

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 568**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2017** **PCT/US2017/039026**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2017** **WO17223467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2017** **E 17740162 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024** **EP 3475314**

54 Título: **Proceso para fabricar copolímeros de etileno de radicales libres de alta presión**

30 Prioridad:

24.06.2016 US 201662354457 P

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

29.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BERBEE, OTTO J.;
HINRICHS, STEFAN;
BROWN, HAYLEY A.;
CHAUDHARY, BHARAT I.;
OSBY, JOHN O. y
KARJALA, TERESA P.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 984 568 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para fabricar copolímeros de etileno de radicales libres de alta presión

5 Referencia a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional estadounidense 62/354.457 presentada el 24 de junio de 2016.

10 Antecedentes

Los sistemas de autoclave y reactores tubulares se pueden usar para la producción de homopolímeros y copolímeros de alta presión. Los copolímeros normalmente sólidos de alto peso molecular de etileno y comonómeros funcionales insaturados, tales como, entre otros, acetato de vinilo (VA), acrilato de etilo (EA), n-butil vinil éter (nBVE), alcohol alílico y vinil trimetoxisilano (VTMOS) son bien conocidos. La reactividad del comonómero seleccionado en relación frente a etileno puede variar desde muy alta, por ejemplo para el acrilato de etilo, a igual a, por ejemplo para el acetato de vinilo o a muy baja, por ejemplo para el n-butilvinil éter. El reactor autoclave generará, debido a las condiciones de retromezcla, un copolímero homogéneo dentro de una zona de reacción, mientras que la homogeneidad del copolímero obtenido dentro de una zona de reactor tubular será heterogénea en caso de comonómero de alta reactividad y será más homogénea cuando se usen monómeros con reactividad igual o inferior a la del etileno. Además, un reactor tubular tiene una relación de superficie a volumen mucho mayor, por lo que tiene una capacidad de transferencia de calor mucho mayor y, por lo tanto, una mayor capacidad de conversión.

Las propiedades del copolímero producido pueden verse afectadas por el tipo y el nivel del comonómero seleccionado, por ejemplo, el uso de acetato de vinilo influirá en el punto de reblandecimiento del polímero, la fusión final y las propiedades de adhesión, mientras que, por ejemplo, el comonómero de viniltrimetilmtoxosilano se usa para influir en el comportamiento de reticulación en aplicaciones de W&C. Debido al mecanismo de ramificación de cadena larga en la polimerización a alta presión, las moléculas de polímero formadas inicialmente pueden reiniciarse, por lo que las moléculas de polímero pueden consistir en cadenas de polímero hechas en diferentes zonas de reacción y/o en diferentes condiciones de reacción dentro de una zona de reactor tubular. Típicamente, esto da lugar a estructuras incorporadas no homogéneas de comonómeros cuando se usan comonómeros altamente reactivos en un reactor tubular, mientras que los comonómeros con una reactividad igual, similar o inferior al etileno dan lugar a la producción de copolímeros más homogéneos en los procesos de autoclave y/o reactor tubular.

Las moléculas de polímero grandes pueden tener números de átomos de carbono que varían de 10.000 a más de 100.000. Estas grandes moléculas de polímero consisten en una cadena principal y segmentos de cadena (ramificaciones de cadena larga) con diferentes prioridades y jerarquías. Para la funcionalidad de las moléculas de polímero, los niveles de comonómeros en los segmentos de la cadena con las prioridades y jerarquías más bajas son importantes debido a su posición en la esfera exterior de la molécula de polímero. La Figura 5 representa la estructura final de moléculas poliméricas más grandes, que se forman mediante la adición de ramificaciones de cadena larga a una estructura principal polimérica de partida. Típicamente, las cadenas principales iniciales y las ramificaciones de cadena larga son largas, pero las ramificaciones de cadena larga añadidas adicionalmente a lo largo del reactor son cada vez más pequeñas debido al aumento de la frecuencia de ramificación de LCB, como se muestra en la Figura 4.

Cuando se suponen dos fases de polimerización, las ramificaciones de cadena larga más cortas ubicadas en la capa externa o la esfera externa de una molécula de polímero grande se forman típicamente durante la segunda fase de polimerización, mientras que los segmentos de polímero ubicados dentro de una molécula de polímero grande se forman típicamente durante la primera fase de polimerización. Las concentraciones de comonómero aplicadas en la primera y segunda fase de polimerización afectarán al nivel y a la distribución del comonómero incorporado en las moléculas más grandes. Las propiedades de los polímeros, como la adhesión en el caso del acetato de vinilo, por ejemplo, o la reticulación en el caso del VTMOS, se verán influidas positivamente por el mayor nivel de comonómero en la esfera exterior de las moléculas de polímero más grandes y/o las moléculas de polímero más pequeñas y pueden igualar potencialmente el rendimiento de los copolímeros con distribuciones de comonómeros más altas pero más homogéneas. El documento EP2636691A1 se refiere a un proceso y una planta para la fabricación de copolímero de polietileno-dieno. El documento WO 2015/200430 se refiere a un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión para polimerizar un polímero a base de etileno. El documento WO 2014/106067 se refiere a un método para mejorar la alimentación de un comonómero de ácido carboxílico en un reactor de alta presión.

Esta invención permite la producción de copolímeros con distribuciones diversificadas y/o controladas del comonómero funcional en el copolímero, cuando se aplican comonómeros con una reactividad igual, similar o inferior a la del etileno en sistemas de reactores tubulares y/o autoclave. Las distribuciones de la invención de comonómeros con una reactividad igual, similar o inferior a la del etileno dan lugar a propiedades diversificadas y mejoradas en aplicaciones tales como películas adhesivas, adhesivos y reticulación mejorada en aplicaciones de alambres y cables, etc.

65 Resumen de la invención

Un proceso de polimerización a alta presión para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo el proceso al menos la siguiente etapa:

5 polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos un comonómero, usando un sistema de reactor que comprende una configuración de reactor, y lo siguiente:

(A) al menos dos zonas de reacción, una primera zona de reacción (zona de reacción 1) y una i-ésima zona de reacción (zona de reacción i donde $i \geq 2$),

10 (B) al menos dos corrientes de alimentación a base de etileno, comprendiendo cada corriente de alimentación un porcentaje del etileno de reposición total alimentado al proceso de polimerización, y donde una primera corriente de alimentación a base de etileno se envía a la zona de reacción 1 y una segunda corriente de alimentación a base de etileno se envía a la zona de reacción i;

15 (C) un sistema de control para controlar el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación a base de etileno enviada a la zona de reacción 1, y el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación a base de etileno enviada a la zona de reacción i, y

20 donde (Q) es el porcentaje molar de al menos un comonómero alimentado a la primera zona de reacción menos el porcentaje molar del comonómero alimentado a la i-ésima zona de reacción dividido por el porcentaje molar promedio del comonómero en todas las alimentaciones a base de etileno a la configuración del reactor y satisface la siguiente Ecuación 2 o Ecuación 3: $Q < 0,51\ln(r1) - 1,32$ (Ecuación 2), o

$$Q > -0,51\ln(r1) + 1,32 \text{ (Ecuación 3)}$$

25 y donde el comonómero tiene una relación de reactividad ($r1$) como se indica a continuación: $0,3 \leq r1 \leq 5,0$, y un punto de ebullición (1 atm) $\leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$.

30 También se describe un polímero a base de etileno que comprende las siguientes propiedades: para el al menos un comonómero, la relación (y) del “contenido de comonómero de la fracción de polímero a la temperatura de pico en la última zona de reacción” al “contenido de comonómero del polímero total producido” satisface la siguiente relación: $0,16\ln(r1) + 0,72 < y < 0,079\ln(r1) + 1,27$, donde $r1$ es la relación de reactividad del comonómero. En una realización adicional, la relación de reactividad ($r1$) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

35 Breve descripción de los dibujos

Figura 1: Esquema de flujo generalizado para un proceso de polimerización a alta presión. La Figura 2 representa un diagrama de flujo de proceso comparativo de la distribución de comonómeros para la configuración del reactor 33/33/33/0. La Figura 3 representa un diagrama de flujo de proceso de la invención de control flexible de etileno de reposición y distribución de comonómeros para la configuración del reactor 33/33/33/0. La Figura 4 representa la temperatura de proceso y la frecuencia de LCB frente a la longitud del reactor para IP1. La Figura 5 es un esquema de la estructura final de moléculas poliméricas más grandes, que se forman mediante la adición de ramificaciones de cadena larga a una estructura principal polimérica de partida. La Figura 6 representa la distribución para diferentes comonómeros (Q frente a $r1$). La Figura 7 representa los perfiles “y frente a $r1$ ” para varios comonómeros. La Figura 8 representa los perfiles “w frente a $r1$ ” para varios comonómeros

Descripción detallada

50 Como se ha indicado anteriormente, un proceso de polimerización a alta presión para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo el proceso al menos la siguiente etapa:

polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos un comonómero, usando un sistema de reactor que comprende una configuración de reactor, y lo siguiente:

55 (A) al menos dos zonas de reacción, una primera zona de reacción (zona de reacción 1) y una i-ésima zona de reacción (zona de reacción i donde $i \geq 2$),

60 (B) al menos dos corrientes de alimentación a base de etileno, comprendiendo cada corriente de alimentación un porcentaje del etileno de reposición total alimentado al proceso de polimerización, y donde una primera corriente de alimentación a base de etileno se envía a la zona de reacción 1 y una segunda corriente de alimentación a base de etileno se envía a la zona de reacción i;

65 (C) un sistema de control para controlar el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación a base de etileno enviada a la zona de reacción 1, y el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación a base de etileno enviada a la zona de reacción i, y donde (Q) es el porcentaje molar de al menos un comonómero alimentado a la primera zona de reacción menos el porcentaje molar del comonómero alimentado a la i-

ésima zona de reacción dividido por el porcentaje molar promedio del comonomero en todas las alimentaciones a base de etileno a la configuración del reactor y satisface la siguiente Ecuación 2 o Ecuación 3:

$$Q < 0,511n(r1) - 1,32 \text{ (Ecuación 2),}$$

o $Q > -0,511n(r1) + 1,32$ (Ecuación 3) y donde el comonomero tiene una relación de reactividad ($r1$) como se indica a continuación: $0,3 \leq r1 \leq 5,0$, y un punto de ebullición (1 atm) ≤ 150 °C.

En una realización, la relación de reactividad ($r1$) es de 0,3, o 0,4, o 0,5, o 0,6, o 0,7 a 4,5, o 4,0.

En una realización, la mezcla de reacción comprende dos o más comonomeros.

En una realización, el comonomero comprende al menos un heteroátomo, o es un polieno o una alfa-olefina C8 o superior.

En una realización, el comonomero tiene una relación de reactividad ($r1$) como se indica a continuación $0,3 \leq r1 \leq 4,5$, $0,4 \leq r1 \leq 4,5$, $0,5 \leq r1 \leq 4,5$, $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, $0,3 \leq r1 \leq 4,0$, $0,4 \leq r1 \leq 4,0$, $0,5 \leq r1 \leq 4,0$, $0,6 \leq r1 \leq 4,0$, $0,7 \leq r1 \leq 4,5$ o $0,7 \leq r1 \leq 4,0$.

En una realización, el comonomero, comprende al menos un heteroátomo o un polieno o una alfa-olefina C8 o superior, tiene una relación de reactividad ($r1$) como se indica a continuación: $0,3 \leq r1 \leq 4,5$, $0,4 \leq r1 \leq 4,5$, $0,5 \leq r1 \leq 4,5$, $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, $0,3 \leq r1 \leq 4,0$, $0,4 \leq r1 \leq 4,0$, $0,5 \leq r1 \leq 4,0$, $0,6 \leq r1 \leq 4,0$, $0,7 \leq r1 \leq 4,5$ o $0,7 \leq r1 \leq 4,0$.

En una realización, el comonomero comprende al menos un heteroátomo o un polieno o una alfa-olefina C8 o superior que tiene un punto de ebullición máximo (1 atm) ≤ 160 °C, ≤ 150 °C, ≤ 140 °C, ≤ 130 °C, ≤ 120 °C, ≤ 110 °C, ≤ 100 °C o ≤ 90 °C.

En una realización, el comonomero se selecciona de los siguientes: un compuesto funcionalizado con silano (por ejemplo, viniltrimetoxisilano y viniltrimetilsilano), un dialiléter, un dieno (por ejemplo, octadieno, decadieno), una alfa-olefina C8 o superior, o un éster vinílico. En una realización, el comonomero es un éster vinílico. En una realización, el comonomero se selecciona de butil vinil éter, octeno-1, acetato de vinilo, viniltrimetoxisilano, viniltrimetilsilano, cloruro de vinilo, butirato de vinilo, alcohol alílico o fluoruro de vinilo. En una realización, el comonomero es un acetato de vinilo. En una realización, el comonomero se selecciona de los siguientes: un compuesto funcionalizado con silano (por ejemplo, viniltrimetoxisilano y viniltrimetilsilano) o acetato de vinilo. En una realización, la mezcla de reacción comprende un comonomero.

(Q) es el porcentaje molar de al menos un comonomero alimentado a la primera zona de reacción menos el porcentaje molar del comonomero alimentado a la i-ésima zona de reacción dividido por el porcentaje molar promedio del comonomero en todas las alimentaciones a base de etileno a la configuración del reactor y satisface la siguiente Ecuación 2 o Ecuación 3: $Q < 0,511n(r1) - 1,32$ (Ecuación 2); $Q > -0,511n(r1) + 1,32$ (Ecuación 3). En una realización adicional, la relación de reactividad ($r1$) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

Cada concentración es el % molar de comonomero, basado en los moles totales de los componentes en la alimentación a base de etileno.

En una realización, la relación (Q) de la concentración molar del comonomero alimentado a la primera zona de reacción a la concentración molar de comonomero en la suma de todas las alimentaciones a base de etileno al reactor satisface la siguiente Ecuación 6: $0,341n(r1) - 1,94 \leq Q \leq -0,0941n(r1) + 1,81$ (Ecuación 6). En una realización adicional, la relación de reactividad ($r1$) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$. Cada concentración es el % molar de comonomero, basado en los moles totales de los componentes en la alimentación a base de etileno.

En una realización, el sistema de control comprende una válvula en una línea, a través de la cual se suministra una corriente de alimentación a base de etileno a una zona de reacción. En una realización adicional, la válvula es una válvula de tres puertos.

En una realización, el sistema de control comprende un sistema de control de válvula que controla la relación de flujo de una o más corrientes de alimentación a base de etileno. Como se usa en la presente descripción, un "sistema de control de válvula" se refiere a un sistema de control de una o más válvulas de dos vías o de múltiples vías que controlan la relación de flujo de una o más corrientes de alimentación de etileno.

En una realización, el proceso tiene lugar en una configuración de reactor que comprende un reactor tubular, un reactor de autoclave o una combinación de un reactor tubular y un reactor de autoclave. En una realización, el flujo de alimentación total a base de etileno a la configuración del reactor es de 30 a 400 toneladas por hora, o de 50 a 350 toneladas por hora.

