seja polimérico ou não, a menos que indicado o contrário. Em contraste, o termo "consistindo essencialmente em" exclui do escopo de qualquer recitação sucessiva qualquer outro componente, etapa ou procedimento, exceto aqueles que não são essenciais para a operacionalidade. O termo "consistindo em" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente delineado ou listado.

MÉTODOS DE TESTE

[0051] Densidade - As amostras para medição de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As amostras são pressionadas a 190°C e 30 000 psi (206,8 MPa) por 3 minutos (min) e depois a 21°C e 207 MPa por um minuto. As medições são feitas dentro de 1 hora da amostra pressionando usando ASTM D792, Método B.

[0052] Índice de fusão - índice de fusão, ou I₂, é medido de acordo com ASTM D 1238, condição 190°C/2,16 kg, e é relatado em gramas eluídas por 10 minutos (g/10 min).

[0053] Método padrão para extratáveis de hexano – Os péletes de polímero (do processo de peletização de polimerização, sem modificação adicional, aproximadamente 2,2 gramas por pressão) são pressionados em uma prensa Carver com uma espessura de 3,0-4,0 mils. Os péletes são pressionados a 190°C durante 3 minutos a 40.000 lb_f. As luvas não residuais (PIP* CleanTeam* CottonLisle Inspection Gloves, Part Number: 97-501) são usadas para evitar a contaminação dos filmes com óleos residuais das mãos do operador. Os filmes são

cortados em quadrados de 1 polegada por 1 polegada e pesados ($2,5 \pm 0,05$ g). Os filmes são extraídos durante duas horas, em um recipiente de hexano, contendo cerca de 1000 ml de hexano, a $49,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, em um banho de água aquecida. O hexano usado é uma mistura isomérica de "hexanos" (por exemplo, Hexanes (Optima), Fisher Chemical, fase móvel de alta pureza para HPLC e/ou solvente de extração para aplicações de GC). Após duas horas, os filmes são removidos, enxaguados em hexano limpo e secos em um forno a vácuo ($80 \pm 5^\circ\text{C}$) a vácuo completo (Forno a Vácuo ISOTEMPTM, modelo 281A, a aproximadamente 30 polegadas de Hg) durante 2 horas. Os filmes são então colocados em dessecadores e deixados resfriar até a temperatura ambiente durante pelo menos uma hora. Os filmes são então pesados novamente, e a quantidade de perda de massa devido à extração em hexano é calculada. Este método é baseado em 21 CFR 177,1520 (d) (3) (ii), com um desvio do protocolo FDA - usando hexanos em vez de n-hexano.

[0054] Reologia G' - A amostra é preparada a partir de uma placa de moldagem por compressão. Um pedaço de folha de alumínio é colocado sobre uma placa traseira e um modelo ou molde é colocado na parte superior da placa traseira. Aproximadamente 12 gramas de resina são colocados no molde, e um segundo pedaço de folha de alumínio é colocado sobre a resina e o molde. Uma segunda placa traseira é então colocada sobre a folha de alumínio. O conjunto total é colocado em uma prensa de moldagem por compressão, executada nas seguintes condições: 3 min a 150°C e 10 bar, seguido de 1 min a 150°C e 150 bar, seguido de um resfriamento de 5 min a temperatura ambiente em 150 bar. Um disco de 25 milímetros (mm) é selado fora da placa moldada por compressão. A espessura do disco é de aproximadamente 2,0 mm. A medida de reologia para determinar G' é feita em um ambiente de N_2 , a 170°C e um alongamento de 10%. O disco selado é colocado entre as duas placas paralelas de 25 mm localizadas em um forno de reômetro ARES-1 (Rheometrics SC), que é pré-aquecido durante pelo menos 30 minutos a 170°C , e a folga das placas paralelas de 25 mm é reduzida lentamente para 1,65 mm. A amostra pode permanecer por exatamente 5 minutos nestas condições. O forno é então aberto, a amostra em excesso é cuidadosamente cortada ao redor da borda das placas e o forno é fechado. O módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') são medidos através de uma pequena amplitude, cisalhamento oscilatório de acordo com uma forma de

varredura de frequência decrescente de 100 a 0,1 rad/s (quando possível obter um valor G'' menor que 500 Pa em 0,1 rad/s), ou de 100 a 0,01 rad/s. Para cada varredura de frequência, são usados pontos-1 (logaritmicamente espaçados) por cada década de frequência. Os dados são plotados (G' (eixo Y) versus G'' (eixo X)) em uma escala de log-log. A escala do eixo-Y abrange a faixa de 10 a 1000 Pascals (Pa), enquanto a escala do eixo-X abrange a faixa de 100 a 1000 Pa. O software Orchestrator é usado para selecionar os dados na região onde G'' está entre 200 e 800 Pa (ou usando pelo menos 4 pontos de dados). Os dados são adequados a um modelo polinomial de log usando a equação de ajuste $Y = C1 + C2 \ln(x)$. Com o uso do software Orchestrator, G' a G'' igual a 500 Pa, é determinado pela interpolação. G' em $G'' = 500$ Pa é relatado.

EXPERIMENTAL

[0055] Cálculos para $Z1$, $Z2$ e Zi : A "concentração molar da zona de reator de um CTA j em uma zona de reator i ($[CTA]_{ji}$)" é definida como a "quantidade molar total do CTA injetado nas zonas de reator 1 a i " dividida pela "quantidade molar total de etileno injetada nas zonas de reator 1 a i ". Essa relação é mostrada abaixo na Equação (Eq.) A

$$[CTA]_{j_i} = \frac{\sum_{k=1}^i n_{CTA,j_k}}{\sum_{k=1}^i n_{eth_k}} \quad (\text{Eq A}).$$

[0056] Na Eq. A, $j \geq 1$, n_{CTA,j_i} é a "quantidade de mols do $j^{\text{ésimo}}$ CTA injetado na $i^{\text{ésima}}$ zona de reator", e n_{eth_i} é a "quantidade de mols de etileno injetado na $i^{\text{ésima}}$ zona do reator". A "atividade de transferência de um CTA (sistema) em uma zona de reator i " é definida como a "soma da concentração molar da zona do reator de cada CTA na zona do reator" multiplicada por sua constante de atividade de transferência de cadeia (Cs). A constante de atividade de transferência de cadeia (Cs) é a razão das taxas de reação K_s/K_p , a uma pressão de referência (1360 atm, 137,8 MPa) e uma temperatura de referência (130°C). A relação é mostrada abaixo na Eq. B, onde i é o número total de CTAs na zona de reator i

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

Assim, a razão de Z_1/Z_i é mostrada

abaixo na Eq. C:

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{\sum_{j_1=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j_1} \cdot C_{s,j}}{\sum_{j_i=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot C_{s,j}} \quad (\text{Eq C}).$$

Algumas constantes de transferência de cadeia (Cs) são mostradas abaixo na Tabela 1. Os valores (Cs) foram derivados de Mortimer.

Tabela 1 (130°C e 1.360 atm)

	Cs (130°C, 1360 atm)	(0,8- 0,2*log(Cs))	(0,75- 0,2*log(Cs))		Cs (130°C, 1360 atm)	(0,8- 0,2*log(Cs))	(0,75- 0,2*log(Cs))
Metanol	0,0021	1,34	1,29	Propileno	0,0122	1,18	1,13
Propano	0,00302	1,30	1,25	Isopropanol	0,0144	1,17	1,12
Etilacetato	0,0045	1,27	1,22	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
Ciclo- hexano	0,0095	1,20	1,15	n-butanotiol	5,8	0,65	0,60

[0057] Na Tabela 1, os valores Cs como Medidos por Mortimer a 130°C e 1360 atm nas Referências 2, 3 e 4 e valores de limite calculados para a razão de Z1/Zi. O valor de Cs é para um sistema de CTA contendo apenas o CTA notável. Ref. n°. 2. G. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; vol 4, p 881-900 (1966). Ref. n°. 3. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV. Additional study at 1360 atm and 130°C; vol 8, p1513-1523 (1970). Ref. n°. 4. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part VII. Very reactive and depleteable transfer agents; vol 10, p163-168 (1972). Ver também P. Ehrlich, G.A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; vol 8, p1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure, vol 8, p1543-1548 (1970).

[0058] Quando apenas um CTA é usado no sistema de reator total, as Equações B e C simplificam-se para as equações D e E, respectivamente.

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

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

Para um Sistema de CTA múltiplo um valor de Cs médio pode ser calculado com a

seguinte Equação: $Cs(\text{em média}) = \sum_1^n \frac{[CTA]_n \cdot Cs_n}{\sum_1^n ([CTA]_n \cdot Cs_n)} * Cs_n$ (Eq F).

[0059] *Cálculo de Exemplo:* Concentração de propileno = 3400 mol-ppm; valor de Cs do propileno = 0,0122; PA conc. = 1650 mol-ppm; valor de Cs de PA = 0,33; Cs (em média) = [(3400 mol-ppm * 0,0122*0,0122)+(1650 mol-ppm * 0,33 * 0,33)]/(3400 mol-ppm * 0,0122 + 1650 mol-ppm * 0,33) = 0,31.

Simulações de polimerização

[0060] Um modelo de simulação de polimerização com esquema e cinética de reação aplicado é descrito por *Goto et al.*, veja as referências abaixo. Outras estruturas de

modelagem de reatores e produtos estão disponíveis através de Aspen Plus of Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, USA; e PREDICI de Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemanha. As respostas dos processos e dos produtos previstas por essas estruturas de modelo são determinadas pelos parâmetros do reator e pelos parâmetros cinéticos e esquema de reação aplicados. Os parâmetros cinéticos e esquema de reação aplicados estão descritos abaixo. Para cada zona de reação de autoclave bem agitada, uma célula de cálculo pode ser usada. Para cada zona de reação tubular, as células de cálculo suficientes para representar, com precisão, os perfis de pressão, temperatura e concentração ao longo da zona de reação tubular são usadas, de modo que os resultados simulados do produto e do processo, conforme relatados nas Tabelas 6-9, não mudam com a adição de mais células. As simulações de polimerização foram obtidas com o modelo de simulação como descrito a seguir: *S. Goto et al; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981 (Título: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally)*. Os dados cinéticos usados por *Goto et al.* foram derivados de experimentos de polimerização de polietileno via radicais livres a alta pressão realizados a diferentes temperaturas, pressão e concentrações de polímeros como descrito a seguir *K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene; J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), pp. 1067-1080 (1979)*. As seguintes etapas de reação elementares são descritas por *Goto et al.*: i) propagação de etileno, ii) terminação de radicais, iii) “backbiting” (transferência de cadeia intramolecular) ou formação de ramificação de cadeia curta (SCB), iv) transferência para polímero ou formação de ramificação de cadeia longa (LCB), v) beta eliminação de radicais secundários que levaram à formação de vinil e vi) eliminação beta de radicais terciários levando a formação de vinilideno. Veja a Tabela 2 para dados cinéticos para reações principais, onde k_0 é o fator pré-exponencial ou de frequência; E_a é a energia de ativação, refletindo a dependência da temperatura; e ΔV é o volume de ativação, refletindo a dependência da pressão. Todas as constantes cinéticas são de *Goto et al.*, exceto os valores de k_0 , E_a e ΔV para “backbiting”, que foram otimizados para refletir melhor o nível de ramificações de metil (como pode ser analisado pela técnica de C^{13} NMR) em

polietileno a alta pressão, como uma função das condições de pressão e temperatura.