También se describe un polímero a base de etileno que comprende las siguientes propiedades: para el al menos un comonomero, la relación (y) del “contenido de comonomero de la fracción de polímero a la temperatura de pico en la última zona de reacción” al “contenido de comonomero del polímero total producido” satisface la siguiente relación: $0,16\ln(r1) + 0,72 < y < 0,079\ln(r1) + 1,27$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r1) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

En una realización, y es como se indica a continuación: $0,16\ln(r1) + 0,65 [o 0,79] < y < 0,079\ln(r1) + 1,15 [o 1,40]$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r1) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

Las siguientes realizaciones se aplican a un proceso de la invención y a un polímero a base de etileno de la invención.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende las siguientes propiedades: para el al menos un comonomero, la relación (y) del “contenido de comonomero de la fracción de polímero a la temperatura de pico en la última zona de reacción” al “contenido de comonomero del polímero total producido” satisface la siguiente relación: $0,16\ln(r1) + 0,72 < y < 0,079\ln(r1) + 1,27$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r1) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

En una realización, y es como se indica a continuación: $0,16\ln(r1) + 0,65 [o 0,79] < y < 0,079\ln(r1) + 1,15 [o 1,40]$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r1) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende las siguientes propiedades:

a) para el al menos un comonomero, “la relación (y) del “contenido de comonomero de la fracción de polímero a la temperatura de pico en la última zona de reacción” al “contenido de comonomero del polímero total producido” satisface la siguiente relación: $y > 0,079\ln(r1) + 1,14$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero;

b) para el al menos un comonomero, la relación (y) del “contenido de comonomero de la fracción de polímero a la temperatura de pico en la última zona de reacción” al “contenido de comonomero del polímero total producido” satisface la siguiente relación $y < 0,18\ln(r1) + 0,79$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r1) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

En una realización, w es como se indica a continuación: $y > 0,079\ln(r1) + 1,03 [o 1,25]$, e $y < 0,18\ln(r1) + 0,71 [o 0,87]$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r1) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$. En una realización, el polímero a base de etileno comprende las siguientes propiedades:

a) para el al menos un comonomero, “la relación (y) del “contenido de comonomero de la fracción de polímero a la temperatura de pico en la última zona de reacción” al “contenido de comonomero del polímero total producido” satisface la siguiente relación: $y > 0,079\ln(r1) + 1,10$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero;

b) para el al menos un comonomero, la relación (y) del “contenido de comonomero de la fracción de polímero a la temperatura de pico en la última zona de reacción” al “contenido de comonomero del polímero total producido” satisface la siguiente relación $y < 0,18\ln(r1) + 0,85$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r1) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

En una realización, la relación (d) del contenido de comonomero (i) de los extraíbles en n-hexano del polímero completo al contenido de comonomero (i) del polímero completo satisface la siguiente relación: $0,16\ln(r1) + 0,72 < d < 0,079\ln(r1) + 1,27$, donde r1 es la relación de reactividad del comonomero (i).

En una realización, el polímero a base de etileno comprende las siguientes propiedades: para el al menos un comonomero, la relación (w) del “contenido de comonomero del primer 50 % en peso de polímero (basado en la cantidad total de polímero producido) producido en el sistema de reactor” al “contenido de comonomero del último 50 % en peso del polímero producido en el sistema de reactor” satisface la siguiente relación: $-0,0052\ln(r1) + 0,55 < w < -0,37\ln(r1) + 1,82$; donde r1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r1) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

En una realización, w es como se indica a continuación: $-0,0052\ln(r1) + 0,50 [o 0,60] < w < -0,37\ln(r1) + 1,64 [o 2,00]$; donde r1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r1) es la siguiente: $0,6 \leq r1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r1 \leq 4,5$.

En una realización, el polímero a base de etileno comprende una de las siguientes propiedades: a) para el al menos un comonomero, la relación (w) del “contenido de comonomero del primer 50 % en peso de polímero producido en el sistema reactor” al “contenido de comonomero del último 50 % en peso de polímero producido en el sistema reactor” satisface la siguiente relación: $w > -0,35\ln(r1) + 1,53$; donde r1 es la relación de reactividad del comonomero; b) para

cada comonomero, la relación (w) del “contenido de comonomero del primer 50 % en peso de polímero producido en el sistema reactor” al “contenido de comonomero del último 50 % en peso de polímero producido en el sistema reactor” satisface la siguiente relación: $w < 0,043 \ln(r_1) + 0,70$; donde r_1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r_1) es la siguiente: $0,6 \leq r_1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r_1 \leq 4,5$.

5 En una realización, w es como se indica a continuación: $w > -0,35 \ln(r_1) + 1,38$ [o 1,68]; donde r_1 es la relación de reactividad del comonomero; y $w < 0,043 \ln(r_1) + 0,63$ [o 0,77]; donde r_1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r_1) es la siguiente: $0,6 \leq r_1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r_1 \leq 4,5$.

10 En una realización, el polímero a base de etileno comprende una de las siguientes propiedades: a) para el al menos un comonomero, la relación (w) del “contenido de comonomero del primer 50 % en peso de polímero producido en el sistema reactor” al “contenido de comonomero del último 50 % en peso de polímero producido en el sistema reactor” satisface la siguiente relación: $w > -0,35 \ln(r_1) + 1,53$; donde r_1 es la relación de reactividad del comonomero; b) para cada comonomero, la relación (w) del “contenido de comonomero del primer 50 % en peso de polímero producido en el sistema reactor” al “contenido de comonomero del último 50 % en peso de polímero producido en el sistema reactor” satisface la siguiente relación: $w < 0,043 \ln(r_1) + 0,70$; donde r_1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r_1) es la siguiente: $0,6 \leq r_1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r_1 \leq 4,5$.

20 En una realización, w es como se indica a continuación: $w > -0,35 \ln(r_1) + 1,38$ [o 1,68]; donde r_1 es la relación de reactividad del comonomero; y $w < 0,043 \ln(r_1) + 0,63$ [o 0,77]; donde r_1 es la relación de reactividad del comonomero. En una realización adicional, la relación de reactividad (r_1) es la siguiente: $0,6 \leq r_1 \leq 4,5$, o $0,7 \leq r_1 \leq 4,5$.

25 En una realización, el al menos un comonomero es un acetato de vinilo, y/o donde el polímero a base de etileno tiene una cristalinidad general de $-1,03 \cdot (V_f) + 47,7$ a $-1,03 \cdot (V_1) + 47,7$, donde V_1 y V_f representan el porcentaje en peso de acetato de vinilo del primer 50 % en peso del polímero producido y el 50 % en peso del último polímero producido, respectivamente; y donde cada % en peso se basa en el peso total del copolímero.

30 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno de la invención tal como se describe en la presente descripción. En una realización, la composición comprende además un catalizador de condensación de silanol y/o un agente de reticulación, y además un peróxido. En una realización adicional, el comonomero comprende uno o más grupos silano hidrolizables.

35 También se describe una composición reticulable por humedad, que comprende un polímero de la invención a base de etileno como se describe en la presente descripción, y donde el comonomero comprende uno o más grupos silano hidrolizables; y donde la composición comprende opcionalmente un catalizador de condensación de silanol.

También se describe una configuración de alambre o cable que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención descrita en la presente descripción.

40 También se describe un artículo reticulado que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de la invención descrita en la presente descripción.

45 Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente descripción. Un polímero a base de etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente descripción. Una composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente descripción. Un artículo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente descripción.

Proceso

50 Para producir un polímero a base de etileno altamente ramificado, se usa típicamente un proceso de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de reactores de polimerización iniciados por radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave con agitación que tiene una o más zonas de reacción. El reactor de autoclave tiene normalmente varios puntos de inyección para alimentaciones de iniciador y/o monómero. En el segundo tipo, se usa como reactor un tubo con camisa que tiene una o más zonas de reacción. Las longitudes de reactor adecuadas, pero no limitativas, pueden ser de 100 a 3600 metros (m), o de 1000 a 2800 m. El comienzo de una zona de reacción, para cualquier tipo de reactor, se define típicamente por la inyección y/o activación de una fuente de radicales libres, y la inyección lateral de etileno, CTA (agente de transferencia de cadena o telómero), comonomero(s), y cualquier combinación de los mismos. Un proceso a alta presión se puede llevar a cabo en un reactor de autoclave o tubular que tenga una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores de autoclave y tubulares, cada uno comprendiendo una o más zonas de reacción.

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

del reactor que comprende un reactor tubular y un reactor de autoclave. En una realización, el reactor tubular está aguas abajo del reactor de autoclave.

En una realización, de 20 a 60 % en peso, adicionalmente de 40 a 60 % en peso de la alimentación de etileno total, se alimenta a la primera zona de reacción, y más de 80 % en peso, adicionalmente más de 90 % en peso de la alimentación de comonomero total, se alimenta a la primera zona de reacción. En una realización, de 50 a 80 % en peso de la alimentación de etileno total, se alimenta a la primera zona de reacción, y más de 80 % en peso, adicionalmente más de 90 % en peso de la alimentación de comonomero total se alimenta a la primera zona de reacción. En una realización, de 20 a 70 % en peso, adicionalmente de 40 a 70 % en peso de la alimentación de etileno total, se alimenta a las zonas de reacción primera y segunda, y más de 80 % en peso, adicionalmente más de 90 % en peso de la alimentación de comonomero total se alimenta a las zonas de reacción primera y segunda.

En una realización, de 50 a 80 % en peso de la alimentación de etileno total se alimenta a las zonas de reacción primera y segunda, y más de 90 % en peso de la alimentación de comonomero total se alimenta a las zonas de reacción primera y segunda. En una realización, de 50 a 80 % en peso de la alimentación de etileno total se alimenta a las zonas de reacción segunda y tercera, y más de 90 % en peso de la alimentación de comonomero total se alimenta a las zonas de reacción segunda y tercera. En una realización, de 30 a 60 % en peso de la alimentación de etileno total, se alimenta a la tercera zona de reacción, y más de 70 u 80 % en peso de la alimentación de comonomero total se alimenta a la tercera zona de reacción. En una realización, de 40 a 60 % en peso de la alimentación de etileno total, se alimenta a las zonas de reacción tercera y cuarta, y más de 80 o 90 % en peso de la alimentación de comonomero total se alimenta a las zonas de reacción tercera y cuarta.

A menudo se utiliza un CTA para controlar el peso molecular. En una realización, se añaden uno o más CTA a un procedimiento de polimerización de la invención. Los CTA típicamente comprenden al menos uno de los siguientes grupos: alcanos, aldehídos, cetonas, alcohol, éter, ésteres, mercaptano o fosfina. En una realización adicional, un CTA comprende al menos un grupo de un alcano, un hidrocarburo insaturado, una cetona, un aldehído, un alcohol o éter. Preferiblemente, un CTA se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, cetonas, aldehídos, alcoholes, éteres, ésteres, mercaptanos o fosfinas. Más preferiblemente, un CTA se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, cetonas, aldehídos, alcoholes y éteres. Los CTA ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propileno, isobutano, n-butano, 1-butenio, metil etil cetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR-C, -E y -H (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol. En una realización, la cantidad de CTA utilizada es de 0,03 a 10 por ciento en peso con base en el peso de la mezcla de reacción total.

En un ejemplo, en el que se añade CTA a la polimerización, la relación entre la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción i , donde $i \geq 2$, y la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, a la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción 1 es superior o igual a 1,0, o superior a 1,5, o superior a 2.

En una realización en la que se añade CTA a la polimerización, la relación de la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción i , donde $i \geq 2$, y la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1, a la concentración del CTA en la alimentación a la zona de reacción 1 es menor que 1,0, o menor que 0,8, o menor que 0,6, o menor que 0,4.

En una realización, el proceso incluye un bucle de reciclaje de alta presión y baja presión para mejorar la eficiencia del etileno, ya que el etileno se convierte o consume solo parcialmente por paso del reactor. Típicamente, el nivel de conversión por paso de reactor está entre 12 % y 40 %, con los niveles de conversión para reactores tubulares en el extremo superior de este rango, y los niveles de conversión para reactores de autoclave en el extremo inferior de este rango.

En una realización, la polimerización puede tener lugar en un reactor tubular como se describe en la solicitud internacional n.º PCT/US12/059469, presentada el 10 de octubre de 2012 (ahora WO2013/059042). Esta solicitud de patente utiliza un reactor multizona y describe ubicaciones alternativas de alimentación de etileno de reposición (fresco) para controlar la relación de etileno a CTA y, por lo tanto, las propiedades del polímero. El etileno de reposición se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones, para lograr la relación deseada de etileno a CTA. De manera similar, la adición de CTA de reposición en los puntos de adición se puede seleccionar cuidadosamente para controlar las propiedades del polímero, como se describe en la solicitud internacional n.º PCT/US 12/064284, presentada el 9 de noviembre de 2012 (ahora WO2013/078018). El CTA de reposición se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones, para lograr la relación deseada de CTA a etileno.

En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular. En un sistema multirreactor, el reactor autoclave suele preceder al reactor tubular. Los puntos de adición y las cantidades de etileno de reposición, CTA de reposición y comonomero de reposición, se pueden controlar adecuadamente, para lograr las relaciones deseadas de CTA a etileno en las alimentaciones y/o en las zonas de reacción. En una realización, la polimerización tiene lugar en dos reactores. En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con múltiples o al menos dos zonas de reacción.

La polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y una i-ésima zona de reacción (zona de reacción i donde $i \geq 2$). En una realización, la zona de reacción i está aguas abajo de la zona de reacción 1. En una realización, i es de 2 a 6, o de 2 a 5, o de 2 a 4. En una realización, $i = 2$. En una realización, el número total de zonas de reacción = n. En una realización adicional, n es de 2 a 20, o de 2 a 10, o de 2 a 6.

El polímero a base de etileno comprende etileno y uno o más comonómeros diferentes, y preferiblemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, aunque no de forma limitativa, α -olefinas, acetato de vinilo, acrilatos, metacrilatos y anhídridos, teniendo cada uno típicamente no más de 20 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina, que tienen una funcionalidad combinada de monómero y CTA, pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o como alternativa, los comonómeros de α -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonómeros de α -olefina ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4-metil-1-penteno y combinaciones de los mismos.

En una realización, los comonómeros comprenden componentes que contienen vinilo multifuncional como polienos, dienos de hidrocarburo y/o comonómero de CTA multifuncional. Los polienos y los dienos de hidrocarburos pueden, mediante la reacción/incorporación de al menos dos grupos funcionales, formar ramificaciones de conexión entre dos moléculas mediante las cuales actúan como un agente modificador de la reología. Los comonómeros de CTA multifuncionales pueden modificar la reología mediante la formación de ramificaciones de cadena larga adicionales mediante la incorporación por el grupo vinilo y el inicio de una rama de cadena larga mediante la donación de un átomo de hidrógeno por parte del grupo CTA, seguida de la propagación del etileno en el radical activo restante. Además, se pueden usar polienos o dienos de hidrocarburos como agentes de reticulación. La incorporación como agente de reticulación a través de la primera funcionalidad aumenta el nivel de vinilo en el polímero producido. Este aumento del nivel de vinilo en el polímero producido puede activarse y usarse para la reticulación, cuando se procesa el polímero en la aplicación final, como por ejemplo alambres y cables, etc.

Un iniciador de radicales libres, como se usa en la presente descripción, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres incluyen peróxidos orgánicos incluidos, aunque no de forma limitativa, peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Los iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo, o mezclas de los mismos. En una realización, estos iniciadores de peróxido orgánico se usan en una cantidad de 0,001-0,2 % en peso, basado en el peso de los monómeros polimerizables.

En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción y el iniciador tiene una temperatura de semivida a un segundo superior a 255 °C, preferiblemente superior a 260 °C. En otra realización, dichos iniciadores se usan a una temperatura de polimerización punta de 320 °C a 350 °C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo. Los ejemplos de dichos iniciadores incluyen, aunque no de forma limitativa, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos comercializados por Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) comercializado por United Initiators. Véanse también las publicaciones internacionales números WO 02/14379 y WO 01/68723. La fotodegradabilidad del polímero se puede mejorar mediante la incorporación preferida de carbonilos en moléculas de polímero más grandes y más específicamente en las cadenas principales internas de estas moléculas más grandes. Estas distribuciones preferidas se pueden establecer mediante las cuatro realizaciones siguientes. Un proceso para formar un polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente descripción.