Tabela 2: Constantes cinéticas para reações principais

Reação	k_0 (m ³ /h/kmol)	E_a (cal/mol)	ΔV (cc/mol)
Propagação	5,63E+11	10520	-19,7
Terminação	3E+11	3000	13
Backbiting	2,6E+12	12130	-14
Transferência para Polímero	1,75E+12	14080	4,4
Eliminação Beta de Radicais secundários	5,82E+11	15760	-22,6
Eliminação Beta de Radicais terciários	8,51E+10	14530	-19,7

[0061] Os dados cinéticos para os CTAs selecionados são apresentados na Tabela 3. As constantes cinéticas foram calculadas com a ajuda das constantes cinéticas no valor de C_s (ks/kp), conforme determinado por *Mortimer* e a cinética de propagação de etileno, conforme dado por *Goto et al.* (veja a Tabela 1). Os dados cinéticos para o mCTA selecionado são apresentados na Tabela 3. A cinética na “Transferência de Cadeia para o Modificador” descreve a funcionalidade de CTA, enquanto a funcionalidade monomérica é descrita pelas “Razões de Reatividade”. Os políenos foram descritos e modelados através da atribuição das razões de reatividade cinética r_1 e r_2 (ver Tabelas 2 e 3). As razões de reatividade cinética r_1 e r_2 estão, por definição, ligadas à cinética de propagação de etileno para suas dependências de temperatura (E_a) e pressão (ΔV). Nas simulações, assumiu-se que os políenos não apresentam atividade de transferência de cadeia adicional. Além disso, para o consumo total, incorporação e formação de ramificação T e/ou H (inter e intramolecular), assumiu-se que, após a incorporação de um grupo funcional, a reatividade do outro grupo funcional não é afetada. Na realidade, a reatividade do segundo grupo funcional será diminuída após a incorporação do agente de ramificação através do seu grupo funcional primário em uma molécula de polímero. No entanto, essa suposição não afetará a segunda parte do estudo nas Tabelas 6 e 7 (ver IE1 a IE8). A primeira parte do estudo (CE12 a CE16), que compreende resultados de polimerização reais e simulações destes, centra-se na incorporação do modificador de reologia no polímero, e na conversão em ramificações H, para aumentar a resistência à fusão e valores G' .

Tabela 3: Constantes cinéticas para CTAs selecionados e mCTA (Componente

Bifuncional)

Componente	Transferência de Cadeia para Modificador			Razões de Reatividade	
	k _{ao} (m ³ /h/kgmol)	E _a (cal/mol)	ΔV (cc/mol)	r ₁ (k ₁₁ /k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ /k ₂₁)
Propileno (CTA)	2,20E+11	13220	-16,7	3,10	0,77
Propionaldeído (CTA)	1,07E+11	9720	-8,4	0,00	0,00
Acetona	3,25E+11	13320	-18,6	0,00	0,00
Isobutano (CTA)	3,51E+11	14020	-16,7	0,00	0,00
CTA Monomérico	1,88E+11*	10520*	-19,7*	0,08**	12,5**

Nota *: Parâmetros cinéticos para descrever a reatividade do grupo CTA da mCTA. Nota

** : Parâmetros cinéticos para descrever a reatividade do grupo monomérico de mCTA.

Tabela 4: Razões de Reatividade para os Polienos (Componentes do Modelo Bifuncional)

		Razões de Reatividade		
		r _{1B} /r _{1A}	r ₁ (k ₁₁ /k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ /k ₂₁)
BDMA	Bond A	1	0,08	12,50
	Ligação B		0,08	12,50
PPG-AEMA	Ligação A	1	0,08	12,50
	Ligação B		0,4	2,50

BDMA é dimetacrilato de 1,4-butanodiol, estrutura i. PPG-AEMA é alil éter metacrilato poli (propilenoglicol), estrutura h.

Previsão de Ramificação de Cadeia Curta

[0062] Em relação aos SCBs, o mecanismo de backbiting gera principalmente ramificações de etil e butil, enquanto as ramificações de metil são formadas por copolimerização quando o propileno é usado como um CTA para diminuir a densidade do produto. Uma ramificação de metil tem menos impacto sobre a densidade e capacidade de extração do produto do que uma ramificação etil/butil e, para fins de cálculo, assumiu-se que o impacto de uma ramificação de metil é de 75% do impacto de uma ramificação etil/butil na densidade do produto, levando a: $SCB_{frequência} = SCB_{por\ backbiting} + 0.75 * SCB_{por\ propileno}$.

Parâmetro para Modelagem do Nível Extratável de Hexano

[0063] A extratibilidade das moléculas de polímero em solventes não polares é influenciada pela densidade do polímero (ou, em outras palavras, pelo ponto de fusão do polímero ou pela frequência SCB) e pelo peso molecular. Um maior nível de SCB e menor peso molecular promoverão a extração. Em um reator tubular, o polímero formado na última zona de reação, na temperatura de pico, contribuirá e determinará o nível final

extraível, pois geralmente possui o maior nível de SCB combinado com um comprimento de cadeia baixo, devido ao menor grau de polimerização (DP, a taxa de propagação dividida pela soma de todas as etapas de terminação da cadeia, excluindo LCB) e o maior grau de LCB. A probabilidade de crescimento adicional de moléculas pequenas formadas pelo mecanismo de LCB é mínima por tamanho das moléculas e pouca quantidade de polimerização remanescente.

[0064] O comprimento do segmento de cadeia é calculado com a ajuda da seguinte fórmula: comprimento do segmento de cadeia (número de carbonos) = $(1000 - 3 * SCB_{freq}) / (1000 / DP + LCB_{freq})$ e reflete os comprimentos médios do segmento de cadeia do polímero formado nas condições que conduzem à frequência de SCB, valores de frequência de DP e LCB. Usando a frequência de SCB máxima e a frequência de LCB máxima na última zona de reação, um valor médio para o comprimento mínimo do segmento de cadeia de polímero pode ser calculado. O comprimento mínimo do segmento de cadeia listado na Tabela 9 mostra o número de átomos de carbono da cadeia principal linear. O comprimento de um SCB médio é assumido como sendo de 3 átomos de carbono, sendo a média de uma ramificação de etil e butil. As ramificações de metil derivadas do propileno como um CTA são tratadas após a aplicação do fator de correção de 0,75 de maneira similar. O seguinte é um cálculo representativo para o comprimento mínimo do segmento de cadeia com base nos valores do Exemplo Inventivo 2: DP Mínimo = 494,6 unidades de etileno ou 989,2 átomos de carbono; Frequência de SCB máxima = 36,86 por 1000 átomos de carbono (1000C); Frequência de LCB máxima = 10,46 por 1000C; Comprimento mínimo do segmento de cadeia = $(1000 - 3 * 36,86) / (1000 / 989,2 + 10,46) = 77,5$ átomos de carbono.

Estudo 1 - Exemplos Comparativos de Polimerização Real (CE3-CE17)

[0065] Em cada fluxograma, das Figuras 1-8, no Reator, a polimerização é iniciada com a ajuda de sistemas de iniciação via radicais livres, injetados e/ou ativados na entrada de cada zona de reação. A temperatura máxima em cada zona de reação é controlada em um ponto de ajuste, regulando a concentração e/ou a quantidade de alimentação do sistema de iniciação no início de cada zona de reação. Depois de terminar a reação, e tendo aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada em

(10) e separada no separador de alta pressão (HPS). O HPS separa a mistura reacional em uma corrente rica em etileno (15), contendo pequenas quantidades de ceras e/ou polímero arrastado, e uma corrente rica em polímero (11) que é enviada para separação adicional para o separador de baixa pressão (LPS). A corrente de etileno (15) é resfriada e líquidos e/ou sólidos são removidos na corrente (17). A corrente (16) é uma corrente de purga para remover impurezas e/ou produtos inertes. O polímero separado no LPS é processado posteriormente em (12). O etileno removido (13) no LPS é alimentado ao Reforçador, onde, durante a compressão, os condensáveis, como solvente, óleo de lubrificação e outros, são coletados e removidos através da corrente (14). A saída do Reforçador é combinada com a corrente de etileno de constituição (1), e ainda é comprimida pelos compressores primários. Em cada zona de reação, água pressurizada foi usada para resfriar e/ou aquecer o meio de reação, circulando esta água através da camisa do reator. O etileno não convertido e outros componentes gasosos na saída do reator foram reciclados através do reciclado de alta pressão e do reciclado de baixa de pressão, e foram compactados e distribuídos através dos sistemas de compressor Reforçador, Primário e Hiper (secundário).

Descrição do Diagrama de Fluxo usado para os Exemplos Comparativos 3, 4, 5, 8 e 9

[0066] A Figura 8 mostra o fluxograma do processo de polimerização com um reator tubular, usado para produzir os Exemplos Comparativos 3, 4, 5, 8 e 9. Corrente (1), a constituição de etileno é comprimida juntamente com a saída do Reforçador pelo compressor Primário B e A, resultando nas correntes (3) e (2). A corrente (3) é alimentada em conjunto com etileno adicional a partir da corrente de reciclo de alta pressão (19) através da linha (5) para a parte do compressor Hiper que alimenta a frente (9) do Reator. A corrente (2) é combinada com a corrente de reciclagem de alta pressão (17), resultando na corrente (18). A parte do compressor Hiper que alimenta a corrente lateral (8) recebe alimentação de etileno através das linhas (18) e (4). O etileno fornecido pela linha (8) é distribuído através das linhas (20) e (21) ao lado do reator. O CTA é alimentado através da Linha (6) e da Linha (7). Depois de terminar a reação, e tendo aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura reacional é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada como discutido acima.