Aditivos y aplicaciones

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizadores (por ejemplo, antioxidantes), plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, agentes de nucleación, cargas, agentes de deslizamiento, retardantes de llama, adyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos del 10 % del peso combinado de uno o más aditivos, basándose en el peso del polímero de la invención. Una composición de la invención puede comprender además al menos otro polímero, además de un polímero a base de etileno de la invención. Se pueden preparar mezclas y combinaciones del polímero inventivo con otros polímeros.

Los polímeros, mezclas de polímeros y composiciones de esta invención pueden emplearse en una variedad de procesos de fabricación termoplásticos convencionales, para producir artículos útiles, incluidos (aunque no de forma limitativa) recubrimientos por extrusión sobre diversos sustratos; películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o artículos rotomoldeados; revestimientos; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Los polímeros, mezclas de polímeros y composiciones de esta invención se pueden usar en aplicaciones que requieren polímeros fotodegradables a lo largo del tiempo. Un polímero de la invención puede usarse en una variedad de películas, incluidas, aunque no de forma limitativa, envase de alimentos, consumo, industrial, agrícola (aplicaciones o películas), películas de laminación, películas retráctiles de claridad, películas

retráctiles de colación, películas elásticas, películas de ensilaje, películas de invernadero, películas de fumigación, películas de revestimiento, campana elástica, sacos de envío de alta resistencia, alimentos para mascotas, bolsas de sándwich, selladores y láminas posteriores de pañales.

5 Aplicaciones de alambres y cables

Los polímeros de esta invención, con o sin aditivos (para hacer mezclas o composiciones), se pueden extrudir sobre un alambre o cable para obtener un conductor recubierto (es decir, la capa de cubierta, aislamiento o blindaje semiconductor de un alambre o cable de baja, media, alta o extra alta tensión). Los aditivos incluyen (pero no se limitan a) peróxidos, catalizadores de condensación de silanol, materiales de carga conductores, agentes ignífugos, antioxidantes, retardantes de llama, retardantes de arborescencias y estabilizadores ultravioleta. Se puede usar cualquier proceso conocido para obtener los alambres y cables de esta invención con los polímeros, mezclas de polímeros y composiciones de esta invención (típicamente por extrusión). Las capas de polímero del alambre y el cable pueden ser termoplásticas o reticuladas usando cualquier método incluido, aunque no de forma limitativa, reticulación de peróxido, reticulación por radiación y reticulación por humedad. En el caso de las composiciones reticulables con peróxido, estas incluyen (pero no se limitan a) los siguientes procesos de extrusión triple que se utilizan para fabricar núcleos de cable de media a extra alta tensión: vulcanización continua vertical (VCV), vulcanización continua catenaria (CCV) y vulcanización continua de Mitsubishi Daiichi (MDCV). En el caso de composiciones reticulables por humedad, los polímeros que contienen grupos silano hidrolizables pueden combinarse con catalizadores de condensación de silanol opcionales y/u otros aditivos para formar mezclas sustancialmente homogéneas que, a su vez, se extruden sobre el alambre o cable. La mezcla generalmente ocurre en un extrusor utilizando equipos, condiciones y protocolos bien conocidos en la técnica. Después de la extrusión sobre el alambre o cable, el conductor recubierto se expone a la humedad (para reticular la composición polimérica) en condiciones ambientales o en una sauna/baño de agua que a menudo funciona a 90 °C. Los componentes de la composición pueden mezclarse o combinarse de cualquier manera y utilizando cualquier equipo. La mezcla o combinación se puede realizar a la temperatura de fusión del polímero, o bien por debajo o por encima de esta. Los aditivos se pueden añadir de cualquier manera, incluyendo remojo y mezcla. En una realización, los aditivos se mezclan entre sí y luego se añaden al polímero. En una realización, los aditivos se añaden individualmente. Los aditivos se pueden remojar o mezclar con el polímero antes del procesamiento en estado fundido o la extrusión para fabricar los cables. En una realización, todos los aditivos se mezclan en estado fundido en una sola etapa. En otra realización, todos los aditivos se mezclan en estado fundido en una etapa como parte del proceso de extrusión del cable, sin necesidad de preparar primero un compuesto antes de su uso durante la extrusión del cable. En una realización, los aditivos se premezclan con el polímero sólido muy rápidamente en un “turbo-mezclador” antes de descargarse en el extrusor a través de una tolva de alimentación.

El polímero utilizado para hacer el aislamiento o la camisa de las construcciones de alambres y cables tendrá los siguientes atributos: a) % en peso de viniltrialcoxisilano copolimerizado con etileno: 0,5 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,7 a 4,0 % en peso, más preferiblemente 0,9 a 3,0 % en peso, con máxima preferencia 1,1 a 2,5 % en peso; b) Tercer monómero opcional copolimerizado con etileno y viniltrialcoxisilano: Acrilato o acetato de vinilo, de 0 a 70 % en peso, preferiblemente de 0 a 40 % en peso, más preferiblemente de 0 a 30 % en peso, con máxima preferencia de 0 a 20 % en peso; c) Índice de fusión, I_2 , del copolímero del reactor de etileno-silano: 0,3 a 30,0 dg/min, preferiblemente 0,5 a 15,0 dg/min, más preferiblemente 0,7 a 10,0 dg/min, con máxima preferencia 0,9 a 5,0 dg/min; y d) Polidispersidad: Cualquier rango de distribución de peso molecular. En algunos casos, la distribución amplia del peso molecular puede ser mejor que estrecha, por ejemplo, cuando en las formulaciones hay contenidos materiales de carga ignífugos, materiales de carga conductores, etc. Como se ha mencionado anteriormente, las composiciones poliméricas utilizadas para fabricar el aislamiento o la cubierta de alambres y cables pueden contener uno o más de los siguientes: Catalizadores de condensación de silanol (ácidos/bases de Lewis o Bronsted, según sea necesario para efectuar la reticulación), materiales de carga (materiales conductores, agentes ignífugos, etc.) y diversos otros aditivos (antioxidantes, estabilizadores ultravioleta, peróxidos, etc.). Después de la reticulación final (humedad), la fluencia en caliente de las composiciones poliméricas será < 175 %, preferiblemente < 100 %, más preferiblemente < 75 %, con máxima preferencia < 50 %.

Definiciones

Salvo que se indique lo contrario, sea implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son en peso y todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación de esta solicitud. El término “composición”, tal como se usa en la presente descripción, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición. Los términos “combinación” o “combinación de polímeros”, como se usan, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Dicha combinación puede ser o no ser miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Una combinación puede estar o no separada en fases.

El término “polímero” se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura del polímero), y el término “interpolímero” como se define a continuación. Se pueden

incorporar trazas de impurezas en y/o dentro del polímero. El término “interpolímero” se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros. El término “polímero a base de etileno” se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basándose en el peso del polímero, y, opcionalmente, al menos un comonómero. El término “interpolímero a base de etileno” se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basándose en el peso del interpolímero, y al menos un comonómero. El término “copolímero a base de etileno” se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, con respecto al peso del interpolímero, y un comonómero, como los únicos tipos de monómero.

El término “hidrocarburo”, como se usa en la presente descripción, se refiere a una molécula orgánica que contiene solo átomos de hidrógeno y carbono. El término “alquilo”, como se usa en la presente descripción, se refiere a un grupo hidrocarburo saturado lineal, cíclico o ramificado. Los ejemplos no limitativos de grupos alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo (o 2-metilpropilo), etc. En una realización, cada uno de los alquilos tiene de 1 a 20 átomos de carbono. El término “heteroátomo” se refiere a átomos distintos de hidrógeno y carbono.

El término “concentración molar de un componente (por ejemplo, concentración molar de un comonómero)”, como se usa en la presente descripción, se refiere a la cantidad molar del componente en una o más corrientes a base de etileno, en función de los moles totales de componentes en la misma o las mismas corrientes a base de etileno.

Los términos “corriente de alimentación de etileno” o “alimentación a base de etileno” o “corriente de alimentación a base de etileno” o “flujo de alimentación de etileno”, como se usan en la presente descripción, se refieren a una corriente de alimentación a una zona de reacción, y que contiene una cantidad mayoritaria de etileno, basada en la cantidad molar de todos los componentes en la corriente de alimentación, y al menos un comonómero. Opcionalmente, uno o más agentes de transferencia de cadena, otros comonómeros, otros componentes del proceso (como aceite lubricante, disolvente, etc.) y/o impurezas (como, por ejemplo, productos de degradación del iniciador) podrían estar presentes en la corriente de alimentación. El término “flujo de alimentación total basado en etileno”, como se usa en la presente descripción, se refiere a la suma de todos los flujos de alimentación basados en etileno alimentados a la configuración del reactor.

El término “componentes de alimentación a base de etileno”, como se usa en la presente descripción, se refiere a etileno (de reposición y/o reciclado), al menos un comonómero, y opcionalmente CTA (de reposición y/o reciclado), disolvente (de reposición y/o reciclado), otro u otros comonómeros (de reposición y/o reciclado) y/u otros componentes (por ejemplo, incluidos, aunque no de forma limitativa, aceite(s) lubricante(s) de reposición y/o reciclado, antioxidante(s), etano, metano y/o productos de disociación del iniciador), añadidos a una zona de reacción en una entrada a la zona de reacción. En una realización, los componentes de alimentación a base de etileno comprenden lo siguiente: etileno (de reposición y/o reciclado), y opcionalmente CTA (de reposición y/o reciclado), disolvente (de reposición y/o reciclado), comonómero(s) (de reposición y/o reciclado) y/u otros componentes seleccionados de los siguientes: aceite(s) lubricante(s) de reposición y/o reciclado, antioxidante(s), etano, metano y/o productos de disociación del iniciador. En otra realización, los componentes de alimentación a base de etileno comprenden lo siguiente: etileno (de reposición y/o reciclado), y opcionalmente CTA (de reposición y/o reciclado), disolvente (de reposición y/o reciclado), comonómero(s) (de reposición y/o reciclado) y/u otros componentes seleccionados de los siguientes: aceite(s) lubricante(s) de reposición y/o reciclado, antioxidante(s), etano, metano, iniciadores (por ejemplo, oxígeno) y/o productos de disociación del iniciador.

El término “conversión de polímero” o “nivel de conversión de polímero” se define mediante la ecuación:

$$\text{Conversión de polímero (\% en peso)} = \frac{M_{\text{Salida del polímero}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)}{\text{Flujo total de alimentación a base de etileno} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)} \times 100\% \quad . \text{ El término “conversión de etileno”}$$

o “nivel de conversión de etileno” se define mediante la ecuación:

$$\text{Conversión de etileno (\% en peso)} = \frac{M_{\text{Etileno convertido}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)}{\text{Flujo total de alimentación de etileno} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)} \times 100\% \quad . \text{ El término “conversión de comonómero”}$$

o “nivel de conversión de comonómero”, viene para cada comonómero (i) definido por la ecuación:

$$\text{Conversión de comonómero (i) (\% en peso)} = \frac{M_{\text{comonómero (i) convertido}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)}{\text{Flujo de alimentación comonómero (i) total} \left(\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right)} \times 100\% \quad . \text{ El término “convertido”}$$

significa incorporado en la cadena de copolímero formada.

El término “polímero a base de etileno” se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basándose en el peso del polímero, y, opcionalmente, al menos un comonómero. El término “copolímero a base de etileno” se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basándose en el peso del copolímero, y un comonómero como únicos tipos de monómero.

El término “sistema de reactor”, como se usa en la presente descripción, se refiere a los dispositivos usados para polimerizar y aislar un polímero. Dichos dispositivos incluyen, aunque no de forma limitativa, uno o más reactores, precalentador(es) de reactor, dispositivo(s) de enfriamiento de reactor monomérico, compresor(es) secundario(s) (o sistema(s) de hipercompresor), compresor(es) primario(s) y/o compresor(es) reforzador(es).

El término “configuración de reactor”, como se usa en la presente descripción, se refiere a uno o más reactores, y opcionalmente uno o más precalentadores de reactor, usados para polimerizar un polímero. Dichos reactores incluyen, aunque no de forma limitativa, reactores de autoclave, reactores tubulares y combinaciones de reactores de autoclave y tubulares.

El término “presión de entrada” o “presión de entrada del reactor”, como se usa en la presente descripción, se refiere al nivel de presión en la primera entrada de la primera zona de reacción.

El término “sistema de control”, como se usa en la presente descripción, en referencia a un proceso de polimerización, se refiere a un aparato usado para controlar y/o ajustar la composición y/o el flujo de una alimentación a una zona de reacción. Los ejemplos de un sistema de control incluyen, pero no se limitan a, una o más válvulas (cada una con una entrada y una salida), y una o más válvulas de múltiples vías (por ejemplo, una válvula de tres vías o de cuatro vías). Por ejemplo, en una realización, un sistema de control de válvula controla la relación de flujo de una o más corrientes de alimentación a base de etileno, por ejemplo, el sistema controla la distribución de etileno de reposición, o etileno reciclado, o comonómero(s) de reposición, o CTA de reposición, sobre dos o más corrientes de alimentación a la configuración del reactor. Ejemplos de un sistema de control de válvulas es un sistema con dos o más líneas, cada una con una válvula de control independiente o una válvula de control de múltiples vías, que distribuye una corriente de entrada sobre dos o más corrientes de salida.

Los términos “analizador”, o “analizador en línea, o “analizador de línea”, como se usan, en referencia a un proceso de polimerización y/o un aislamiento de polímero, se refieren a un dispositivo, incorporado con una configuración de reactor, que mide la concentración de un reactivo (por ejemplo, comonómero(s) y/o CTA) y/o una propiedad del polímero (por ejemplo, contenido de comonómero, resistencia en estado fundido o elasticidad en estado fundido). Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, un aparato de cromatograma de gas, un aparato detector de infrarrojos y un aparato de laboratorio típico para medir la elasticidad de la masa fundida, la resistencia en estado fundido, G' , la propiedad óptica y otras propiedades.

El término “proceso de polimerización por radicales libres a alta presión”, como se usa en la presente descripción, se refiere a un proceso de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una presión elevada de al menos 1000 bar (100 MPa).

El término “zona de reacción”, como se usa en la presente descripción, se refiere a una zona en un reactor, donde la polimerización se inicia primero mediante la adición de radicales o componentes que se disocian en, y/o generan, radicales. Una zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de radicales y/o componentes, que se disocian en, y/o generan, radicales, y opcionalmente una alimentación de etileno de reposición y/o reciclado y/u otros componentes como CTA, y/o comonómeros. El término “primera zona de reacción”, como se usa en la presente descripción, se refiere a la primera zona del reactor donde la polimerización se inicia primero mediante la adición de radicales o componentes que se disocian en, y/o generan, radicales. La primera zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de radicales y/o componentes, que se disocian en y/o generan radicales, y opcionalmente una alimentación de etileno de reposición y/o reciclado y/o comonómeros y/u otros componentes como CTA. Los términos “zona de reacción posterior”, “zona de reacción secuencial” o “zona de reacción ubicada aguas abajo de la primera zona de reacción” o “i-ésima zona de reacción”, o términos similares, como se usan en la presente descripción, se refieren a una zona de reactor que recibe etileno y polímero de una zona de reactor anterior, y donde los radicales o componentes, que se disocian y/o generan radicales, se añaden a la entrada de la zona de reactor posterior (o secuencial). La zona de reacción posterior (o secuencial) termina en el punto donde hay una nueva alimentación de radicales y/o componentes, que se disocian en y/o generan radicales, y opcionalmente una alimentación de etileno de reposición y/o reciclado y/o comonómero(s) y/u otros componentes como CTA; sin embargo, la n-ésima zona de reacción termina en la posición de un dispositivo de control de presión del sistema reactor. El número de zonas de reacción posteriores (o secuenciales) es (n-1), donde n es el número total de zonas de reacción.