Descrição do Diagrama de Fluxo usado para os Exemplos Comparativos 6, 10 a 13 e 16

[0067] A Figura 6 mostra a fluxograma do processo de polimerização a alta pressão com um reator tubular usado para produzir os Exemplos Comparativos 6, 10 a 13 e 16. Corrente (1), a constituição de etileno, é comprimido juntamente com a saída do Reforçador por dois compressores primários paralelos A + B, ambos tendo capacidade semelhante, resultando no fluxo (2) e fluxo (3). O CTA é adicionado através de (22) à alimentação do compressor primário A. A corrente (2) é combinada com a corrente de reciclagem de alta pressão (18), e distribuída pelo fluxo (4) e fluxo (19). A parte do compressor Hiper que alimenta a frente (9) do reator, recebe da linha (18) a alimentação de etileno através da linha (19) e da linha (5). A parte do compressor Hiper que alimenta a corrente lateral (8) recebe alimentação de etileno através da linha (4). O etileno fornecido pela linha (8) é distribuído através das linhas (20) e (21) para o lado do reator. A linha (4) recebe alimentação de etileno da linha (3) e etileno adicional da linha (18). O Hiper pressuriza as correntes de alimentação de etileno até um nível suficiente para alimentar o reator tubular de alta pressão (Reator). A corrente (6) e/ou a corrente (7) representam a alimentação de polieno. Depois de terminar a reação, e tendo aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura reacional é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada como discutido acima.

Descrição do Diagrama de Fluxo usado para os Exemplos Comparativos 7, 14 e 17 (Reais) e Exemplos Inventivos 7 e 8 (Simulados)

[0068] A Figura 7 mostra o fluxograma da polimerização a alta pressão com um reator tubular, usado para produzir os Exemplos Comparativos 7, 14 e 17 (Reais) e os Exemplos Inventivos 7 e 8 (Simulados). A corrente (1), a constituição de etileno, é comprimida juntamente com a saída do sistema de compressor Primário resultando no fluxo (3). A corrente (3) é combinada com corrente de reciclagem de alta pressão (19) e alimentada pela linha 5 para a parte do compressor Hiper que alimenta a frente (9) do Reator. A parte do compressor Hiper que alimenta a corrente lateral (8) recebe a alimentação de etileno através da linha (4). O etileno fornecido pela linha (8) é distribuído através das linhas (20) e (21) para o lado do reator. A linha (4) recebe alimentação de etileno da linha (18). O CTA é alimentado através da linha (22) e/ou (23). O Hiper pressuriza as correntes de alimentação de etileno até um nível suficiente para alimentar o reator tubular de alta pressão (Reator). A corrente (6) e/ou a corrente (7) representam a alimentação de polieno.

Depois de terminar a reação e tendo aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura reacional é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada como discutido acima.

Descrição do Diagrama de Fluxo usado para o Exemplo Comparativo 15 (Real)

[0069] A Figura 5 mostra o fluxograma do reator de processo de polimerização de alta pressão (tubular), usado para produzir o Exemplo Comparativo 15. A corrente (1), a constituição de etileno, é comprimida juntamente com a saída do Reforçador pelo sistema de compressor primário resultando no fluxo (3) e (2). A corrente (3) é alimentada em conjunto com etileno adicional da corrente de reciclagem de alta pressão (18) através da linha (4) para a parte do compressor Hiper que alimenta o lado (8) do Reator. O etileno fornecido pela linha (8) é distribuído através das linhas (20) e (21) para o lado do reator. A parte do compressor Hiper que alimenta a corrente frontal (9) recebe alimentação de etileno através das linhas (19) e (5) da corrente de reciclagem de alta pressão (18). A Linha (6) e a Linha (7) descrevem as linhas para alimentar separadamente o CTA e o agente de ramificação para a linha (4) e a linha (5) respectivamente. Depois de terminar a reação e aplicar múltiplas etapas de resfriamento, a mistura reacional é despressurizada e/ou resfriada em (10) e separada como discutido acima.

[0070] Exemplos Comparativos 3-17 (Reais): As zonas de reação em todas as polimerizações de exemplo comparativo foram iniciadas com sistemas de peróxido descritos na Tabela 5, se não for mencionado de forma diferente. A quantidade do sistema de peróxido para cada zona de reação foi ajustada para atingir temperaturas de controle de pico.

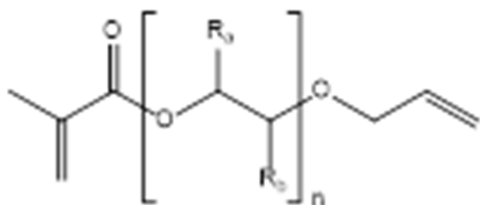
Tabela 5: Iniciadores

Iniciador	Abreviação	Usado na zona de Rx 1/2/3
Peróxi-2-etil hexanoato de terc-Butila	TBPO	sim/sim/não
Peróxido de Di-terc-butila	DTBP	sim/sim/sim

Descrição e síntese de metacrilato de éter alílico de Dieno poli- (propileno glicol) (PPG-AEMA) Usado como agente de ramificação nas polimerizações reais.

[0071] Todos os monômeros de metacrilato neste pedido foram preparados de acordo com o Exemplo 1 na Patente US 4.916.255. Neste caso, utilizou-se XUS-13402,00, um poliglicol comercialmente disponível junto à The Dow Chemical Company, para preparar

o metacrilato de éter alílico de poli- (propileno glicol). A cinética de PPG-AEMA é dada na Tabela 4. Os resultados da simulação neste polieno podem ser encontrados na Tabela 6 a 9. A estrutura e as propriedades adicionais para PPG-AEMA podem ser encontradas abaixo:



Mn de cerca de 280 g/mol; n de cerca de 1 a cerca de 10; mistura oligomérica isomérica, para cada n, Ra = H e Rb = CH3 e Ra = CH3 e Rb = H).

[0072] Para as polimerizações reais, cada polimerização foi realizada em um reator tubular com três zonas de reação. Em cada zona de reação, foi usada água pressurizada para resfriar e/ou aquecer o meio de reação, circulando esta água através da camisa do reator. Os peróxidos orgânicos (ver Tabela 5) foram alimentados em cada zona de reação. Em cada zona de reação, foi usada água pressurizada para resfriar e/ou aquecer o meio de reação, circulando esta água através da camisa do reator. Cada zona de reação tinha uma entrada e uma saída. Cada corrente de entrada consistiu na corrente de saída da zona de reação anterior e/ou uma corrente de alimentação rica em etileno adicionada. Depois de atingir a primeira temperatura de pico na zona de reação 1, o meio de reação foi resfriado com água pressurizada. Na saída da primeira zona de reação, o meio de reação foi ainda resfriado por injeção de uma corrente de alimentação rica em etileno frio (# 20), e a reação foi iniciada de novo, alimentando um sistema de peróxido orgânico na zona de reação. Este processo foi repetido no final da segunda zona de reação, para permitir a posterior polimerização na terceira zona de reação. O etileno não convertido e outros componentes gasosos na saída do reator foram reciclados através de um reciclado de alta pressão e um reciclado de baixa pressão, e foram compactados e distribuídos através dos sistemas de compressor de reforçador, primário e hiper (secundário). O polímero foi extrudido e peletizado (cerca de 30 grânulos por grama), utilizando uma extrusora de parafuso único.

[0073] Exemplos Comparativos 3-5 e 8-9 (Reais): A polimerização foi realizada em um reator tubular com três zonas de reação, de acordo com o fluxograma mostrado na Figura

9. A pressão de entrada foi de 2100 bar e a queda de pressão sobre o sistema de reator tubular inteiro foi de cerca de 260 bars. Os peróxidos orgânicos (Tabela 5) foram alimentados em cada zona de reação. TRIGONOXTM 301 foi adicionado nas zonas de reação 1 e 2. Acetona foi usada como agente de transferência de cadeia (CTA), e estava presente em cada entrada de zona de reação, proveniente dos fluxos de reciclagem de baixa pressão e de alta pressão (#13 e #15), bem como da corrente de constituição de CTA injetada #6 e #7. O etileno de constituição é alimentado através da corrente #1. O polímero foi extrudido e peletizado (cerca de 30 péletes por grama), utilizando um sistema de extrusão de parafuso único, a uma temperatura de fusão de cerca de 230-250°C. A razão em peso das correntes de alimentação ricas em etileno para as três zonas de reação foi de 1,00: 0,76: 0,24. A velocidade interna do processo foi de aproximadamente 12,5, 9 e 11 m/seg para respectivamente as 1º, 2º e 3º zonas de reação. Informações adicionais podem ser encontradas nas Tabelas 6 e 7. No Exemplo Comparativo 5, o propileno foi usado como o CTA. O propileno foi adicionado à sucção do Primário A e não através das correntes 6 e 7. No *Exemplo Comparativo 9*, não foi usado TRIGONOXTM 301, e o propionaldeído foi o CTA. Veja também as Tabelas 6-9.

[0074] Exemplos Comparativos 6, 10-13 e 16 (Reais): A polimerização foi realizada em um reator tubular com três zonas de reação, de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 7. A pressão de entrada foi de 2155 bar e a queda de pressão sobre todo o sistema de reator tubular foi de cerca de 275 bares. Os peróxidos orgânicos (ver Tabela 5) foram alimentados em cada zona de reação. O propileno foi usado como um agente de transferência de cadeia (CTA) e estava presente em cada entrada da zona de reação, originada dos fluxos de reciclagem de baixa pressão e de alta pressão (#13 e #15), bem como do fluxo de constituição de CTA injetado # 22. O etileno de constituição é alimentado através da corrente #1. O polímero foi extrudido e peletizado (cerca de 30 grânulos por grama), utilizando uma extrusora de parafuso único, a uma temperatura de fusão de cerca de 230-250°C. A razão em peso das correntes de alimentação ricas em etileno para as três zonas de reação foi de 1,00: 0,80: 0,20. A velocidade interna do processo foi de aproximadamente 12,5, 9 e 11 m/s para respectivamente as 1º, 2º e 3º zonas de reação. No Exemplo Comparativo 10, o propionaldeído foi o CTA e adicionado pela

corrente # 7. No Exemplo Comparativo 11, o isobutano foi o CTA. No Exemplo Comparativo 12, o modificador de reologia PPG-AEMA foi adicionado através das Correntes 6 e 7. No Exemplo Comparativo 13, o modificador de reologia PPG-AEMA foi adicionado via corrente 6. No Exemplo Comparativo 16, o modificador de reologia PPG-AEMA foi adicionado através das correntes 6 e 7.