El término “temperatura de pico” o términos similares, como se usa en la presente descripción, se refiere a la temperatura más alta medida en una zona de reacción, por ejemplo, en una zona de reacción de autoclave (típicamente, indicada como una zona máxima y/o temperatura de control), y en una zona de reacción tubular (típicamente indicada como una temperatura de pico).

El término “reposición”, cuando se usa en la presente descripción, en referencia a un reactivo (es decir, “etileno de reposición”, “comonómero de reposición”, “CTA de reposición”), se refiere al reactivo proporcionado para compensar el reactivo consumido por la polimerización y/o perdido, por ejemplo, condensado y eliminado del proceso de polimerización, y etileno residual en el polímero.

En una realización, el sistema hipercompresor comprende una o más líneas de equilibrio de presión, y las líneas de equilibrio de presión están ubicadas en la etapa intermedia y/o descarga del sistema hipercompresor. Además, estas líneas afectan a la composición de los flujos principales entre etapas y/o de descarga del compresor en menos de 5 % en peso o, menos de 3 % en peso o menos de 2 % en peso o menos de 1 % en peso, en cada etapa de compresión utilizando las líneas de equilibrio de presión. Una “línea de equilibrio de presión” se refiere a una línea de conexión con una capacidad de flujo limitada entre dos líneas principales de descarga de compresión, y se utiliza para reducir la pulsación de presión en las dos líneas principales de descarga de compresión.

En una realización, la presión de entrada de la primera zona de reacción es menor o igual a 400 MPa (4000 bar), o $\leq$ 360 MPa (3600 bar), o $\leq$ 320 MPa (3200 bar), o $\leq$ 300 MPa (3000 bar), o $\leq$ 280 MPa (2800 bar), o $\leq$ 260 MPa (2600 bar), o $\leq$ 240 MPa (2400 bar), o $\leq$ 220 MPa (2200 bar), o $\leq$ 200 MPa (2000 bar), o $\leq$ 180 MPa (1800 bar), o $\leq$ 160 MPa (1600 bar).

En una realización, los flujos de alimentación a base de etileno de succión, entre etapas y de descarga se gestionan cada uno mediante líneas de flujo único. En una realización, los flujos a base de etileno de succión, entre etapas y de descarga se gestionan cada uno mediante un sistema de líneas de flujo que comprende líneas de flujo únicas y/o paralelas.

Los términos “sistema de hipercompresor” o “sistema de compresor secundario”, “sistema de hipercompresión” o términos similares, como se usan en la presente descripción, se refieren a un dispositivo que comprime una corriente de alimentación; por ejemplo, al menos uno de los siguientes: a) los componentes a base de etileno procedentes del HPR (reciclaje de alta presión), y/o b) los componentes a base de etileno, cada uno procedente del sistema de compresor primario, cada uno a un nivel de presión requerido para alimentar el reactor a su presión de entrada. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples etapas de compresión, y puede combinarse con un enfriamiento intermedio. El sistema hipercompresor comprende un compresor de émbolo alternativo y puede consistir en uno o múltiples armazones de compresor. Un sistema hipercompresor que contiene un solo almacén también puede denominarse “sistema hipercompresor”.

El término “rendimiento del hipercompresor” y términos similares, como se usan en la presente descripción, se refieren a la cantidad neta de componentes de alimentación, por ejemplo, componentes de alimentación a base de etileno, comprimidos y alimentados a la configuración del reactor. El rendimiento del hipercompresor es una función del volumen de compresión y la densidad de los componentes de alimentación, por ejemplo, componentes a base de etileno, en el lado de succión. Las condiciones de presión y temperatura en el lado de succión del hipercompresor definirán la densidad de los componentes de alimentación, por ejemplo, componentes a base de etileno, a comprimir.

El término “émbolo(s)” o “cilindro(s)”, como se usa en la presente descripción, se refiere a un dispositivo de presurización alternativo, dentro de un conjunto de cilindro, que comprime una alimentación gaseosa (por ejemplo, una alimentación a base de etileno) desde la presión de succión hasta la presión entre etapas del sistema hipercompresor, o desde la presión entre etapas hasta la presión de descarga final del sistema hipercompresor. Típicamente, el dimensionado de un conjunto de émbolo y cilindro es uniforme dentro de una etapa de compresión (primera o segunda) de un sistema hipercompresor, pero difieren entre las etapas de compresión primera y segunda de un sistema hipercompresor. Cada émbolo está alojado dentro de un conjunto de cilindros.

El término “rendimiento del émbolo del sistema hipercompresor” o “rendimiento del cilindro del sistema hipercompresor” y términos similares, como se usan en la presente descripción, se refieren a la cantidad neta de componentes de alimentación, por ejemplo, componentes de alimentación a base de etileno, comprimidos y alimentados a la configuración del reactor. El rendimiento es una función del volumen de compresión y la densidad de los componentes de alimentación, por ejemplo, componentes a base de etileno, en el lado de succión. En el caso de una copolimerización, la densidad puede variar en función del tipo de comonómero y del contenido en la alimentación a base de etileno.

El “sistema de compresor primario”, o términos similares, como se usa en la presente descripción, se refiere a un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno entrante de reposición, y/o b) el reciclaje de baja presión procedente del sistema de compresión reforzador, y/o c) las fugas de empaquetamiento del compresor reciclado, cada una al nivel de presión requerido en el lado de entrada del sistema hipercompresor. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples etapas de compresión, y puede combinarse con un enfriamiento intermedio. El sistema del compresor primario puede consistir en uno o múltiples armazones del compresor, y se puede combinar potencialmente con el o los armazones del compresor reforzador. Un sistema de compresor primario genera un flujo de salida. La salida es el flujo a base de etileno del separador o separadores de baja presión más el flujo de etileno de reposición y, opcionalmente, las fugas de empaquetamiento recomprimidas del sistema o sistemas compresores utilizados en la polimerización. El sistema del compresor primario puede consistir en uno o más compresores primarios. Típicamente,

un sistema de compresor primario comprime un flujo de 4 MPa (40 bar) a la presión de descarga de 30 MPa (300 bar). Un sistema compresor primario que contiene un solo almacén también se puede llamar “compresor primario”.

El término “salida de un sistema de compresor primario”, o “salida del sistema de compresor primario”, o “la salida del sistema de compresor primario”, o “flujo basado en etileno de la salida del sistema de compresor primario”, o términos similares, como se usan en la presente descripción, se refieren al flujo basado en etileno del separador o separadores de baja presión más el flujo de etileno de reposición y, opcionalmente, las fugas de empaquetamiento recomprimadas del sistema o sistemas de compresor utilizados en la polimerización.

El “sistema de compresor reforzador”, como se usa en la presente descripción, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el reciclaje de baja presión proveniente del LPS (separador de baja presión), y b) opcionalmente, las fugas de empaquetamiento del compresor reciclado, cada una al nivel de presión requerido en el lado de entrada del sistema de compresor primario. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples etapas de compresión, y puede combinarse con un enfriamiento intermedio. Un sistema de compresión reforzador puede consistir en uno o varios almacenes de compresor, y se puede combinar potencialmente con el almacén o almacenes primario(s) del compresor. Un sistema de compresor reforzador que contiene un solo almacén también se puede llamar “compresor reforzador”. Típicamente, un sistema de compresor reforzador comprime un flujo, desde 0,1 MPa (1 bar) hasta la presión de descarga de 4 MPa (40 bar) o hasta la presión de alimentación del etileno de reposición. Los componentes como el disolvente, el aceite lubricante, el comonomero, el agente de transferencia de cadena, etc., pueden condensarse en función de su punto de ebullición y se recogerán y eliminarán en una o más etapas de compresión del sistema de compresor reforzador.

El término “frecuencia de LCB”, como se usa en la presente descripción, se refiere a la cantidad de ramificaciones de cadena larga (C6 y superior) formadas por 500 moléculas de etileno o 1000 átomos de carbono incorporados en el polímero formado. El término “frecuencia de SCB”, como se usa en la presente descripción, refleja el número de ramificaciones de cadena corta (C1, C2, C3, C4 y C5) formadas por 500 moléculas de etileno o 1000 átomos de carbono incorporados en el polímero formado.

El término “reticulable por humedad”, como se usa en la presente descripción, se refiere a una reacción de reticulación que se produce tras la exposición al agua. Un ejemplo de una “composición reticulable por humedad” es una composición que comprende un copolímero que contiene uno o más grupos silano hidrolizables, y donde la composición comprende opcionalmente un catalizador de condensación de silanol, y donde el copolímero experimenta una reacción de reticulación tras la exposición al agua.

Los términos “que comprende/n”, “que incluye/n”, “que tiene/n” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término “que comprende/n” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, salvo que se indique lo contrario. Por el contrario, el término “que consiste esencialmente en” excluye del ámbito de cualquier mención posterior todo componente, etapa o procedimiento diferente, salvo los que no sean esenciales para la operatividad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no enumerado específicamente.

Métodos de ensayo

Densidad

Se prepararon muestras para mediciones de densidad según la norma ASTM D 4703-10. Las muestras se prensaron a 374 °F (190 °C), durante cinco minutos, a 10.000 psi (68 MPa). La temperatura se mantuvo a 374 °F (190 °C) durante los cinco minutos anteriores, y a continuación la presión se aumentó a 30.000 psi (207 MPa) durante tres minutos. Esto fue seguido por un mantenimiento de un minuto a 70 °F (21 °C) y 30.000 psi (207 MPa). Las mediciones se realizaron en el transcurso de no más de una hora tras el prensado de la muestra usando la norma ASTM D792-08, Método B.

Índice de fusión

El índice de fusión (I2 o I2) se midió de acuerdo con ASTM D 1238-10, Condición 190 °C/2,16 kg, Método A, y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos.

Resonancia magnética nuclear (¹³C RMN)

Se prepararon las muestras añadiendo aproximadamente “3 g” de “una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que contenía Cr(AcAc)₃ 0,025 M” a una muestra de polímero de “0,25 a 0,40 g” en un tubo de RMN de 10 mm. El oxígeno se retiró de la muestra purgando el espacio superior del tubo con nitrógeno. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido a 145-150 °C usando un bloque de calentamiento y una pistola de calor. Cada muestra se inspeccionó visualmente para garantizar la homogeneidad. Se recogieron todos los datos usando un espectrómetro Bruker de 400 MHz. Los datos se adquirieron utilizando un retardo de

repetición de pulso de seis segundos, ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento con compuerta inversa, con una temperatura de muestra de 120 °C. Se realizaron todas las mediciones en muestras que no giraban en modo bloqueado. Se permitió que las muestras se equilibraran térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de la ¹³C RMN se referenciaron internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm. El valor “C6+” es una medida directa de las ramas C6+ en LDPE, donde las ramas largas no se distinguen de “extremos de la cadena”. Se usa el pico a “32,2 ppm”, que representaba el tercer carbono del extremo de todas las cadenas o ramas de seis o más carbonos, para determinar el valor “C6+”.

Los carbonilos totales son todos los carbonilos, incluidos los de comonómeros, agentes de transferencia de cadena, ésteres, etc. Al determinar el contenido global (o total) de carbonilo, incluido el carbonilo derivado de “comonómeros que contienen carbonilo (por ejemplo, acrilatos y acetato de vinilo)”, también se consideran las frecuencias de señal correspondientes a dichos compuestos. Dichas frecuencias son conocidas por los expertos en la técnica.

Resonancia magnética nuclear (¹H RMN)

Preparación de muestras

Se prepararon las muestras añadiendo aproximadamente 130 mg de muestra a “3,25 g de tetracloreto-d₂/percloroetileno 50/50, en peso” con Cr(AcAc)₃ 0,001 M en un tubo NORELL 1001-7 de RMN de 10 mm. Se purgaron las muestras burbujeando N₂ a través del disolvente, mediante una pipeta insertada en el tubo, durante aproximadamente cinco minutos, para evitar la oxidación. Cada tubo se tapó, se selló con cinta de TEFLÓN y después se remojó a temperatura ambiente durante la noche para facilitar la disolución de la muestra. Las muestras se mantuvieron en una caja de purga de N₂, durante el almacenamiento, antes y después de la preparación, para minimizar la exposición a O₂. Las muestras se calentaron y se sometieron a vortización a 115 °C para asegurar la homogeneidad.

Parámetros de adquisición de datos

La ¹H RMN se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker AVANCE de 400 MHz equipado con una CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL y una temperatura de la muestra de 120 °C. Se realizaron dos experimentos para obtener espectros, un espectro de control para cuantificar los protones de polímero totales, y un experimento de presaturación doble, que suprimió los picos de cadena principal de polímero intensos y permitió espectros de alta sensibilidad para la cuantificación de los grupos terminales. El control se realizó con pulso ZG, 4 barridos, SVH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D1 14 s. El experimento de presaturación doble se ejecutó con una secuencia de pulsos modificada, TD 32768, 100 barridos, DS 4, SWH 10.000 Hz, AQ 1,64 s, D1 1 s, D13 13 s.

Análisis de datos: cálculos de RMN ¹H

Se integró la señal del ¹H residual en TCE (Tetracloroetano)-d₂ (a 6,0 ppm) y se estableció en un valor de 100, y se utilizó la integral de 3 a -0,5 ppm como señal de todo el polímero en el experimento de control. Para el experimento de presaturación, la señal TCE se estableció también en 100, y se obtuvieron las integrales correspondientes a la insaturación (vinileno a aproximadamente 5,40 a 5,60 ppm, trisustituido en aproximadamente 5,16 a 5,35 ppm, vinilo en aproximadamente 4,95 a 5,15 ppm, y vinilideno en aproximadamente 4,70 a 4,90 ppm).

En el espectro del experimento de presaturación, se integraron las regiones del cis y trans-vinileno, trisustituido, vinilo y vinilideno. Se dividió por dos la integral del polímero completo del experimento de control, para obtener un valor que representaba X miles de carbonos (es decir, si la integral del polímero = 28.000, esto representa 14.000 carbonos, y X=14).

Las integrales del grupo insaturado, divididas por el número correspondiente de protones que contribuyen a esa integral, representan los moles de cada tipo de insaturación por X mil carbonos. Dividir los moles de cada tipo de insaturación por X, proporciona a continuación los moles de grupos insaturados por 1000 moles de carbonos.

Extraíbles en hexano

Los gránulos de polímero (del proceso de polimerización y granulación sin modificación adicional) se prensaron en una prensa Carver, a un espesor de 0,0762 - 0,102 mm (3,0 - 4,0 mils) (aproximadamente 2,2 gramos de gránulos prensados en una película). Los gránulos se prensaron a 190 °C, durante tres minutos, a 13,3 kN (3.000 lbf), y luego a 190 °C, durante tres minutos, a 177,9 kN (40.000 lbf). Se usaron guantes no residuales (guantes de inspección de hilo de algodón PIP* CleanTeam*, Número de pieza: 97-501), para no contaminar las películas con aceites residuales de las manos del operador. Las películas se cortaron en cuadrados de 2,54 cm x 2,54 cm (“1 pulgada x 1 pulgada”) y se pesaron. Se utilizaron suficientes muestras de película, de modo que se utilizaron “2,5 g” de muestras de película para cada extracción. A continuación, las películas se extrajeron durante dos horas, en un recipiente de hexano que contenía aproximadamente 1000 ml de hexano, a “49,5 ± 0,5 °C” en un baño de agua caliente. El hexano utilizado fue una mezcla isomérica de “hexanos” (por ejemplo, Hexanos (Optima), Fisher Chemical, fase móvil de alta pureza para HPLC y/o disolvente de extracción para aplicaciones de GC, 99,9 % min por GC). Al cabo de dos horas, las películas

se retiraron, se aclararon en hexano limpio, se secaron inicialmente con nitrógeno y a continuación se secaron adicionalmente en un horno de vacío ($80 \pm 5^\circ\text{C}$) a vacío total (horno de vacío ISOTEMP, modelo 281A a aproximadamente 76,2 cm (30 pulgadas) de Hg) durante dos horas. A continuación, las películas se colocaron en un desecador y se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante un mínimo de una hora. A continuación, se volvieron a pesar las películas y se calculó la cantidad de pérdida de masa debida a la extracción en hexano. La [(cantidad de pérdida de masa / peso inicial de la película) x 100] = el porcentaje en peso de hexano extraíble.

Reológico G'

Se preparó la muestra utilizada en la medición de la G' partir de una placa de moldeo por compresión. Se colocó una pieza de papel de aluminio en una placa de soporte y se colocó un plantilla o molde encima de la placa de soporte. Se colocaron aproximadamente 12 gramos de resina en el molde y se colocó una segunda pieza de lámina de aluminio sobre la resina y el molde. A continuación se colocó una segunda placa de soporte encima del papel de aluminio. El conjunto total se introdujo en una prensa de moldeo por compresión que funcionó en las siguientes condiciones: 3 min a 150°C , a una presión de 1 MPa (10 bar), seguido de 1 min a 150°C , a 15 MPa (150 bar), seguido de una inactivación por enfriamiento de "1,5 min" a temperatura ambiente, a 15 MPa (150 bar). Se estampó un "disco de 25 mm" de la placa moldeada por compresión. El espesor de este disco era de aproximadamente 2,0 mm.

La medición de la reología para determinar G' se realizó en un entorno de nitrógeno, a 170°C y una deformación del 10 %. El disco troquelado se colocó entre las dos placas paralelas de "25 mm" situadas en un horno reómetro ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalentó, durante al menos 30 minutos, a 170°C , y la separación de las placas paralelas de "25 mm" se redujo lentamente a 1,65 mm. A continuación, se dejó que la muestra permaneciera exactamente 5 minutos en estas condiciones. A continuación, se abrió el horno, se recortó cuidadosamente el exceso de muestra alrededor del borde de las placas y se cerró el horno. Se midieron el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida de la muestra mediante una cizalladura oscilatoria de pequeña amplitud según un barrido de frecuencia decreciente desde 100 hasta 0,1 rad/s (cuando se puede obtener un valor de G' inferior a 500 Pa a 0,1 rad/s), o desde 100 hasta 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencia, se usaron 10 puntos (espaciado logarítmicamente) por década de frecuencia.

Los datos se representaron (G' (eje Y) contra G'' (eje X)) en una escala log-log. La escala del eje Y cubrió el intervalo desde 10 hasta 1000 Pa, mientras que la escala del eje X cubrió el intervalo desde 100 hasta 1000 Pa. El software Orchestrator se utilizó para seleccionar los datos en la región donde G'' está entre 200 y 800 Pa (o utilizando al menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustaron a un modelo polinomial logarítmico mediante el uso de la ecuación de ajuste $Y = C_1 + C_2 \ln(x)$. Usando el software Orchestrator, se determinó mediante interpolación que G' a G'' es igual a 500 Pa. En algunos casos, el G' (a un G'' de 500 Pa) se determinó a partir de temperaturas de prueba de 150°C y 190°C . El valor a 170°C se calculó a partir de una interpolación lineal a partir de los valores a estas dos temperaturas.

Punto de reblandecimiento Vicat El punto de reblandecimiento Vicat se mide de acuerdo con ASTM D1525.

Los niveles de comonomero de **espectroscopia infrarroja (IR)**, tal como el nivel de acetato de vinilo, pueden determinarse mediante ASTM E168.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se puede utilizar para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio rango de temperaturas. Por ejemplo, para realizar este análisis, se usa el DSC Q2000 de TA Instruments, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un automuestreador. Durante la prueba, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se prensa en estado fundido en una película delgada a aproximadamente 190°C ; la muestra fundida después se enfría con aire a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). La muestra de película se formó prensando una muestra de "0,5 a 0,9 gramos" a 190°C a 89 kN (20.000 lbf) y 10 segundos, para formar una película de "2,54 a 5,08 μm (0,1 a 0,2 mil) de espesor". Se extrajo una muestra de 3-10 mg, de seis mm de diámetro del polímero enfriado, se pesó, se colocó en una bandeja de aluminio (aproximadamente 50 mg) y se cerró mediante engarce. A continuación, se realizó un análisis para determinar sus propiedades térmicas.

Se determinó el comportamiento térmico de la muestra mediante el incremento y la disminución de la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor frente a la temperatura. En primer lugar, la muestra se calentó rápidamente hasta 180°C y se mantuvo isotérmica durante cinco minutos para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfrió hasta -40°C , a una velocidad de enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, y se mantuvo isotérmica a -40°C durante cinco minutos. A continuación, la muestra se calentó hasta 150°C (esta es la "segunda rampa de calor") a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva de enfriamiento se analizó estableciendo puntos finales de referencia desde el comienzo de la cristalización hasta -20°C . La curva de calentamiento se analizó estableciendo puntos finales de referencia de -20°C hasta el final de la fusión. Los valores determinados fueron la temperatura de fusión máxima (Tm), la temperatura de cristalización máxima (Tc), el calor de fusión (Hf) (en Julios por gramo) y el % de cristalinidad calculado para muestras de polímeros a base de etileno utilizando las siguientes ecuaciones: % Cristalinidad = $((Hf)/(292 \text{ J/g})) \times 100$

(EC 14). El calor de fusión y la temperatura de fusión máxima se indican a partir de la segunda curva de calor. La temperatura de cristalización máxima se determina a partir de la curva de enfriamiento.

Sección experimental

Simulaciones de polimerización

Un modelo de simulación de polimerización con esquema de reacción y cinética aplicados ha sido descrito por Goto et al. (véase más abajo). Otros marcos de modelado de producto y reactor están disponibles a través de Aspen Plus de Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, EE. UU.; y PREDICI de Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemania. Las respuestas del proceso y del producto, predichas por estos marcos de modelos, están determinadas por los parámetros del reactor y el esquema de reacción aplicado y los parámetros cinéticos. El esquema de reacción y los parámetros cinéticos aplicados se describen a continuación. Las simulaciones de polimerización se lograron con el modelo de simulación Goto LDPE como se describe a continuación: S. Goto et al.; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981 (*Título: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally*).

Los datos cinéticos utilizados por “Goto et al.” se derivaron de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a alta presión, realizados a temperatura, presión y concentración de polímero variables como se describe a continuación: K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene; J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), págs. 1067-1080 (1979). Goto et al. describen las siguientes etapas de reacción elementales: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) retromordida o formación de SCB, iv) transferencia a polímero o formación de LCB, v) eliminación beta de radicales secundarios que da lugar a la formación de vinilo, y vi) eliminación beta de radicales terciarios que da lugar a la formación de vinilideno.

Véase la Tabla 1 para obtener los datos cinéticos para las reacciones principales, donde k_0 es el factor preexponencial o de frecuencia; E_a es la energía de activación, que refleja la dependencia de la temperatura; y ΔV es el volumen de activación, que refleja la dependencia de la presión. Todas las constantes cinéticas son de Goto et al., excepto los valores de k_0 , E_a y ΔV para la retromordida, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (según lo analizado por la técnica de RMN de ^{13}C) en polietileno de alta presión, en función de las condiciones de presión y temperatura.

Tabla 1: Constantes cinéticas para reacciones principales

Reacción	k_0	E_a	ΔV
Unidades	$[\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{kmol})]$	cal/mol	cc/mol
Propagación	5,63E+11	10,520	-19,7
Terminación	3,0E+11	3,000	13,0
Retromordida	2,6E+12	12,130	-14,0
Transferencia a polímero	1,75E+12	14,080	4,4
Eliminación beta del radical secundario	5,82E+11	15,760	-22,6
Eliminación beta del radical terciario	8,51E+10	14,530	-19,7

Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se proporcionan en la Tabla 2. Las constantes cinéticas se calcularon con las constantes cinéticas del valor C_s (ks/kp), según lo determinado por Mortimer (véanse las referencias después de la Tabla 3), y la cinética de propagación de etileno según lo dado por Goto et al. (véase la Tabla 1 anterior).

Tabla 2: Constantes cinéticas para los CTA seleccionados

Componente	Transferencia de cadena a modificador			Relaciones de reactividad	
	$k_0[\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{kmol})]$	E_a cal/mol	ΔV cc/mol	r_1 (k_{11}/k_{12})	r_2 (k_{22}/k_{21})
Propileno (CTA)	2,20E+11	13,220	-16,7	3,10	0,77
Propionaldehído (CTA)	1,07E+11	9,720	-8,4	0,00	0,00
[[$r_1 = k_{11}/k_{12}$]]					

Table 3: Relaciones de reactividad para comonómeros seleccionados

	Relaciones de reactividad		Peso molecular	Punto de ebullición
comonómero	$r_1 (k_{11}/k_{12})$	$r_2 (k_{22}/k_{21})$	(g/mol)	°C
Éter butilvinílico	4	0,06	100,16	94
Octeno-1*	3,1			121
Acetato de vinilo	1	0,9	86,09	71-73
Viniltrimetoxisilano	1	0,9	148,23	123
Viniltrimetilsilano	0,8	0,9	100,23	55
Cloruro de vinilo	0,5	1,0	62,5	-13,4
Butirato de vinilo	0,5	0,9	114,14	115-117
Alcohol alílico	0,4	1	58,08	96-98
Fluoruro de vinilo	1,0	0,04	46,04	-72
La reactividad del comonómero r_1 para el octeno-1 se describe en L. Boghetti, G. Mortimer y G. Daues, Journal of Polymer Science, Free-radical copolymerization of α-olefins with ethylene, Vol. 61, p. 3-8 (1962); Las relaciones de reactividad de los otros comonómeros de ejemplo mencionados en la Tabla 3 se pueden encontrar en véase P. Ehrlich, G.A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, 386-448 (1970) y se derivaron a través del método 6. El método 6 deriva valores a través del cálculo utilizando el esquema Q-e utilizando los valores de etileno de los valores tabulados de Burckhart y Zutty y Young para los otros monómeros. Las referencias se pueden encontrar en el artículo anterior de Ehrlich/Mortimer. Las relaciones de reactividad cinéticas r_1 y r_2 están vinculadas a la cinética de propagación del etileno para sus dependencias de temperatura (E_a) y presión (ΔV). En este estudio no se asumió ninguna dependencia adicional en el comportamiento de la temperatura y/o la presión y se siguieron las metodologías de cálculo.				

Los comonómeros bifuncionales que tienen un doble enlace carbono-carbono A y un doble enlace carbono-carbono B, o tienen un doble enlace carbono-carbono y un grupo que puede actuar como un CTA. Además, se pueden utilizar comonómeros multifuncionales que tienen múltiples grupos funcionales monoméricos y/o CTA. Los grupos funcionales CTA útiles se pueden encontrar en las referencias de Mortimer siguientes. Los comonómeros bifuncionales y multifuncionales, discutidos anteriormente, modifican la reología del polímero y se conocen como agentes modificadores de la reología. Los agentes de modificación de la reología y/o de reticulación se pueden describir y modelar mediante la asignación de relaciones de reactividad cinéticas r_1 y r_2 (véase la Tabla 3 a continuación). Los ejemplos de simulaciones no muestran el uso de los agentes modificadores de la reología, sin embargo, los agentes modificadores de la reología y/o de reticulación se pueden usar en combinación con las condiciones de proceso simuladas y/o reivindicadas, con el fin de mejorar adicionalmente las propiedades reológicas como la resistencia en estado fundido y G' necesarias, por ejemplo, en la aplicación de extrusión. El uso de un agente de reticulación puede ser muy útil en la aplicación de cables de alambre, por ejemplo, para evitar el pandeo del cable de plástico alrededor del alambre durante la etapa de fabricación. Estos agentes de ramificación tienen reactividades en el rango de r_1 de 0,3 a 4.

Tabla 4: Relaciones de reactividad para dieno de hidrocarburo hipotético

comonómero		Relaciones de reactividad		Peso molecular	Punto de ebullición
		$r_1 (k_{11}/k_{12})$	$r_2 (k_{22}/k_{21})$	(g/mol)	°C
Éter dialílico	Éter alílico (A)	0,4	2,5	98,14	94-95
	Éter alílico (B)	0,4	2,5		
1-7 Octadieno	Enlace A	3	0,8	110,2	114-121
	Enlace B	3	0,8		

Los datos del esquema de reactividad del comonómero (r_1) se describen a continuación: L. Boghetti, G. Mortimer y G. Daues, Journal of Polymer Science, Free-radical copolymerization of α -olefins with ethylene, Vol. 61, p. 3-8 (1962); G. Mortimer, Polymer Letters, Free radical copolymerization of ethylene, Vol. 3, p. 343-344 (1965); 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, Vol. 4, p. 881-900 (1966); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV. Additional study at 137.8 MPa (1360 atm) and 130 °C; Vol. 8, p. 1513-1523 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1,

Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; Vol. 8, p. 1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Part Y. The effect of pressure, Vol. 8, p1543-1548 (1970); y G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Part A-1, Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depleteable transfer agents, Vol. 10, p. 163-168 (1972).

Descripción del diagrama de flujo

La **Figura 1** muestra un esquema de flujo generalizado de una configuración de polimerización a alta presión simulada que contiene un reactor tubular. La corriente (1) es la reposición de etileno, que se comprime junto con la salida del reforzador mediante el primario para dar la corriente (2). La corriente (18) es la corriente de reciclaje a alta presión que contiene etileno no convertido, comonomero(s), agente(s) de transferencia de cadena, etc., procedente(s) de la corriente (17). La corriente (2) y la corriente (18) se alimentan al bloque "Sistema de compresor secundario y reactor". Después de terminar la reacción, y habiendo aplicado enfriamiento, la mezcla de reacción, que contiene polímero producido, etileno no convertido, comonomero(s) y agente(s) de transferencia de cadena y otros componentes, se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa en el separador de alta presión (HPS). El HPS separa la mezcla de reacción en una corriente rica en etileno (15), que contiene cantidades menores de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (11) que se envía para una separación adicional al LPS. La corriente a base de etileno (15) se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas y/o compuestos inertes. El polímero separado en el LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno y otros componentes eliminados en el LPS (13) se alimentan al reforzador, donde, durante la compresión, los materiales condensables, tales como disolvente, comonomero(s), aceite lubricante y otros, se recogen y eliminan a través de la corriente (14). La salida del reforzador se combina con la corriente de etileno de reposición (1) y se comprime adicionalmente por el primario para formar la corriente (2). El "contenido de comonomero (% molar) de la fracción de polímero formada a la temperatura de pico en la última zona de reacción" se determina utilizando la cinética (véanse Tablas 1-4) y las condiciones del proceso a la temperatura de pico en la última zona de reacción. La concentración molar de comonomero en la fracción de polímero preparada a la temperatura más alta, en la última zona de reacción, se proporciona en la Tabla 9 como concentración molar de comonomero en el "Polímero de temperatura de último pico". La concentración molar de comonomero en el primer polímero preparado en la zona de reacción 1 se proporciona en la Tabla 9 como concentración molar de comonomero en el "Polímero de partida". El contenido de comonomero (% molar) del polímero total producido se determina utilizando la cinética (véanse las Tablas 1-4) y las condiciones del proceso durante la configuración del reactor, y es igual al contenido de comonomero del polímero que sale de la configuración del reactor, y se puede calcular como el promedio de concentración molar acumulativa (basado en el peso de las fracciones de polímero) del contenido de comonomero en todas las fracciones de polímero producidas a lo largo de la configuración del reactor. La conc. molar de comonomero en el polímero que sale de la configuración del reactor se proporciona en la Tabla 9 como conc. molar de comonomero en el "Polímero entero"