[0075] Exemplo comparativo 7 (Real): A polimerização foi realizada em um reator tubular com três zonas de reação. Veja a Figura 8. Esta configuração leva às razões mais baixas de concentração de CTA na frente do revestimento à base de etil versus as concentrações de CTA em fluxos sequenciais de alimentação de etileno. Em cada zona de reação, a polimerização foi iniciada com peróxidos orgânicos como descrito na Tabela 5. A razão em peso das correntes de alimentação ricas em etileno para as três zonas de reação foi de 1,00: 0,60: 0,40. O propionaldeído (PA) foi usado como CTA, e estava presente em cada entrada do reator, proveniente dos fluxos de reciclagem de baixa e de alta pressão (#13 e #15), bem como da corrente de constituição de CTA injetada # 23. O etileno de constituição é alimentado através da corrente #1. Veja também as Tabelas 8 a 11. No Exemplo Comparativo 14, o modificador de reologia PPG-AEMA foi adicionado através das correntes 6 e 7. No Exemplo Comparativo 17, o propionaldeído (CTA) foi adicionado através das correntes # 6 e # 7 e TRIGONOXTM 301 foi usado nas zonas de reação 1 e 2. Ver Tabelas 6-11.

[0076] Exemplo Comparativo 15 (Real): A polimerização foi realizada em um reator tubular com três zonas de reação. Veja a Figura 6. Esta configuração conduz às razões mais altas de concentração de CTA na alimentação à base de etileno frontal em relação às concentrações de CTA em fluxos de alimentação de etileno sequenciais. Em cada zona de reação, a polimerização foi iniciada com peróxidos orgânicos como descrito em Exemplo Comparativo 3. Depois de atingir a primeira temperatura de pico na zona de reação 1, o meio de reação foi resfriado com água pressurizada. Na saída da primeira zona de reação, o meio de reação foi ainda resfriado por injeção de uma corrente de alimentação rica em etileno frio e a reação foi iniciada novamente, por alimentação de um sistema de peróxido orgânico na zona de reação. Este processo foi repetido no final da segunda zona de reação, para permitir a posterior polimerização na terceira zona de reação. A razão em peso das

correntes de alimentação ricas em etileno para as três zonas de reação foi de 1,00: 0,60: 0,40. Para o agente de transferência de cadeia, PA, foi usado, e estava presente em cada entrada do reator, proveniente dos fluxos de reciclagem de baixa e de alta pressão (#13 e #15), bem como do fluxo de constituição injetado na corrente de constituição de CTA #6 e #7. O etileno de constituição é alimentado através da corrente #1. O agente modificador de reologia PPG-AEMA foi adicionado à corrente #5 logo após a adição de propionaldeído através da corrente #7. Ver tabelas 6 a 9.

[0077] Resumo dos Resultados da Polimerização Real: os Exemplos Comparativos 3-17 mostram o seguinte. Os resultados do iso-butano como CTA, com atividade de CTA reduzida na entrada do reator e/ou na primeira zona de reação, em comparação com o uso de propileno como CTA, mostram a importância de reduzir a atividade de CTA na entrada do reator e/ou na primeira zona de reação sobre a atividade de CTA em zonas de reação subsequentes. A substituição do iso-butano pelo propileno resultou em densidades mais baixas, níveis mais elevados de extraíveis e uso menos eficaz do modificador de reologia, como mostrado por uma taxa de consumo maior do modificador de reologia. O uso de PA (propionaldeído), como o CTA, e o aumento da sua concentração e atividade nas zonas de reação subsequentes, levou a um uso eficaz (alto valor de G' e, em geral, baixo consumo do modificador) do modificador de reologia, e um produto com um elevado valor de G' . Em alguns exemplos comparativos, o PPG-AEMA foi usado para aumentar G' formando ramificações H intermoleculares. Os exemplos comparativos foram feitos em densidades variáveis, índices de fusão, G' e extraíveis de hexano. Esses exemplos comparativos foram usados para derivar as correlações para G' , densidade e extraíveis de hexano. Os exemplos comparativos, feitos com altas densidades de G' e polímero entre 0,9190 e 0,9240 g/cc, apresentam níveis mais baixos de extraíveis de hexano do que exemplos semelhantes a densidades inferiores a 0,9190 g/cc. Os exemplos inventivos têm níveis ainda mais baixos de extraíveis de hexano.

[0078] Derivação da Correlação para predição de G' , Densidade e Extraíveis de Hexano: Modelos empíricos são derivados, válidos para polímeros do tipo aqui definido, com base em saídas de chave das simulações de processo e com base em propriedades medidas de polímero. Os modelos são derivados com regressão linear usando o software comercial

JMP®PRO versão 11.1.1. A densidade é modelada com a seguinte equação: Densidade [g/cc] = $0,9498 - (0,000997 * SCB_{freq} [1/1000C]) - (0,000529 * LCB_{freq} [1/1000C]) + (0,002587 * \log MI [dg/min])$ Eq. G.. A densidade calculada pela Eq. G é representativa da densidade medida real na respectiva amostra de polímero. Com base nas amostras de CE3-CE17, este modelo tem um coeficiente de correlação R^2 de 0,959. A densidade prevista é dada na Tabela 8 para todas as amostras, incluindo as amostras onde a densidade medida está disponível. O G' (a $G''=500Pa$, 170 C) é modelado com a seguinte equação: G' (a $G''=500Pa$, 170 C) [Pa] = $10^{(1,9635 - (0,2670 * \log MI [dg/min]) + (0,07410 * LCB_{freq} [1/1000C]) - (0,1639 * Z1/Zi) + (1,347 * \text{Nível de ramificação H simulada} [1/1000C]) - (0,0224 * \log Cs))}$ Eq. H. O valor G' calculado pela Eq H é representativo do valor G' medido real na respectiva amostra de polímero. Com base nas amostras CE3-CE17, este modelo (na forma de $\log G'$) possui um coeficiente de correlação R^2 de 0,963. O G' previsto (a $G''= 500Pa$, 170 C) é apresentado na Tabela 8 para todas as amostras, incluindo as amostras onde G' está disponível. O hexano extraível é modelado com a seguinte equação: Hexano extraível [% em peso] = $0,38 + (0,1488 * SCB_{freq} \text{ máximo na última zona Rx} [1/1000C]) - (0,0503 * \text{Comprimento mínimo do segmento de cadeia na última zona Rx})$ (Eq. I). O nível extraível de hexano calculado pela Equação I é representativo do nível real de hexano medido na respectiva amostra de polímero. Com base nas amostras CE3-CE17, este modelo tem um coeficiente de correlação R^2 de 0,862. O hexano extraível previsto - veja a Tabela 9 para todas as amostras, incluindo aquelas amostras onde o hexano extraível medido está disponível. O modelo é baseado em resultados de simulação na última zona de processo. O hexano extraível aparente para cada zona de reator i é fornecido aplicando a mesma equação com as mesmas entradas, mas agora selecionadas na mesma zona de reator i. O Hexano extraível aparente (zona k) = $0,38 + (0,1488 * \text{Nível SCB máximo na zona Rx k}) - (0,0503 * \text{Comprimento mínimo do segmento de cadeia na zona Rx k})$ (Eq. J).

[0079] Estudo 2: Exemplos comparativos e inventivos (Simulados): Além dos mencionados nos diagramas de fluxo nas Figuras 1, 2, 3 e 4 descritas abaixo, a alimentação de polieno pode opcionalmente ser distribuída livremente pelas principais correntes de compressão alimentadas e/ou distribuídas sobre as correntes laterais (20) e/ou (21) e/ou

corrente frontal (9). As correntes de polieno (6) podem ser alimentadas na (s) entrada (s), interestágio (s), saída (s) do Hiper e/ou diretamente nas zonas de reação. Além disso, o polieno pode ser opcionalmente administrado na entrada, na saída ou nos interestágios dos sistemas de compressores Primário e/ou Reforçador.

[0080] Descrição do Diagrama de Fluxo usado para os Exemplos Comparativos 1 e 2 (Simulado): Os diagramas de fluxo para Exemplos Comparativos 1 e 2 estão descritos no pedido de patente EP 2 681 250 B1.

[0081] Descrição do Diagrama de Fluxo usado para Exemplos Inventivos 1 e 2 (Simulado): A Figura 1 mostra o fluxograma do processo de polimerização a alta pressão com um reator tubular, usado para produzir os Exemplos Inventivos 1 e 2. A corrente (1), de constituição de etileno, é comprimida juntamente com a saída do Reforçador pelo sistema de compressor Primário, resultando na corrente (2). A corrente (2) é alimentada, juntamente com o etileno, da corrente de reciclagem de alta pressão (18) pelas linhas (19), (5) e (4), para as partes do compressor Hiper compactando respectivamente a corrente frontal (9) e as correntes laterais (20) e (21) do Reator. A corrente (6) descreve a alimentação de polieno. O CTA é alimentado através da linha (7) para o Reforçador. Opcionalmente, o CTA pode ser alimentado para a entrada, interestágios ou saída do Primário ou na linha (18). Informações sobre o sistema de Reator podem ser encontradas na Tabela 6. Depois de terminar a reação, e tendo aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada como discutido acima.

[0082] Descrição do Diagrama de Fluxo usado para os Exemplos Inventivos 3 e 4 (Simulado): A Figura 2 mostra o fluxograma do processo de polimerização a alta pressão com um reator tubular, usado para produzir os Exemplos Inventivos 3 e 4. A corrente (1), de constituição de etileno, é comprimida juntamente com a saída do Reforçador pelo sistema de compressor Primário resultando na corrente (2). A corrente (2) é alimentada em conjunto com etileno adicional da corrente de reciclagem de alta pressão (18) através da linha (5) e da linha (19) para as partes do compressor Hiper, alimentando, respectivamente, a corrente lateral (20) e a corrente (9) do Reator. A parte do compressor Hiper que alimenta a corrente lateral (21) recebe a alimentação de etileno através da linha (4) da

corrente de reciclagem de alta pressão (18). O sistema de CTA de constituição pode ser alimentado através da Linha (7a) e da Linha (7b). A distribuição da composição CTA sobre linha (7a) e (7b) influencia a concentração de CTA nas zonas do reator. A corrente (6) descreve a alimentação de polieno. Depois de terminar a reação, e tendo aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura reacional é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada como discutido acima.