El contenido molar de comonomero del primer 50 % en peso de polímero (basado en la cantidad total de polímero producido) producido en la configuración del reactor se determina utilizando la cinética (véanse las Tablas 1-4) y las condiciones del proceso a lo largo de las secciones de la configuración del reactor, utilizadas para producir el primer 50 % en peso del polímero total, y se puede calcular como el promedio de concentración molar acumulativa en las fracciones en peso del polímero que constituyen el primer 50 % en peso del polímero total producido en la configuración del reactor. Cuando solo se dispone de datos acumulativos justo por encima, y justo por debajo, del primer punto de datos del "50 % en peso", la cantidad de comonomero en el primer 50 % en peso del polímero total se determina mediante una interpolación lineal entre estos dos puntos de datos. El contenido molar de comonomero del último 50 % en peso de polímero (basado en la cantidad total de polímero producido) producido en la configuración del reactor ($C_{\text{último}}$) se determina a partir de "la concentración molar del contenido de comonomero del primer 50 % en peso de polímero = C_{primero} " y el "contenido molar de comonomero del polímero total producido = C_{total} " como se indica a continuación:

$$C_{\text{último}} = [(2 \times C_{\text{total}}) - C_{\text{primero}}].$$

Figura 2 (CP1-CP13) Diagrama de flujo de proceso comparativo de la distribución de comonomeros para la configuración del reactor 33/33/33/0. La Figura 2 muestra el esquema de flujo para tres corrientes de alimentación a base de etileno con una distribución 33/33/33/0 sobre las zonas de reacción. La distribución de alimentación a base de etileno es una distribución de alimentación molar. La notación 33/33/33/0 significa que cada una de las tres primeras zonas de reacción recibe 1/3 de la corriente de alimentación molar total a base de etileno, mientras que la cuarta zona de reacción no recibe corriente de alimentación a base de etileno. El sistema hipercompresor tiene un total de doce cilindros en las etapas de compresión primera y segunda. El flujo de HPR con alto nivel de comonomero no convertido (línea 1) se mezcla con el LPR y la reposición de etileno, y tiene un bajo nivel de comonomero no convertido, y debe distribuirse por la línea 5, la línea 6 y la línea 7, a través de la línea 3 y la línea 4. La línea 5, la línea 6 y la línea 7 tienen igual flujo molar y composición. Este flujo molar y composición iguales se mantienen en las líneas intermedias 8, 9 y 10, y se mantienen hasta el reactor a través de las líneas 11, 12 y 13. Las líneas intermedias o entre etapas están equipadas con los llamados refrigeradores entre etapas, con el fin de enfriar los flujos a base de etileno después de la primera compresión, y antes de calentar estos flujos por la segunda etapa de compresión. Opcionalmente, las líneas de descarga de los compresores secundarios podrían estar equipadas con líneas de equilibrio b1, b2, b3 y b4. Estas líneas de equilibrio no afectarán la composición en las líneas 8-10 y las líneas 11-13 debido a las composiciones

iguales en estas líneas. Además, los movimientos de flujo a través de estas líneas están limitados por el pulso y los movimientos de flujo “hacia adelante y hacia atrás”, el diámetro reducido y/o la presencia de orificios restringidos en estas líneas de equilibrio. En el esquema de flujo mostrado, la succión, el flujo intermedio, el flujo de hiper de descarga y los flujos de alimentación basados en etileno del reactor se dividen en las siguientes relaciones molares: 1/3, 1/3 y 1/3 del flujo de alimentación molar total a base de etileno al hipercompresor y al reactor. La corriente 11 se envía al reactor frontal, donde después de precalentar a la temperatura de inicio deseada, entra en la primera zona de reacción. El iniciador se inyecta al comienzo de la primera zona de reacción. La corriente 12 y la corriente 13, después del enfriamiento opcional, se envían, respectivamente, a la entrada de la segunda y tercera zonas de reacción. Cada zona de reacción secuencial recibe la salida de la zona de reacción anterior y opcionalmente un flujo de alimentación adicional basado en etileno y/u opcionalmente una alimentación de comonomero y/o alimentación de CTA. Al comienzo de cada zona de reacción, se inyecta un sistema iniciador, o se alimenta indirectamente mediante inyección de iniciador en una alimentación opcional de agente de transferencia de cadena y/o comonomero a base de etileno, al comienzo de la zona de reacción. El comonomero de reposición se puede alimentar a través de la línea COM1, COM2 y/o COM3. Opcionalmente, el comonomero se puede alimentar en cada corriente de alimentación a una zona de reacción y/o directamente en una zona de reacción. El CTA de reposición puede, en principio, alimentarse y/o distribuirse en las corrientes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 o 13. El sistema de CTA puede consistir en un único y/o múltiples componentes y puede incluir composiciones variables.

Figura 3 (IP1 -IP10) Diagrama de flujo del proceso de la invención de control flexible de etileno de reposición y distribución de comonomeros para la configuración de alimentación a base de etileno 33/33/33/0. El sistema hipercompresor tiene un total de doce cilindros en las etapas de compresión primera y segunda. La corriente 1 de HPR (reciclaje de alta presión), con un alto nivel de comonomero no convertido (línea 1), se mantiene separada de la corriente 2 que contiene el reciclaje de baja presión y la reposición de etileno. La corriente 2 tiene un bajo nivel de comonomero no convertido. CV1, CV2, CV3 y CV4 son válvulas de control. Las notaciones 1a, 1b, 2a y 2b son líneas para cambiar/controlar la distribución de la corriente 1 y la corriente 2 sobre las corrientes de succión 5, 6 y 7 del hipercompresor. Son posibles los siguientes escenarios de control de distribución de la corriente 1 y 2 sobre las corrientes de succión del hiper 5, 6 y 7:

A. Cuando CV2 y CV3 están cerrados, la corriente 5 recibirá un flujo a base de etileno de la línea 1b, y la corriente 7 recibirá un flujo a base de etileno de la línea 2a. La corriente 6 recibirá flujos a base de etileno de la línea 3 y/o la línea 4.

B. Cuando CV1 y CV4 están cerrados, la corriente 5 recibirá un flujo a base de etileno de la línea 2b, y la corriente 7 recibirá un flujo a base de etileno de la línea 1a. La corriente 6 recibirá flujos a base de etileno de la línea 3 y/o la línea 4.

C. Cuando la posición de CV1, CV2, CV3 y CV4 se ajusta cada una para abrir, cerrar o abrir parcialmente las posiciones, la corriente 1 y la corriente 2 se pueden distribuir libremente por medio de las líneas 1a, 1b, 2a y 2b, sobre la corriente 5 y la corriente 7, mientras que la corriente 6 recibirá flujos a base de etileno de la línea 3 y/o la línea 4.

En todos los casos anteriores, el equilibrio de las corrientes de alimentación 5, 6 y 7 puede ocurrir a través de las líneas 3 y 4. La corriente 5, la corriente 6 y la corriente 7 tienen un flujo molar igual (flujo molar igual = velocidad volumétrica igual (m^3 por h) según lo establecido por las capacidades volumétricas de la disposición de émbolo/cilindro del sistema hipercompresor), pero composiciones ajustables, dependiendo de los esquemas de control aplicados mencionados anteriormente (A-C). Este flujo molar igual, establecido por la configuración del compresor, y las composiciones, se mantienen en las líneas intermedias 10, 9 y 8, y hasta el reactor a través de las líneas 13, 12 y 11 correspondientes a las composiciones establecidas en la línea 7, línea 6 y línea 5, respectivamente. Las líneas intermedias o entre etapas están equipadas con los denominados refrigeradores entre etapas, con el fin de enfriar los flujos a base de etileno después de la primera compresión, antes de calentar por la segunda etapa de compresión. Opcionalmente, las líneas de descarga de los compresores secundarios podrían estar equipadas con líneas de equilibrio b1, b2, b3 y b4. Estas líneas de equilibrio tendrán un efecto limitado en las composiciones en las líneas 8, 9 y 10 y las líneas 11, 12 y 13, debido a los movimientos de flujo limitados a través de estas líneas, por los movimientos de flujo de pulso y de “ida y vuelta”, el diámetro reducido de, y/o la presencia de, orificios restringidos en estas líneas de equilibrio. En el esquema de flujo mostrado, el flujo de succión, el flujo intermedio y el flujo de hiper de descarga y los flujos de alimentación a base de etileno al reactor se dividen en las siguientes relaciones molares: en 1/3, 1/3 y 1/3 del flujo de alimentación molar total del hipercompresor y al reactor. La corriente 11 se envía a la parte delantera del reactor, donde después de precalentarse a la temperatura de inicio deseada, entra en la primera zona de reacción. El iniciador se inyecta al comienzo de la primera zona de reacción. La corriente 12 y la corriente 13, después del enfriamiento opcional, se envían, respectivamente, a la entrada de la segunda y tercera zonas de reacción. Cada zona de reacción secuencial recibe la salida de la zona de reacción anterior y opcionalmente un flujo de alimentación adicional basado en etileno y/u opcionalmente una alimentación de comonomero y/o alimentación de CTA. Al comienzo de cada zona de reacción, se inyecta un sistema iniciador, o se alimenta indirectamente mediante inyección de iniciador en un flujo opcional de agente de transferencia de cadena y/o comonomero a base de etileno alimentado al comienzo de la zona de reacción. El comonomero de reposición se puede alimentar a través de la línea COM1 y/o COM2. Opcionalmente, el comonomero se puede alimentar en cada corriente de alimentación a una zona de reacción y/o directamente en una zona de reacción. El CTA de reposición puede, en principio, alimentarse y/o distribuirse sobre

las corrientes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 o 13. El sistema de CTA puede consistir en un único y/o múltiples componentes y puede incluir composiciones variables.

Enfoque de simulación para el estudio de distribución de comonomeros:

El estudio de simulación de etileno/comonomero se ha realizado con el siguiente enfoque sistemático: Etapa 1: Determinación de la relación entre los niveles de conversión de etileno y comonomero en función de la relación de reactividad r_1 , el nivel de conversión del polímero y el nivel de incorporación de comonomero en el polímero. Etapa 2: Cálculo de la distribución de comonomeros en las alimentaciones a base de etileno al sistema del reactor, utilizando casos de distribución uniforme y extrema para la alimentación de comonomeros, el flujo de HPR, el flujo de salida del compresor primario, cada flujo sobre las corrientes de alimentación a base de etileno al reactor. Etapa 3: Cálculo de la distribución de comonomeros en el copolímero producido utilizando casos de distribución uniforme y extrema para la alimentación de comonomeros, el flujo de HPR, el flujo de salida del compresor primario, cada flujo sobre las corrientes de alimentación a base de etileno al reactor. Se han llevado a cabo simulaciones utilizando los siguientes comonomeros: n-butilviniléter, acetato de vinilo, viniltrimetoxisilano, viniltrimetilsilano y alcohol alílico; sin embargo, para este estudio, la distribución de la invención del comonomero en el reactor y el copolímero resultante no se limita a estos comonomeros, sino que comprende todos los comonomeros que contienen vinilo con reactividades r_1 similares.

Las distribuciones alcanzables sobre el comonomero incorporado y la funcionalidad asociada, en el copolímero producido, influirán en la funcionalidad, las propiedades básicas del producto y las propiedades de aplicación del copolímero. Las distribuciones intermoleculares y/o intramoleculares del comonomero incorporado en el copolímero se han traducido para algunos copolímeros, como etileno vinilacetato (EVA) y etileno viniltrimetoxisilano (EVTMOS), para un determinado nivel de comonomero en, respectivamente, la excelente cristalinidad y comportamiento de fusión y/o intervalos y comportamiento de punto de reblandecimiento Vicat para copolímeros EVA y reticulabilidad mejorada y más eficiente para los copolímeros de EVTAMOS.

Determinación de la relación entre los niveles de conversión de etileno y comonomero:

La Tabla 5 muestra la conversión del comonomero en función del nivel de comonomero en el copolímero, el nivel de conversión del polímero y la relación de reactividad r_1 .

Tabla 5

Nivel de comonomero en el polímero en % en peso	Conversión del polímero en % en peso	Relación de reactividad r_1			
		4	1	0,7	0,4
		Nivel de conversión de comonomero en % en peso			
2	30	9,13	30,3	40	58,6
5	30	9,87	30,5	40	58,5
15	30	12,2	31,2	40,2	58,2
15	25		25,9		
15	35		36,3		

La siguiente relación se ha derivado para el nivel de conversión del comonomero en función de la conversión del polímero y el valor r_1 , utilizando los datos de la Tabla 5: Conversión de comonomero (% en peso) = (Conversión de polímero/30)*(30*(r_1)^(-0,779)) EC. A.

La siguiente relación se ha derivado para el nivel de conversión de etileno en función de la conversión del polímero y el valor r_1 , utilizando los datos de la Tabla 6: Conversión de etileno (% en peso) = (conversión de polímero/ 30,0) * [(0,24868 * Contenido de comonomero - 0,036) * r_1 - 0,2585 * Contenido de comonomero + 30,1] EC. B.

Tabla 6: Conversión de etileno en función del nivel de comonomero en el polímero, el nivel de conversión del polímero y la relación de reactividad r_1

relación de reactividad $r_1=k_{11}/k_{12}$	Conversión del polímero en % en peso	Contenido de comonomero en el polímero		
		2 % en peso	5 % en peso	15 % en peso
		Conversión de etileno en % en peso		
4	30	31,45	33,6	40,5
1	30	30	29,9	29,9
0,7	30	29,9	29,6	28,8
0,4	30	29,8	29,3	27,7
1	25			24,9
1	35			33,6

Las ecuaciones A y B se han utilizado para calcular la concentración de alimentación de comonomero para las simulaciones realizadas para la distribución de alimentación basada en etileno 33/33/33/0.

Cálculo de la distribución de comonomeros en las alimentaciones a base de etileno al reactor

La Tabla 7 muestra un cálculo de ejemplo de las concentraciones de comonomero en las alimentaciones a base de etileno en función de la distribución de la salida del compresor primario y/o el comonomero de reposición, cada uno sobre las corrientes a base de etileno al reactor. El cálculo se llevó a cabo para un valor r_1 de 1 y un nivel de conversión de etileno de 30 % en peso. Los casos de distribución uniforme y extrema para la alimentación de comonomero, el flujo de HPR y el flujo de salida del compresor primario se demuestran en los ejemplos de cálculo. Los factores de distribución de componentes derivados FRX1, FRX2 y FRX3 se utilizaron en las simulaciones para especificar la distribución de comonomeros sobre la distribución de alimentación a base de etileno. En el caso de un terpolímero, este cálculo/análisis debe realizarse para cada comonomero relevante. Aunque, típicamente el cálculo para n-butilviniléter, acetato de vinilo, viniltrimetoxisilano (VTMOS), viniltrimetilsilano (VTMS) y alcohol alílico, excepto VTMOS, asume un nivel de condensación de 50 % en peso en el compresor reforzador, y un nivel de condensación de 100 % en peso para VTMOS, debido a su mayor punto de ebullición, para el esquema de cálculo general demostrado en la Tabla 7, se utilizó un nivel de condensación de 0 % en peso.