[0083] Descrição do Diagrama de Fluxo usado para o Exemplo Inventivo 5 (Simulado): A Figura 3 mostra o fluxograma do processo de polimerização a alta pressão com um reator tubular, usado para produzir o Exemplo Inventivo 5. A corrente (1), de constituição de etileno, é comprimida em conjunto com a saída do Reforçador pelo sistema de compressor Primário resultando nas correntes (2) e (3). As correntes (2) e (3) são combinadas com a corrente de reciclagem de alta pressão (18) e alimentadas pela linha (19) e (5) para a parte do compressor Hiper que alimenta a frente (9) do Reator. A parte do compressor Hiper que alimenta a corrente lateral (8) recebe alimentação de etileno através da linha (4). O etileno fornecido pela linha (8) é distribuído através da linha (20) ao lado do reator. A linha (4) recebe alimentação de etileno da linha (18). O Hiper pressuriza as correntes de alimentação de etileno até um nível suficiente para alimentar o reator tubular de alta pressão (Reator). A corrente (6) e/ou corrente (7) descrevem a alimentação de CTA. O polieno é alimentado na corrente (4). Depois de terminar a reação, e tendo aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada conforme discutido acima.

[0084] Descrição do Diagrama de Fluxo usado para o Exemplo Inventivo 6 (Simulado): A Figura 4 mostra o fluxograma de uma configuração simulada da planta de polimerização de alta pressão contendo um reator tubular com uma distribuição de alimentação de etileno de 100/0/0/0. A corrente (1) é a constituição de etileno, que é comprimida juntamente com a saída do Reforçador pelo Primário à corrente (2). A corrente (2) é combinada com a corrente de reciclagem de alta pressão (18) e é alimentada para a entrada do "Hiper" via corrente (3). O Hiper pressuriza a corrente de alimentação de etileno frontal (9) para um nível suficiente para alimentar o reator tubular de alta pressão (Reator). A corrente (4) mostra a alimentação de constituição do sistema de CTA. As correntes de constituição de

CTA (4) podem ser alimentadas na (s) entrada (s), interestágio (s), saída (s) do Hiper e/ou entrada (s) das zonas de reação. Além disso, o CTA pode ser opcionalmente administrado na entrada, saída ou interestágios dos sistemas de compressores Primário e/ou Reforçador. O sistema de CTA pode consistir em componentes únicos e/ou múltiplos e incluir composições variáveis. A corrente (6) descreve a alimentação de polieno. A temperatura de descarga do Hiper está tipicamente na faixa de 60 a 100°C. A alimentação de etileno para a primeira zona de reação é tipicamente pré-aquecida a uma temperatura na faixa de 130 a 180°C, enquanto o etileno da alimentação lateral é alimentado ao reator à temperatura de descarga do Hiper ou resfriado antes da alimentação para o reator. As dimensões e a configuração do reator estão na Tabela 6. Depois de terminar a reação, e tendo aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada como discutido acima.

[0085] Condições Gerais de Polimerização Usadas nos Exemplos Comparativos 1 e 2 e Exemplos Inventivos 1-8 (Simulado): Em todas as polimerizações comparativas e inventivas, a concentração de CTA foi ajustada para atingir um produto com índice de fusão (I_2) descrito na Tabela 6. A variação do índice de fusão do produto é possível diminuindo-se ou aumentando-se a concentração de CTA.

[0086] Configurações de Reator e de Alimentação Usadas nos Exemplos Comparativos e Inventivos de Polimerização: A Tabela 6 mostra a configuração do reator (isto é, dimensões, lay-out, distribuição de alimentação de etileno aplicada) usada para as polimerizações simuladas comparativas e inventivas. O tipo e a distribuição de polienos são mostrados na Tabela 8. As distribuições de alimentação mostram a porcentagem da corrente de alimentação total de etileno ou polieno alimentada em cada zona de reação. A notação "100/0/0/0" significa que toda a alimentação total de etileno ou polieno é alimentada na primeira zona de reação, enquanto que nenhuma corrente de alimentação é alimentada nas segunda, terceira e quarta zonas de reação. O etileno ou polieno recebido nas segunda, terceira e quarta zonas de reação é transportado das zonas de reação anteriores. Da mesma forma, a notação "50/38/12" significa que 50% da alimentação total de etileno ou polieno é alimentado nas primeiras zonas de reação, 38% da alimentação total de etileno ou polieno é alimentado na segunda zona de reação e 12% da alimentação

total de etileno ou polieno é alimentado na terceira zona de reação. Além disso, a Tabela 6 fornece informações sobre o nível de pressão e as temperaturas de iniciação de todas as zonas de reação, a temperatura de alimentação de etileno quando uma corrente de alimentação de etileno lateral é aplicada e as temperaturas máxima ou de pico em cada zona de reação (Rx). A temperatura de alimentação de etileno pode ser opcionalmente abaixada e/ou controlada com um refrigerador. A temperatura do meio de refrigeração está tipicamente na faixa de 0 a 220°C, enquanto a temperatura para serviços de pré-aquecimento está tipicamente na faixa de 100 a 250°C. O resfriamento/aquecimento é aplicado através de revestimentos em torno dos tubos de alta pressão por fluxo em co-corrente ou contra-corrente. Nas simulações, o resfriamento/pré-aquecimento foi aplicado por contra-corrente e com uma seção de resfriamento por zona de reação.

[0087] Exemplos Comparativos 1 e 2: As simulações de polimerização para os Exemplos Comparativos 1 e 2 são baseadas no Exemplo Comparativo A e Exemplo Inventivo 2 do pedido de patente EP 2 681 250 B1. Como CTA, utilizou-se o propionaldeído. A pressão de entrada do reator foi de 2800 bar. O Exemplo Comparativo A é feito em um reator tubular com 4 zonas de reação, e todos os reagentes, exceto os iniciadores, são alimentados para a frente, resultando em uma distribuição de CTA uniforme, resultando em um produto com alta densidade e baixo teor de extraíveis de hexano e baixo valor de G'. O Exemplo Inventivo 2 é feito com uma razão de $Z1/Zi$ de 0, o que dá um valor G' muito maior. A razão de $Z1/Zi$ de 0 é conseguida dividindo a 1ª reação do Exemplo Comparativo A em duas. A primeira parte está recebendo apenas etileno de constituição que não contém CTA. A segunda parte está recebendo o etileno da reciclagem de alta pressão e de baixa pressão contendo também CTA reciclado e o fluxo de constituição de CTA. Isso resulta em uma 5ª configuração da zona de reação que é capaz de produzir polímero com altas densidades, valores elevados de G' e baixos teores de extraíveis (ver Tabelas 8 e 9).

[0088] O Exemplo Inventivo 1 é feito nas condições de processo descritas nas Tabelas 6 e 7 e de acordo com a Figura 1. O Propionaldeído é usado. Para atingir um nível de G' aceitável, é adicionado um polieno na 3ª zona de reação que produz ramificações H. O sistema iniciador foi: zona-Rx 1 (TBPO/DTBP), zona-Rx 2 (TBPO/DTBP), zona-Rx 3 (TBPO/DTBP), zona-Rx 4 (DTBP), zona-Rx 5 (DTBP). Ver Tabelas 8 e 9.

[0089] O Exemplo Inventivo 2 é preparado nas condições descritas nas Tabelas 6 e 7 e de acordo com a Figura 1. Como CTA, é usada uma mistura de propionaldeído e propileno, resultando em uma densidade mais baixa em comparação com o Exemplo Inventivo 1. Para atingir um nível de G' aceitável, é adicionado um polieeno na 3ª zona de reação, que produz ramificações H. O mesmo sistema iniciador pode ser usado para atingir as condições de processo simuladas, como no Exemplo Inventivo 1. As propriedades de produto previstas estão nas Tabelas 8 e 9.

[0090] O Exemplo Inventivo 3 é feito com um CTA monomérico como agente modificador de reologia, em vez de usar um polieno, como nos Exemplos Inventivos 1 e 2. Os dados cinéticos são dados na Tabela 4. Os CTAs monoméricos geram ramificações T em vez de ramificações H. As ramificações T são menos eficazes do que as ramificações H. Para a previsão de G', eles são tratados como LCB. Para atingir um nível de G' aceitável, é necessário um nível de ramificação T maior em comparação com um polieno. Devido à baixa reatividade da funcionalidade CTA do CTA monomérico, ele é alimentado na 2ª zona de reação. Isso aumenta a taxa de conversão para as ramificações T em comparação com a alimentação na 3ª zona de reação. O sistema iniciador foi: zona-Rx 1 (TBPO/DTBP/Tx-301), zona-Rx 2 (TBPO/DTBP), zona-Rx 3 (TBPO/DTBP), zona-Rx 4 (DTBP), zona-Rx 5 (DTBP). Tabelas 6 9.

[0091] O Exemplo Inventivo 4 é feito com uma mistura de um CTA monomérico e um polieno. Os dados cinéticos são dados na Tabela 4. Conforme discutido acima, os CTAs monoméricos geram ramificações T ao invés de ramificações H, que são menos eficazes que as ramificações H. Para a previsão de G', eles são tratados como LCB. Devido à baixa reatividade da funcionalidade CTA do CTA monomérico, ele é alimentado na 2ª zona de reação. Isso aumenta a taxa de conversão para as ramificações T em comparação com a alimentação na 3ª zona de reação. O polieno é alimentado na zona de reação 3. Devido ao uso de um polieno, é necessário um CTA menos monomérico para obter um nível de G' aceitável. O mesmo sistema iniciador pode ser usado como descrito em Exemplo Inventivo 3. As informações de processo e das propriedades podem ser encontradas nas Tabelas 6-9.

[0092] O Exemplo Inventivo 5 é feito nas condições de processo descritas nas Tabelas 6 e 7, e de acordo com a Figura 3. Como CTA, é usado propionaldeído. Para atingir um nível

de G' aceitável, é adicionado um polieno na 2ª zona de reação que produz ramificações H. O sistema iniciador é: zona-Rx 1 (TBPO/DTBP/Tx-301), zona-Rx 2 (TBPO/DTBP), zona-Rx 3 (DTBP), zona-Rx 4 (DTBP).. Ver Tabelas 6-9.