Detalle de simulaciones de reactores tubulares

Las simulaciones se han llevado a cabo para una configuración de cuatro zonas de reacción con una configuración de alimentación de flujo molar a base de etileno de "1/3-1/3-1/3-0" (o notación alternativa "33/33/33/0"), lo que significa que 1/3 del flujo total de alimentación a base de etileno se envió a cada una de las zonas de reacción 1, 2 y 3, mientras que la cuarta zona de reacción no recibió flujo de alimentación a base de etileno. Las zonas del reactor tienen las siguientes distribuciones de diámetros internos y longitud, a saber: diámetro interno 31/45/54/54 mm; longitud 136/153/646/340 m. El rendimiento total basado en etileno fue de 60.000 kg por hora, basado en una operación de homopolímero de etileno.

En caso de copolimerización, el rendimiento, en número de moles, sigue siendo el mismo, mientras que los flujos de alimentación basados en etileno totales e individuales, en masa, aumentarán mediante la sustitución parcial de etileno por componentes de comonomero. El impacto neto en masa es función del tipo y nivel de comonomero. Los sistemas iniciadores, que comprenden una mezcla de iniciadores múltiples o individuales, se inyectan en el reactor en diferentes ubicaciones, para crear múltiples zonas de reacción y, por lo tanto, crear un perfil de temperatura de cuatro picos y elevar la conversión a polímero. La temperatura de semivida de cada peróxido se indica en la Tabla 3. Típicamente se han utilizado mezclas de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP); sin embargo, con bajas temperaturas de inicio y/o reiniciación, se puede añadir peroxipivalato de terc-butilo (TBPIV). En caso de una temperatura de pico más baja, 270 grados C o menos, el DTBP se reemplazó por peracetato de terc-butilo (TBPA).

Las temperaturas del agua a presión, para enfriar o calentar las zonas de reacción, funcionan con una temperatura de entrada de 155 °C, con la excepción de la zona de reacción 1 (incluida la zona de precalentamiento), que funciona a 190 °C. Todas las zonas se simularon con una configuración de enfriamiento/ calentamiento a contracorriente. Alternativamente, las temperaturas del agua a presión se pueden emplear en otros ajustes uniformes o no uniformes. Las zonas de enfriamiento se pueden emplear en un modo de co- y/o contracorriente. Las simulaciones se han realizado con una temperatura de entrada de la primera zona de reacción de 150 °C. La Tabla 8 muestra las condiciones de proceso utilizadas para simular la copolimerización de etileno con, respectivamente, n-butilviniléter, acetato de vinilo, viniltrimetoxisilano, viniltrimetilsilano y alcohol alílico. Todas las copolimerizaciones se llevaron a cabo en casos de distribución uniforme y extrema para la alimentación de comonomero, el flujo de HPR y el flujo de salida del compresor primario.

La Tabla 9 muestra los datos derivados de las siguientes características: contenido de comonomero en el polímero, nivel de conversión de comonomero, relación de concentración de comonomero en la primera alimentación a base de etileno, menos la conc. en la alimentación promedio al reactor, dividido por la conc. en la alimentación promedio al reactor $((\text{Alimentación1-Promedio})/\text{Promedio})$, composición del primer polímero preparado en el reactor, composición del polímero preparado a la temperatura de pico en la última zona de reacción (esto se asemeja a la fracción de extracción de n-hexano), composición del primer 50 % en peso de copolímero preparado, composición del último 50 % en peso de copolímero preparado, la relación de la composición del primer 50 % en peso de copolímero frente a la composición del último 50 % en peso de copolímero y la relación de la composición de copolímero preparada a la temperatura de pico en la última zona de reacción frente a la composición del polímero completo preparado en el reactor. La concentración de comonomero en la alimentación promedio es la concentración de comonomero en la suma de todas las alimentaciones basadas en etileno al reactor. La “composición de copolímero” se refiere al nivel de comonomero, en % molar, en el copolímero. Los datos de composición sobre “polímero de partida frente a copolímero completo” muestran que las distribuciones de la invención de producción primaria, HPR y reposición de comonomero pueden dar como resultado un tipo de bloque de copolímero, incluso cuando se usan comonomeros de baja reactividad. Además, la relación de la invención en la composición del primer 50 % en peso de polímero frente al último 50 % en peso de polímero indica que se pueden hacer copolímeros con propiedades de producto básicas únicas, así como propiedades de aplicación. Por ejemplo, la contribución de la invención del nivel de comonomero en el copolímero puede conducir a combinaciones únicas de propiedades del polímero, con respecto a, por ejemplo, el comportamiento de fusión/cristalización, las propiedades de adhesión y reticulación. Además, una mayor concentración de funcionalidad de comonomero en la esfera externa de moléculas de polímero más grandes, y no situada más hacia el interior y protegida dentro de la esfera interna de dichas moléculas grandes, puede dar lugar potencialmente a una funcionalidad de copolímero deseada a un nivel general más bajo de comonomero, requerido por ejemplo, aplicaciones de alambre y cable, o a una funcionalidad de copolímero mejorada a un nivel general similar de comonomero. Los argumentos para estas últimas ventajas se representan en la Figura 7, que muestra que cuando el último 50 % en peso del polímero tiene un nivel más alto del comonomero, la funcionalidad asociada estará favorablemente situada en la esfera externa de las moléculas más grandes. Además, las moléculas más pequeñas tendrán un comonomero de mayor nivel, contribuyendo así a propiedades, tales como la adhesión, sin influir negativamente en el punto de fusión general del polímero completo. Las propiedades de los copolímeros de etileno-acetatos de vinilo disponibles comercialmente se muestran en la Tabla 11.

Tabla 7: Esquema de cálculo general de las concentraciones de comonomero en las alimentaciones a base de etileno en función de la distribución del etileno de reposición y/o el comonomero de reposición sobre las corrientes a base de etileno al reactor. Los cálculos se realizaron para 0 % en peso de condensación para el LPR. Nota*..

Proceso	Distribución de alimentación a base de etileno: 33/33/33/0*, n.º de émbolos: 12									
Proceso de conversión de polímeros										
Distribución de HPR	Uniforme		Uniforme		Uniforme		Frontal		Trasera	
Distribución de comonomeros de reposición	Uniforme		Frontal		Trasera		Frontal		Trasera	
Ubicación de CTA de reposición	CTA1		CTA1		CTA3		CTA1		CTA3	
Ejemplo	CP1		CP2		CP3		IP1		IP2	
Distribución de flujo	C2=	Comon.	C2=	Comon.	C2=	Comon.	C2=	Comon.	C2=	Comon.
r1		1		1		1		1		1
Conversión	30 %	30,0 %	30 %	30,0 %	30 %	30,0 %	30 %	30,0 %	30 %	30,0 %
Purga	2 %	2,0 %	2 %	2,0 %	2 %	2,0 %	2 %	2,0 %	2 %	2,0 %
Alimentación de flujo de reposición	32 %	32,0 %	32 %	32,0 %	32 %	32,0 %	32 %	32,0 %	32 %	32,0 %
Reciclaje total + purga	70 %	70,0 %	100 %	70,0 %	100 %	70,0 %	100 %	70,0 %	100 %	70,0 %
Reciclaje total	68 %	68,0 %	68 %	68,0 %	68 %	68,0 %	68 %	68,0 %	68 %	68,0 %
Componente de arrastre en polímero	22 %		22 %		22 %		22 %		22 %	
Componente no convertido a LPR	6,6 %	6,6 %	6,6 %	6,6 %	6,6 %	6,6 %	6,6 %	6,6 %	6,6 %	6,6 %
condensación en LPR		0,0 %		0,0 %		0,0 %		0,0 %		0,0 %

Proceso		Distribución de alimentación a base de etileno: 33/33/33/0*, n.º de émbolos: 12									
5	Componente no convertido a HPR	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %
	Corriente 1	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	61,4 %	38,6 %	6,6 %
	Corriente 2	38,6 %	6,6 %	38,6 %	6,6 %	38,6 %	6,6 %	38,6 %	6,6 %	61,4 %	61,4 %
10	Corriente 3	16,7 %		16,7 %		16,7 %		28,1 %	28,1 %	5,3 %	0,9 %
	Corriente 4	16,7 %		16,7 %		16,7 %		5,3 %	0,9 %	28,1 %	28,1 %
	Corriente 5	33,3 %	33,3 %	33,3 %	55 %	33,3 %	23 %	33,3 %	65,3 %	33,3 %	5,7 %
15	Corriente 6	33,3 %	33,3 %	33,3 %	23 %	33,3 %	23 %	33,3 %	29,0 %	33,3 %	29,0 %
	Corriente 7	33,3 %	33,3 %	33,3 %	23 %	33,3 %	55 %	33,3 %	5,7 %	33,3 %	65,3 %
	Corriente 11	33,3 %	33,3 %	33,3 %	54,7 %	33,3 %	22,7 %	33,3 %	65,3 %	33,3 %	5,7 %
20	Corriente 12	33,3 %	33,3 %	33,3 %	22,7 %	33,3 %	22,7 %	33,3 %	29,0 %	33,3 %	29,0 %
	Corriente 13	33,3 %	33,3 %	33,3 %	22,7 %	33,3 %	54,7 %	33,3 %	5,7 %	33,3 %	65,3 %
	Distribución de componentes FRX1	0,32	1,00	0,32	1,64	0,32	0,68	0,00	1,96	0,83	0,17
25	Distribución de componentes FRX1	0,32	1,00	0,32	0,68	0,32	0,68	0,13	0,869	0,13	0,869
	Distribución de componentes FRX1	0,32	1,00	0,32	0,68	0,32	1,64	0,83	0,17	0	1,96

Tabla: 8

								Conc. molar de comonomero en alimentación i-ésima			
Ejemplo	Comonomero	Temperaturas de pico	Índice de fusión 12	CTA	Presión de entrada	HPR	Línea reposición monómero	Alimentación 1	Alimentación 2	Alimentación 3	Alimentación prom.*
	tipo				MPa (bar)			% en mol	% en mol	% en mol	% en mol
CP1	Acetato de vinilo	240/240/270/270	4	Propileno	280 (2800)	uniforme	uniforme	4,7	4,7	4,7	4,70
CP2	Acetato de vinilo	240/240/269/269	4	Propileno	280 (2800)	uniforme	frontal	15	3	2,9	6,97
CP3	Acetato de vinilo	240/240/270/270	4	Propileno	280 (2800)	uniforme	lateral	3,4	3,4	8,57	5,12
IP1	Acetato de vinilo	240/240/269/269	4	Propileno	280 (2800)	frontal	frontal	8,4	3,7	0,75	4,28
IP2	Acetato de vinilo	240/240/270/270	4	Propileno	280 (2800)	lateral	lateral	0,09	4,7	10,7	5,16
CP4	Éter n-butilvinílico	240/240/273/273	4	PA	280 (2800)	uniforme	uniforme	0,95	0,95	0,95	0,95
CP5	Éter n-butilvinílico	240/240/273/273	4	PA	280 (2800)	uniforme	frontal	1,23	0,75	0,75	0,91
CP6	Éter n-butilvinílico	240/240/273/273	4	PA	280 (2800)	uniforme	lateral	0,82	0,82	1,34	0,99
IP3	Éter n-butilvinílico	240/240/273/273	4	PA	280 (2800)	frontal	frontal	1,5	0,89	0,1	0,83
IP4	Éter n-butilvinílico	240/240/273/273	4	PA	280 (2800)	lateral	lateral	0,1	1,2	2,02	1,11
CP7	VTMOS*	240/240/287/287	2	Propileno	280 (2800)	uniforme	uniforme	0,37	0,37	0,37	0,37
IP5	VTMOS*	240/240/287/287	2	Propileno	280 (2800)	frontal	frontal	0,69	0,275	0	0,32

Ejemplo	Comonomero	Temperaturas de pico	Índice de fusión 12	CTA	Presión de entrada	HPR	Línea reposición monómero	Conc. molar de comonomero en alimentación i-ésima			
								Alimentación 1	Alimentación 2	Alimentación 3	Alimentación prom.*
	tipo				MPa (bar)			% en mol	% en mol	% en mol	% en mol
IP6	VTMOS*	240/240/287/287	2	Propileno	280 (2800)	lateral	lateral	0	0,375	0,96	0,45
CP8	Alcohol alílico	240/240/267/267	2	PA	280 (2800)	uniforme	uniforme	3,73	3,73	3,73	3,73
CP9	Alcohol alílico	240/240/267/267	2	PA	280 (2800)	uniforme	frontal	7,53	1,39	1,39	3,44
CP10	Alcohol alílico	240/240/267/267	2	PA	280 (2800)	uniforme	lateral	1,73	1,73	9,4	4,29
IP7	Alcohol alílico	240/240/268/268	2	PA	280 (2800)	frontal	frontal	7,96	1,86	0,17	3,33
IP8	Alcohol alílico	240/240/268/268	2	PA	280 (2800)	lateral	lateral	0,23	2,5	10,64	4,46
CP11	VTMS**	240/240/285/285	2	PA	280 (2800)	uniforme	uniforme	0,465	0,465	0,465	0,47
CP12	VTMS**	240/240/285/285	2	PA	280 (2800)	uniforme	frontal	0,755	0,27	0,27	0,43
CP13	VTMS**	240/240/285/285	2	PA	280 (2800)	uniforme	lateral	0,32	0,32	0,89	0,51
IP9	VTMS**	240/240/285/285	2	PA	280 (2800)	frontal	frontal	0,835	0,33	0,07	0,41
IP10	VTMS**	240/240/285/285	2	PA	280 (2800)	lateral	lateral	0,09	0,44	1,11	0,55

La conversión del polímero es de 30 % en peso para los ejemplos (comparativos y de la invención). *Prom. La alimentación es la concentración (% molar) de comonomero en la suma de las alimentaciones a base de etileno, basada en los moles totales de los componentes en la suma de las alimentaciones a base de etileno. Téngase en cuenta que, para cada % molar de comonomero en una alimentación a base de etileno (por ejemplo, Alimentación 1), la concentración (% molar) de comonomero en esta alimentación se basa en los moles totales de componentes en esta alimentación.