[0093] O Exemplo Inventivo 6 é feito nas condições de processo descritas nas Tabelas 6 e 7 e de acordo com a Figura 4. Como CTA, é usado propionaldeído. Para atingir um nível de G' aceitável, é adicionado um polieno na 2ª zona de reação, que produz ramificações H. O sistema iniciador foi zona-Rx 1 (TBPO/DTBP/Tx-301), zona-Rx 2 (DTBP), zona-Rx 3 (DTBP), zona-Rx 4 (DTBP). Ver Tabelas 6-9.

[0094] Os Exemplos Inventivos 7 e 8 são feitos nas condições descritas nas Tabelas 6 e 7, e de acordo com a Figura 7. Os dois exemplos são feitos com quase a mesma condição do processo. Para atingir um nível de G' aceitável, é adicionado um polieno na 2ª zona de reação, que produz ramificações H. O sistema iniciador é: zona-Rx 1 (TBPO/DTBP/Tx-301), zona-Rx 2 (TBPO/DTBP), zona-Rx 3, zona-Rx 3 (DTBP).

[0095] Resumo da Polimerização Simulada do Estudo 2: O Exemplo Comparativo 1 mostra um extraível de hexano de alta e baixa densidade, mas também um valor de G' muito baixo. O Exemplo Comparativo 2 tem um bom valor de G' e de nível extraível de hexano, mas uma densidade muito alta. Um alto valor de G' é obtido usando um modificador de reologia de um polieno, um CTA monomérico ou uma mistura de ambos. O nível de baixo teor de hexano extraível é alcançado, aplicando baixas temperaturas de pico na (s) última (s) zona (s) de reação. As densidades desejadas são obtidas aplicando a combinação correta do sistema de CTA, temperaturas de pico e pressão do reator. Os Exemplos Comparativos 3 a 17 são polimerizações reais, e são usadas para derivar as correlações para densidade, G' e extraíveis de hexano como descrito acima. A Tabela 10 lista produtos tubulares em conjunto e alguns produtos de extrusão de autoclave. As resinas de autoclave possuem extraíveis com baixo teor de hexano devido ao tempo de polimerização máxima menor. Essas resinas são muito adequadas para o contato com alimentos e aplicações de cozimento que requerem um requisito de nível extraível de hexano < 2,6 % em peso e uma alta resistência à fusão. Em reatores de autoclave, tipicamente, a taxa de conversão de etileno é < 20%, que é significativamente menor que em um reator tubular (tipicamente > 25%). Os produtos tubulares comerciais com alto

valor de G', e produzidos em densidades mais baixas, mostram níveis de extração variando de 3,4 a 4,1% em peso. Os produtos tubulares padrões podem ser feitos com maiores densidades e baixos níveis de extração de hexano, mas com baixos valores de G'. Surpreendentemente, foi verificado nos Exemplos Inventivos 1 a 8, que os produtos tubulares com baixos níveis de extraíveis de hexano e altos valores de G' podem ser feitos na faixa de densidade de 0,9190 a 0,9240 g/cc. Mais surpreendentemente, foi verificado que esses produtos com altos valores de G' podem ser feitos em níveis de extraíveis de hexano \leq produtos de autoclave projetados para o mesmo G' alto e densidade do produto.

Tabela 6: Configurações do Reator, Modos de Alimentação, Processo e Condições de CTA para Polimerizações Comp. e Inv.

	Distribuição de alimentação de etileno %	# de zonas-Rx	Pressão de entrada Bar	Queda de pressão (ΔP) bar	MI dg/min	CTA	Cs a 1360 atm e 130°C	distr CTA. Z1/Zi
CE3 a 17: tubo i.d. (40/60/60 mm), comprimento da zona-Rx (distrib.): 1410 m (400/470/540 m); Produção de cerca de 55000 kg/h								
CE3	50/38/12	3	2100	261	3,5	Acetona	0,0168	0,86
CE4	50/38/12	3	2100	260	5	Acetona	0,0168	0,86
CE5	50/38/12	3	2100	254	5,2	C3=	0,0122	0,86
CE6	50/40/10	3	2155	275	4,28	C3=	0,0122	1,14
CE7	50/30/20	3	2140	264	4,14	PA	0,33	0,71
CE8	50/38/12	3	2100	273	2	Acetona	0,0168	0,86
CE9	50/34/16	3	2100	260	7,4	PA	0,33	0,92
CE10	50/34/16	3	2100	260	7,1	PA	0,33	1,2
CE11	50/40/10	3	2220	284	4	isobutano	0,0072	1,14
CE12	50/40/10	3	2220	284	3,9	isobutano	0,0072	1,14
CE13	50/40/10	3	2220	285	3,7	isobutano	0,0072	1,14
CE14	50/30/20	3	2140	306	3,8	PA	0,33	0,71
CE15	50/30/20	3	2140	279	3,8	PA	0,33	1,37
CE16	50/40/10	3	2155	310	4,1	C3=	0,0122	1,14
CE17	50/38/12	3	2078	295	0,75	PA	0,33	0,89
CE1: i.d. tubo 76 mm, comprimento da zona-Rx (distrib.): 2000 m (640/560/560/240 m) e Produção de 117000 kg/h								
CE1	100/0/0/0	4	2800	356	5	PA	0,33	1
CE2: i.d. tubo 76 mm, comprimento da zona-Rx (distrib.): 2000 m (160/480/560/560/240 m) e Produção de 117000 kg/h								
CE2	20/80/0/0/0	5	2800	324	2,7	PA	0,0122	0
IE1 a 4: i.d. tubo (35/50/60/60/60 mm), comprimento da zona-Rx (distrib.): 1800 m (200/300/500/400/400 m); Produção de 60000 kg/h								
IE1	25/25/50/0/0	5	2400	358	4	PA	0,33	1
IE2	25/25/50/0/0	5	2300	372	4	C3=/PA	0,07	1
IE3	25/25/50/0/0	5	2400		4	PA	0,33	0,67
IE4	25/25/50/0/0	5	2400	367	4	PA	0,33	0,67

IE5: i.d. tubo (50/60/60/60 mm), comprimento da zona-Rx (distrib.): 1500 m (300/400/400/400 m) e Produção de 60000 kg/h								
IE5	65/35/0/0	4	2400	317	4	PA	0,33	1
IE6: i.d. tubo 54 mm, comprimento da zona-Rx (distrib.): 1500 m (450/350/400/300 m) e Produção de 60000 kg/h								
IE6	100/0/0/0	4	2500	499	4	PA	0,33	1
IE 7 e 8: i.d. tubo (40/60/60 mm), comprimento da zona-Rx (distrib.): 1410 m (400/470/540 m) e Produção de cerca de 55000 kg/h								
IE7	50/30/20	3	2300	240	4	PA	0,33	0,71
IE8	50/30/20	3	2300	260	10	C3=/PA	0,31	0,71

Nota: C3= é propileno. CE3-CE17 são polimerizações comparativas reais. CE1-CE2 e IE1-IE8 são polimerizações comparativas e inventivas simuladas, respectivamente.

Tabela 7: Temperaturas do Reator, Conversões Reais e Conversões Simuladas e Níveis de Ramificação de Polímero

	Temps de pico °C	(Re) temps. de iniciação °C	Temp. de Corrente(s) laterais °C	Conv. de etileno medida %	Conv simulada de etileno %	LCB Simul. #/1000C	SCB Simul. #/1000C
CE3	330/321/310	140/154/233	61	31,8	32,3	5,33	28,7
CE4	337/330/310	140/157/244	62	32,4	33,2	5,72	29,3
CE5	330/319/306	140/151/231	62	31,8	32,2	5,23	31,4
CE6	293/293/294	146/148/220	68	28,2	28,0	3,67	29,5
CE7	292/294/294	145/159/197	56	28,4	28,4	3,74	25,5
CE8	331/326/311	140/154/238	62	33,4	32,4	5,47	28,9
CE9	325/319/296	140/149/209	62	30,4	32,2	4,97	27,6
CE10	324/318/294	140/147/209	62	32,1	32,1	4,9	27,6
CE11	293/293/293	145/152/196	60	27,7	27,5	3,74	26,5
CE12	293/293/293	144/148/211	60	27,5	27,4	3,62	25,7
CE13	294/293/294	140/148/213	59	27,5	27,6	3,66	25,8
CE14	293/293/293	145/160/199	56	28,3	28	3,64	25,1
CE15	293/293/293	145/151/198	56	28,2	28,1	3,56	24,8
CE16	293/293/294	145/148/217	65	27,5	28,3	3,68	30,5

CE17	331/326/300	140/160/248	58	29. 2	30	5,03	28,5
CE1	307/307/301/301	157/247/252/260	nenhum	29,9	30,5	3,25	24,1
CE2	307/278/300/300/300	157/196/243/247/256	157	28,3	28,2	2,83	23,3
IE1	320/320/295/290/277	150/169/192/251/256	80		33,8	4,5	26,0
IE2	315/315/300/295/280	150/169/213/259/250	80		33,7	4,42	28,4
IE3	335/305/305/294/278	150/163/174/261/259	60		34,2	4,65	26,2
IE4	335/310/300/294/277	150/163/174/259/259	60		34,1	4,61	26,1
IE5	330/300/300/280	150/169/213/259/251	80		33,4	4,3	26,2
IE6	330/320/300/277	140/269/269/256	80		33,8	4,45	26,8
IE7	335/305/287	140/167/205	56		29,8	4,09	26
IE8	335/305/284	140/164/201	56		30,1	4,08	26,9

Tabela 8: Branching agent conditions e measured e predicted densidade e G' for polymers

	Agente de RM	Distribuição de RMA em % em peso	Ramificação H- ou (T-) simulada #/1000C	Densidade medida g/cc	Densidade prevista Eq. G g/cc	G' medido . Pa	G' previsto Eq. H Pa	Eq G' limite na reivindicação 1 Pa
CE3	nenhum	nenhum	0,0	0,9196	0,9198	126	129	123
CE4	nenhum	nenhum	0,0	0,9188	0,9194	132	126	115
CE5	nenhum	nenhum	0,0	0,9177	0,9176	113	115	114
CE6	nenhum	nenhum	0,0	0,9195	0,9201	79	83,7	118
CE7	nenhum	nenhum	0,0	0,9246	0,924	99	93,4	119
CE8	nenhum	nenhum	0,0	0,9193	0,9189	153	154	135
CE9	nenhum	nenhum	0,0	0,9220	0,9219	89	91,2	107
CE10	nenhum	nenhum	0,0	0,9221	0,9219	83	81,9	107
CE11	nenhum	nenhum	0,0	0,9235	0,923	89	87,3	120
CE12	PPG-AEMA	62/30/8	0,117	0,9229	0,9238	137	124	120
CE13	PPG-AEMA	0/80/20	0,085	0,9234	0,9236	112	114	122
CE14	PPG-AEMA	13/52/35	0,097	0,9251	0,9243	122	127	121
CE15	PPG-AEMA	100/0/0	0,137	0,9240	0,9247	111	111	121
CE16	PPG-AEMA	65/29/7	0,138	0,9194	0,919	124	130	119
CE17	nenhum	nenhum	0,0	0,9183	0,9184	172	172	156
CE1	nenhum	nenhum	0		0,9259		73,2	115
CE2	nenhum	nenhum	0,0		0,9262		126	128
IE1	Polieno	0/0/100/0/0	0,08		0,923		123	120
IE2	Polieno	0/0/100/0/0	0,08		0,9207		126	120
IE3	CTA Monomérico.	0/100/0/0/0	(0,8) ¹		0,9223		128	120
IE4	(CTA Monomérico) Polieno	(0/100/0/0/0) 0/0/100/0/0	0,04 (0,4) ¹		0,9227		135	120
IE5	Polieno	0/100/0/0	0,10		0,923		127	120

IE6	Polieno	0/0/100/0	0,08		0,9223		122	120
IE7	Polieno	0/100/0	0,08		0,9233		128	120
IE8	Polieno	0/100/0	0,10		0,9234		107	100

Note 1: No caso de ramificação T, a simulação de LCB é aumentada pelo valor em parenteses no G' e previsão de modelo de densidade

Tabela 9*

	Max. freq SCB n zona-Rx (i-2)/(i-1)/(i)#1000 C	Min. nível de CSL na zona-Rx (i-2)/(i-1)/(i)#1000 C	Hexano extraível Medido. % em peso	Aparente na Eq. da zona- Rx (i-2) J% em peso	Aparente na Eq (i-1) na zona- Rx J% em peso	Previsto da Eq i ^{ésima} da zona- Rx I% em peso	Hex Ext. Eq. 1% em peso
CE3	34,2/37,7/38,9	129,1/78,9/62,2	3	<0,5	2,03	3,05	2,29
CE4	36,2/39,3/39,3	117,6/70,1/60,0	3,8	<0,5	2,71	3,22	2,44
CE5	38,1/41,0/42,1	125,2/78,0/62,8	3,5	<0,5	2,56	3,49	2,93
CE6	34,2/36,5/39,3	199,7/120,6/83,9	2,1	<0,5	<0,5	2,01	2,23
CE7	28,9/32,3/34,9	224,6/121,3/84,7	1,3	<0,5	<0,5	1,32	1,17
CE8	35,2/38,5/39	129,2/75,1/62,1	3	<0,5	2,34	3,07	2,47
CE9	34,2/37,4/36,7	136,9/78,4/69,3	1,9	<0,5	2,01	2,36	1,80
CE10	34,2/37,2/36,5	136,6/79,4/70,6	1,8	<0,5	1,93	2,27	1,80
CE11	30,4/32,4/36,3	197,1/129,2/83,1	1,4	<0,5	<0,5	1,61	1,44
CE12	30,3/32,7/36,3	203,5/127,7/84,0	1,7	<0,5	<0,5	1,56	1,22
CE13	30,5/32,7/36,5	197,2/127,1/82,3	1,5	<0,5	<0,5	1,68	1,27
CE14	28,7/31,3/33,9	222,1/128,6/89,2	1,3	<0,5	<0,5	0,94	1,08
CE15	28,6/31,2/33,4	214,4/128,8/92,1	NA	<0,5	<0,5	0,72	0,98
CE16	35,5/37,7/40,6	200,9/120,3/82,8	2,1	<0,5	<0,5	2,26	2,52
CE17	35,3/38,5/36,5	128,3/76,0/75,3	2,5	<0,5	2,29	2,03	2,50
CE1	28,7/30,4/33,1	160,8/117,6/85,8		<0,5	<0,5	1	0,68
CE2	26,6/28,7/31	209/144,7/105,8		<0,5	<0,5	<0,5	0,53
IE1	30,8/32,5/32,8	122,6/93,1/83,5		<0,5	0,54	1,07	1,44
IE2	34,8/36,7/36,9	114,7/86,2/77,5		<0,5	1,51	1,98	2,06
IE3	32,5/33,4/33,1	106,1/86,7/81,2		<0,5	1	1,23	1,63
IE4	31,8/33,3/33	111,1/87,7/81,7		<0,5	0,93	1,19	1,52
IE5	30,7/33,2/32,6	129,2/91,2/85,5		<0,5	0,74	0,94	1,44
IE6	33,5/33,6/33	102,7/87,3/82,1		<0,5	1	1,17	1,63
IE7	33,8/33,5/33,2	134,5/100,5/90,5		<0,5	<0,5	0,77	1,36

IE8	34,6/34,8/34,4	131,9/97,5/89,1		<0,5	0,66	1,02	1,43
-----	----------------	-----------------	--	------	------	------	------

* Níveis de ramificação de cadeia curta máximos simulados e comprimentos mínimos de segmento de cadeia nas últimas três zonas de reação e níveis extraíveis de Hexano / Medidos / Aparentes / Previstos para Polimerizações Comp. e Inv.

Tabela 10: Resinas de Revestimento de Extrusão Comparativas

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

* Limites reivindicados, **dados a 170°C são interpolados dos dados de 150°C e 190°C.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir polímero à base de etileno, o processo caracterizado pelo fato de compreender contatar etileno e pelo menos um iniciador de radical livre em uma configuração de reação, que compreende uma primeira zona de reação tubular 1 e uma última zona de reação tubular i, em que i é maior ou igual a (\geq) 3, sob condições de polimerização a alta pressão, e em que a primeira zona de reação 1 tem uma temperatura de pico de polimerização maior que a temperatura de pico da i^{-ésima} zona de reação, e em que a diferença nestes dois picos de temperaturas é $\geq 30^{\circ}\text{C}$, e o polímero a base de etileno compreender as propriedades a seguir:

(A) uma densidade de $0,9190 \text{ g/cm}^3$ a $0,9240 \text{ g/cm}_3$;

(B) um nível de extraíveis de hexano que é menor que ou igual ao mais baixo valor de :

(1) $(A + (B * \text{densidade (g/cc)}) + (C * \log (\text{MI}) \text{ dg/min}))$ com base no peso total do polímero à base de etileno; onde $A = 250,5\%$ em peso, $B = - 270 \%$ em peso/(g/cm^3), $C = 0,25\%$ em peso/[$\log (\text{dg/min})$], ou

(2) $2,0\%$ em peso;

(C) um G' (a $G'' = 500 \text{ Pa}$, 170°C) que satisfaz a seguinte equação: $G' \geq D + E [\log (I_2)]$, em que $D = 150 \text{ Pa}$ e $E = - 60 \text{ Pa}/[\log (\text{dg/min})]$; e

(D) um índice de fusão (I_2) de 1,0 a 20 dg/min .

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de i ser ≥ 4 .

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de um agente de ramificação ser adicionado a pelo menos uma zona de reação.

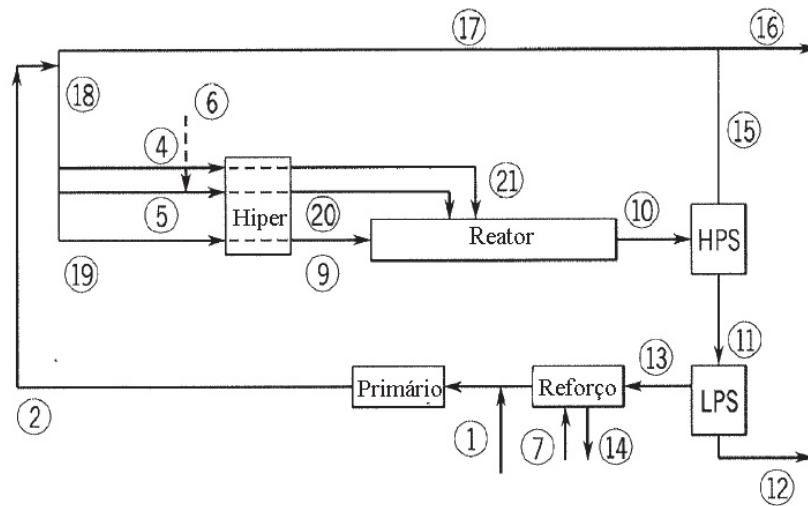
4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de o agente de ramificação ser um ou mais políenos.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de o agente de ramificação ser um ou mais CTAs monoméricos.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de o agente de ramificação ser uma mistura de CTA monomérico e polieno.

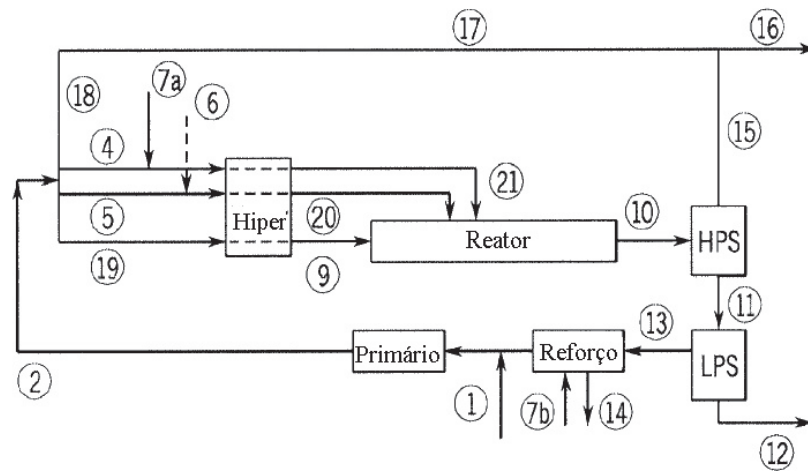
7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de polímero a base de etileno compreender mais do que 93% em peso com base no etileno sobre o peso do polímero.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a diferença no pico de temperatura depolimerização da primeira zona de reação 1 e a $i^{\text{ésima}}$ zona de reação ser $\geq 40^{\circ}\text{C}$.



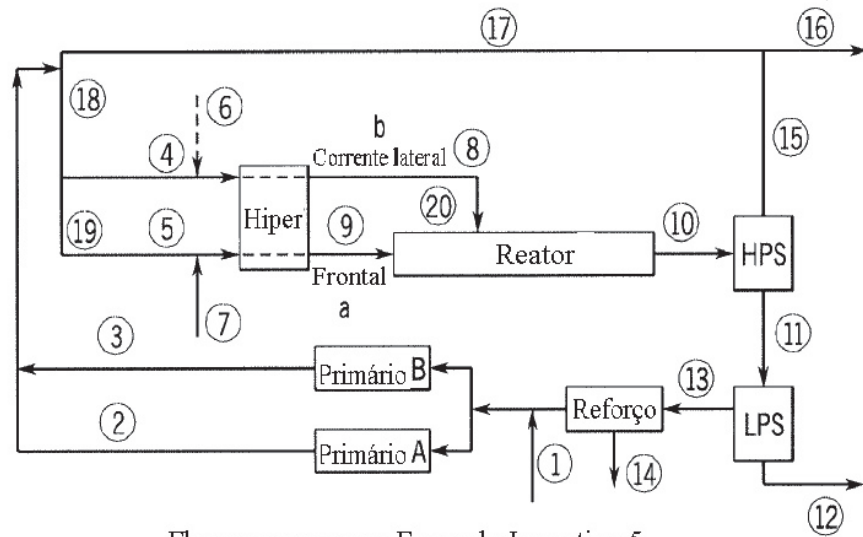
Fluxograma para os Exemplos Inventivos 1 e 2

FIG. 1



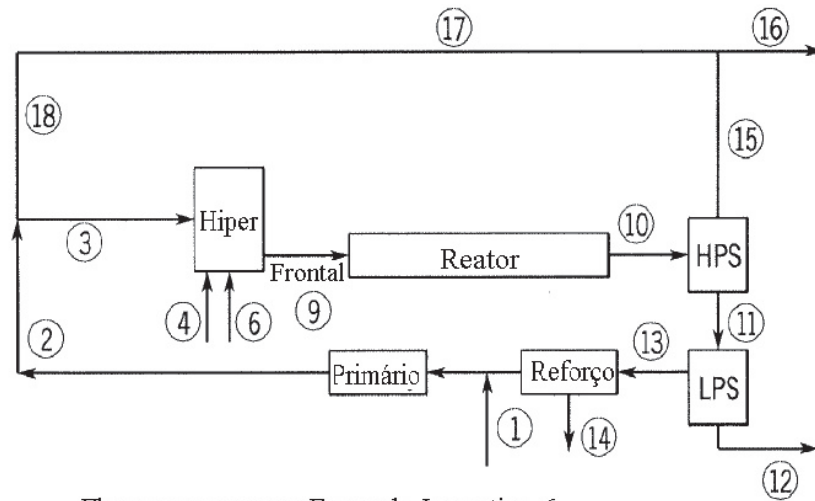
Fluxograma para os Exemplos Inventivos 3 e 4

FIG. 2



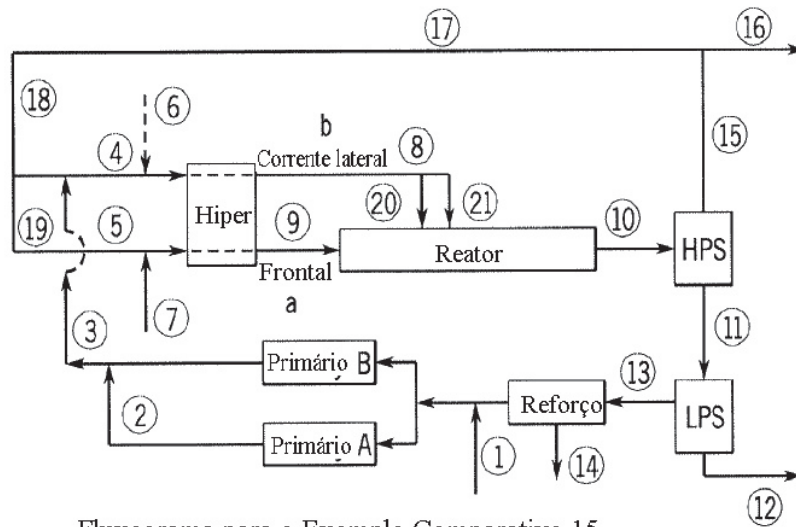
Fluxograma para o Exemplo Inventivo 5

FIG. 3



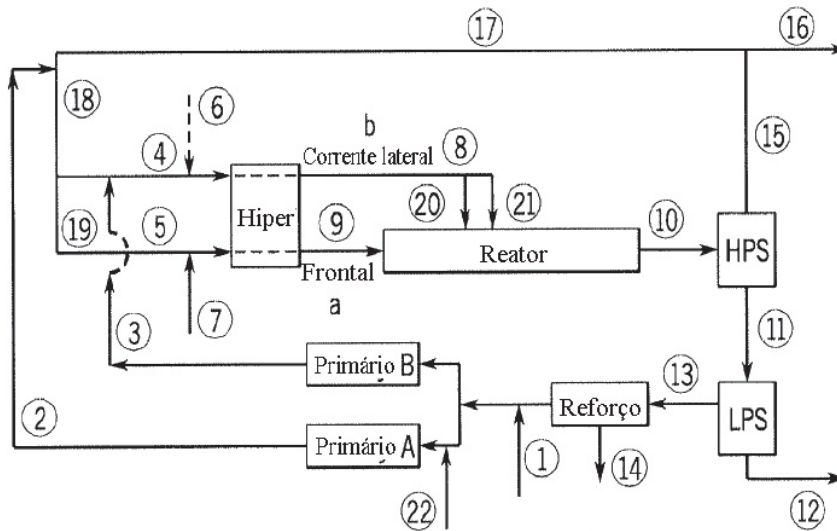
Fluxograma para o Exemplo Inventivo 6

FIG. 4



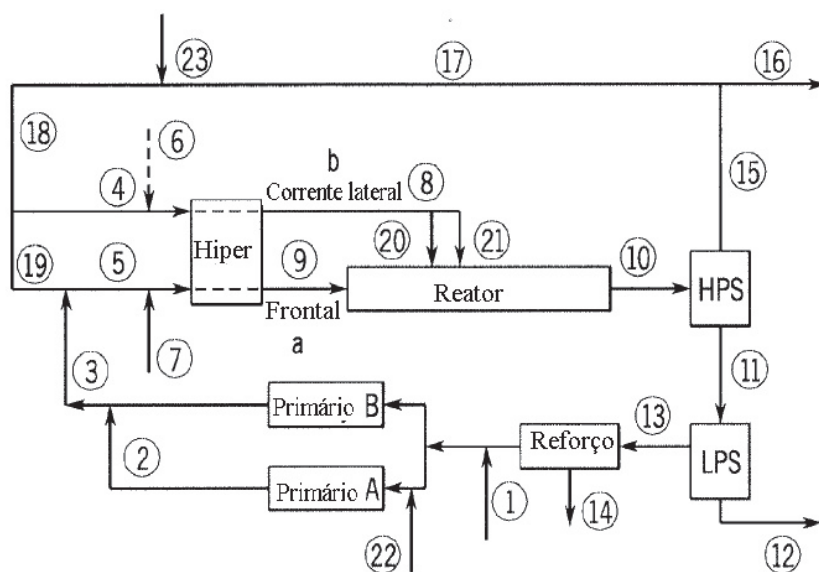
Fluxograma para o Exemplo Comparativo 15

FIG. 5



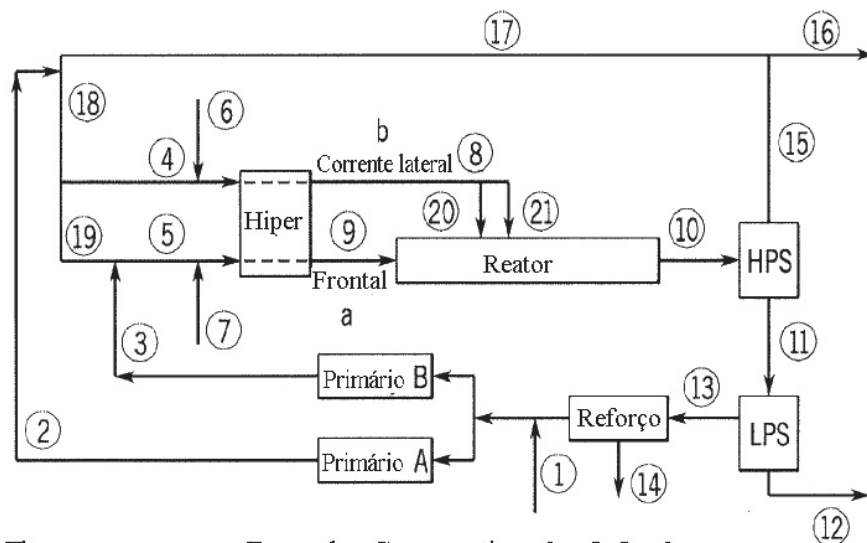
Fluxograma para os Exemplos Comparativos 6, 10 a 13 e 16

FIG. 6



Fluxograma para os Exemplos Comparativos 7, 14 e 17 e Exemplos Inventivos 7 e 8

FIG. 7



Fluxograma para os Exemplos Comparativos 3 a 5, 8 e 9

FIG. 8

RESUMO

"PROCESSO PARA PRODUZIR POLÍMERO À BASE DE ETILENO"

Polímeros à base de etileno, compreendendo as seguintes propriedades: (A) uma densidade de 0,9190 g/cm³ a 0,9240 g/cm³; (B) um nível de extraíveis de hexano que é menor que ou igual ao valor mais baixo de: (1) $(A + (B * \text{densidade (g/cc)}) + (C * \log (\text{MI dg/min})))$ com base no peso total do polímero à base de etileno; onde $A = 250,5\%$ em peso, $B = -270 \%$ em peso/(g/cc), $C = 0,25\%$ em peso/[log (dg/min)], ou (2) 2,0% em peso; (C) um G' (a $G'' = 500$ Pa, 170°C) que satisfaz a seguinte equação: $G' \geq D + E [\log (I2)]$, em que $D = 150$ Pa e $E = -60$ Pa/[log (dg/min)]; e (D) um índice de fusão (I2) de 1,0 a 20 dg/min; são feitos no processo que compreende a etapa de contatar em uma configuração de reação, que compreende uma primeira zona de reação tubular 1 e uma última zona de reação tubular i, em que i é maior que ou igual a (\geq) 3, sob condições de polimerização a alta pressão, e em que a primeira zona de reação 1 tem uma temperatura de pico de polimerização maior que a temperatura de pico da i-ésima zona de reação, e em que a diferença nestas duas temperaturas de pico é $\geq 30^\circ\text{C}$.