Tabla 9

Ej.	Contenido de comonomeros en el polímero	Conversión de comonomeros	Relación conc. com (Alimentación1 - Promedio) /Promedio	Conc. molar de comonomero en polímero				Relación de conc. de comonomero	
				Polímero de partida	Polímero de temperatura de último pico	Polímero primer 50 %	Polímero último 50 %	Relación polímero primer 50 % vs. último 50 %	Relación polímero de temperatura de último pico /polímero entero
	% en peso	%		% en peso	% en peso	% en peso	% en peso		
CP1	15	31,2	0	14,5	15,1	15	15	1,00	1,00
CP2	15	32,6	1,15	22,5	13,4	17,3	12,7	1,36	0,89
CP3	15	28,9	-0,34	10,7	17,1	13,9	16,1	0,86	1,14
IP1	15	34,4	0,96	25,8	11,9	18,7	11,3	1,65	0,79
IP2	15	27	-0,98	2,9	18,9	12,3	17,7	0,69	1,26
CP4	1	8,86	0,00	0,87	1,13	0,95	1,05	0,90	1,13
CP5	1	9,24	0,35	1,12	1,07	0,99	1,01	0,98	1,07
CP6	1	8,45	-0,17	0,75	1,19	0,88	1,12	0,79	1,19
IP3	1	10,1	0,81	1,39	0,955	1,1	0,9	1,22	0,96
IP4	1	7,5	-0,91	0,11	1,36	0,72	1,28	0,56	1,36

				Conc. molar de comonomero en polímero				Relación de conc. de comonomero	
Ej.	Contenido de comonomeros en el polímero	Conversión de comonomeros	Relación conc. com (Alimentación1-Promedio) /Promedio	Polímero de partida	Polímero de temperatura de último pico	Polímero primer 50 %	Polímero último 50 %	Relación polímero primer 50 % vs. último 50 %	Relación polímero de temperatura de último pico /polímero entero
	% en peso	%		% en peso	% en peso	% en peso	% en peso		
CP7	2,4	30	0,00	2,47	2,29	2,4	2,4	1,00	1,00
IP5	2,4	35,3	1,15	4,25	1,82	2,88	1,92	1,50	0,76
IP6	2,4	25,4	-1,00	0	3,01	1,73	3,07	0,56	1,25
CP8	15	57,8	0,00	17,4	12,7	16,11	13,89	1,16	0,85
CP9	15	62,2	1,19	32,1	9,5	19,47	10,53	1,85	0,63
CP10	15	50,2	-0,60	8,5	14,9	11,95	18,05	0,66	0,99
IP7	15	64,4	1,39	33,7	8,5	20,5	9,5	2,16	0,57
IP8	15	48,2	-0,95	1,16	17,7	10,7	19,3	0,55	1,18
CP11	2	36,1	0,00	2,07	1,92	2,07	1,93	1,07	0,96
CP12	2	39	0,75	3,36	1,7	2,28	1,72	1,33	0,85
CP13	2	33	-0,37	1,4	2,21	1,74	2,26	0,77	1,11
IP9	2	41	1,03	3,72	1,55	2,42	1,58	1,53	0,78
IP10	2	30,9	-0,84	0,33	2,44	1,52	2,48	0,61	1,22

Nota: La concentración de comonomero en el último pico frente a la relación de polímero completo se puede medir analizando el contenido de comonomero en el extracto de n-hexano frente al polímero completo

Tabla 10

Ej.	Q	Q límite superior reivindicación 1	Q límite inferior reivindicación 1	Q > Ec. 2	Q < Ec. 3	relación y	y C1.10 límite superior	y C1.10 límite inferior	y > Cl. 11 a	y < Cl. 11 b	Relación w calculada primero vs último 50 %	relación w límite superior Cl. 13	relación w límite inferior Cl. 13	ratio w límite inferior C1.14 a	relación w límite inferior Cl. 14 b
CP1	0,00	2,15	-2,16	1,15	-1,14	1	1,27	0,72	1,10	0,85	1,00	1,82	0,57	1,53	0,70
CP2	1,73	2,15	-2,16	1,15	-1,14	0,89	1,27	0,72	1,10	0,85	1,36	1,82	0,57	1,53	0,70
CP3	-1,01	2,15	-2,16	1,15	-1,14	1,14	1,27	0,72	1,10	0,85	0,86	1,82	0,57	1,53	0,70
IP1	1,79	2,15	-2,16	1,15	-1,14	0,79	1,27	0,72	1,10	0,85	1,65	1,82	0,57	1,53	0,70
IP2	-2,05	2,15	-2,16	1,15	-1,14	1,26	1,27	0,72	1,10	0,85	0,69	1,82	0,57	1,53	0,70
CP4	0,00	1,80	-1,84	0,44	-0,43	1,13	1,38	0,94	1,21	1,10	0,90	1,31	0,56	1,04	0,76
CP5	0,53	1,80	-1,84	0,44	-0,43	1,07	1,38	0,94	1,21	1,10	0,98	1,31	0,56	1,04	0,76
CP6	-0,52	1,80	-1,84	0,44	-0,43	1,19	1,38	0,94	1,21	1,10	0,79	1,31	0,56	1,04	0,76
IP3	1,69	1,80	-1,84	0,44	-0,43	0,96	1,38	0,94	1,21	1,10	1,22	1,31	0,56	1,04	0,76
IP4	-1,73	1,80	-1,84	0,44	-0,43	1,36	1,38	0,94	1,21	1,10	0,56	1,31	0,56	1,04	0,76
CP7	0,00	2,15	-2,16	1,15	-1,14	1	1,27	0,72	1,10	0,85	1,00	1,82	0,57	1,53	0,70
IP5	2,15	2,15	-2,16	1,15	-1,14	0,76	1,27	0,72	1,10	0,85	1,50	1,82	0,57	1,53	0,70
IP6	-2,13	2,15	-2,16	1,15	-1,14	1,25	1,27	0,72	1,10	0,85	0,56	1,82	0,57	1,53	0,70

Ej.	Q	Q límite superior reivindicación 1	Q límite inferior reivindicación 1	Q > Ec. 2	Q < Ec. 3	relación y	y C1.10 límite superior	y C1.10 límite inferior	y > Cl. 11 a	y < Cl. 11 b	Relación w calculada primero vs último 50 %	relación w límite superior Cl. 13	relación w límite inferior Cl. 13	ratio w límite inferior C1.14 a	relación w límite inferior Cl. 14 b
CP8	0,00	2,38	-2,37	1,62	-1,61	0,85	1,20	0,57	1,03	0,69	1,16	2,16	0,57	1,85	0,66
CP9	1,79	2,38	-2,37	1,62	-1,61	0,63	1,20	0,57	1,03	0,69	1,85	2,16	0,57	1,85	0,66
CP10	-1,79	2,38	-2,37	1,62	-1,61	0,99	1,20	0,57	1,03	0,69	0,66	2,16	0,57	1,85	0,66
IP7	2,34	2,38	-2,37	1,62	-1,61	0,57	1,20	0,57	1,03	0,69	2,16	2,16	0,57	1,85	0,66
IP8	-2,34	2,38	-2,37	1,62	-1,61	1,18	1,20	0,57	1,03	0,69	0,55	2,16	0,57	1,85	0,66
CP11	0,00	2,21	-2,21	1,26	-1,25	0,96	1,25	0,68	1,08	0,81	1,07	1,90	0,57	1,61	0,69
CP12	1,12	2,21	-2,21	1,26	-1,25	0,85	1,25	0,68	1,08	0,81	1,33	1,90	0,57	1,61	0,69
CP13	-1,12	2,21	-2,21	1,26	-1,25	1,11	1,25	0,68	1,08	0,81	0,77	1,90	0,57	1,61	0,69
IP9	1,86	2,21	-2,21	1,26	-1,25	0,78	1,25	0,68	1,08	0,81	1,53	1,90	0,57	1,61	0,69
IP10	-1,87	2,21	-2,21	1,26	-1,25	1,22	1,25	0,68	1,08	0,81	0,61	1,90	0,57	1,61	0,69
Q < 0,51 ln(r1) - 1,32 (Ec. 2); Q > -0,51 ln(r1) + 1,32 (Ec. 3) Cl. 10: 0,16ln(r1) + 0,72 < y < 0,079ln(r1) + 1,27. Cl. 11a: y > 0,079ln(r1) + 1,14; Cl. 11b: y < 0,18ln(r1) + 0,79. Cl. 13: -0,0052ln(r1) + 0,55 < w < -0,37ln(r1) + 1,82. Cl. 14a: w > -0,35ln(r1) + 1,53; Cl. 14b: w < 0,043ln(r1) + 0,70															

Tabla 11: Propiedades del producto de copolímeros comerciales de acetatos de etilen-vinilo

	Contenido de VA	MI	Densidad	Punto de fusión DSC	Punto de reblandecimiento Vicat
		ASTM D1238		ASTM D3418	ASTM D1525
Grado	% en peso	g/10 min	g/cc	°C	°C
ESCORENE ULTRA FL 00209*	9,4	2,1	0,931		78
ESCORENE ULTRA FL 00212*	12	2,5	0,934		71
ESCORENE ULTRA FL 00714*	14	7,5	0,934		60
ESCORENE ULTRA FL 00623*	23	5,5	0,947		51
ESCORENE ULTRA FL 00328*	27	3	0,951		44
ESCORENE ULTRA AD 0433EH2	33	390	0,956		
ELVAX 760	9,3	2	0,93	100	82
ELVAX 660	12	2,5	0,933	96	74
ELVAX 560	15	2,5	0,935	92	71
ELVAX 460	18	2,5	0,941	88	64
ELVAX 450	18	8	0,941	86	61
ELVAX 440	18	30	0,927	84	53
ELVAX 420	18	150	0,937	73	53

ES 2 984 568 T3

	Contenido de VA	MI	Densidad	Punto de fusión DSC	Punto de reblandecimiento Vicat
		ASTM D1238		ASTM D3418	ASTM D1525
Grado	% en peso	g/10 min	g/cc	°C	°C
ELVAX 410	18	500	0,934	73	53
ELVAX 360	25	2	0,948	78	53
ELVAX 265	28	3	0,951	73	49
ELVAX 40L-03	40	3	0,967	58	26
HANWHA LDPE 5316	0	0,8	0,922	110	92
HANWHA EVA 2020	3,5	0,5	0,924	104	90
HANWHA EVA 2030	6,5	0,8	0,927	101	83
HANWHA EVA 2040	9,5	0,8	0,929	98	77
HANWHA EVA 2050	12	0,8	0,931	96	72
*Los puntos de fusión máximos de las resinas ESCORENE ULTRA son los siguientes: FL 00209: 99C; cada uno según lo dispuesto en la hoja de datos de producto del Proveedor (ExxonMobil).					

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización a alta presión para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo el proceso al menos la siguiente etapa:

polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos un comonómero, usando un sistema de reactor que comprende una configuración de reactor, y lo siguiente:

(A) al menos dos zonas de reacción, una primera zona de reacción (zona de reacción 1) y una i-ésima zona de reacción (zona de reacción i donde $i \geq 2$),

(B) al menos dos corrientes de alimentación a base de etileno, comprendiendo cada corriente de alimentación un porcentaje del etileno de reposición total alimentado al proceso de polimerización, y donde una primera corriente de alimentación a base de etileno se envía a la zona de reacción 1 y una segunda corriente de alimentación a base de etileno se envía a la zona de reacción i;

(C) un sistema de control para controlar el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación a base de etileno enviada a la zona de reacción 1, y el porcentaje del etileno de reposición total en la corriente de alimentación a base de etileno enviada a la zona de reacción i, y

donde (Q) es el porcentaje molar de al menos un comonómero alimentado a la primera zona de reacción menos el porcentaje molar del comonómero alimentado a la i-ésima zona de reacción dividido por el porcentaje molar promedio del comonómero en todas las alimentaciones a base de etileno a la configuración del reactor y satisface lo siguiente:

Ecuación 1:

$$0,23\ln(r_1) - 2,16 \leq Q \leq -0,25\ln(r_1) + 2,15 \text{ (Ecuación 1);}$$

y

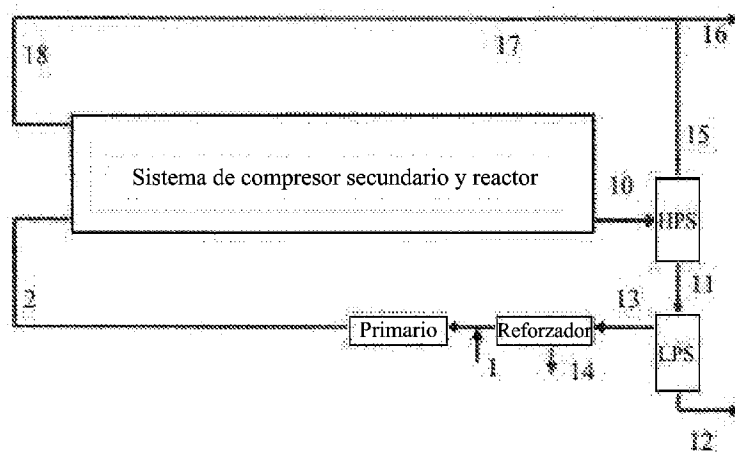
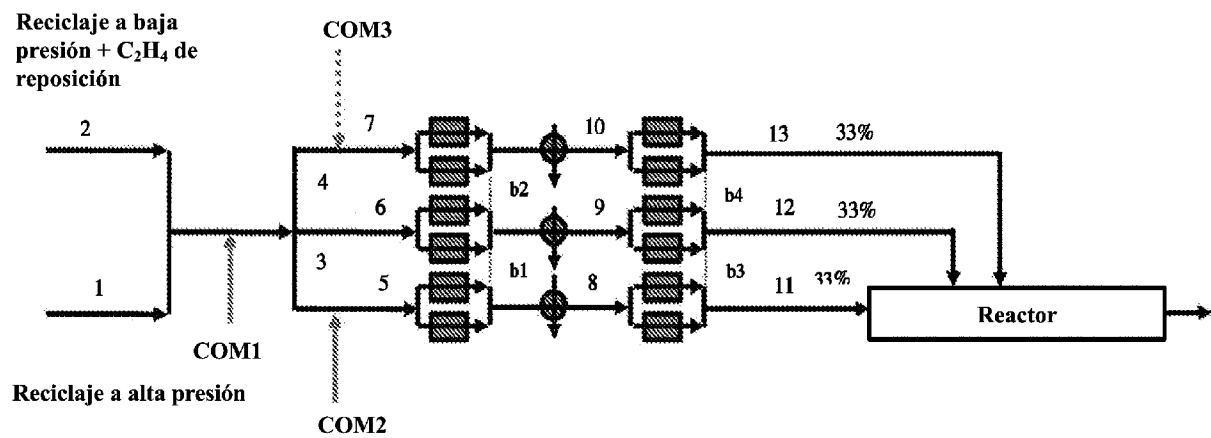
una de la Ecuación 2 o Ecuación 3:

$$Q < 0,51\ln(r_1) - 1,32 \text{ (Ecuación 2),}$$

o $Q > -0,51\ln(r_1) + 1,32$ (Ecuación 3);

y donde el comonómero tiene una relación de reactividad (r_1) como se indica a continuación: $0,3 \leq r_1 \leq 5,0$, y un punto de ebullición (1 atm) ≤ 150 °C.

2. El proceso de la reivindicación 1, donde el al menos un comonómero se selecciona de los siguientes: a) un comonómero que comprende al menos un heteroátomo, b) un polieno o c) una alfa-olefina C8 o superior.
3. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sistema de control comprende un sistema de control de válvula que controla la relación de flujo de una o más corrientes de alimentación a base de etileno.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la configuración de reactor comprende un reactor tubular, un reactor de autoclave o tanto un reactor tubular como un reactor de autoclave.

**FIGURA 1****FIGURA 2**

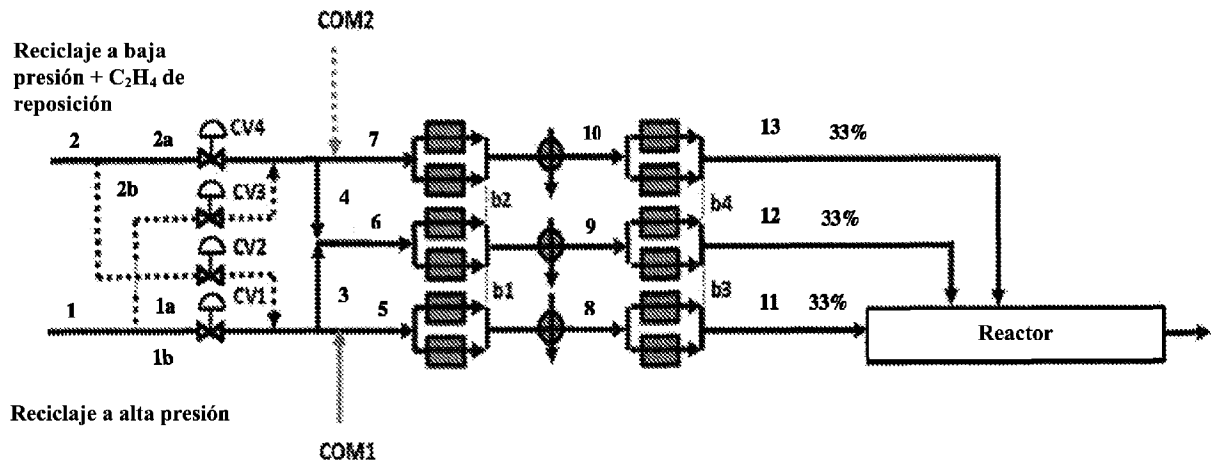


FIGURA 3

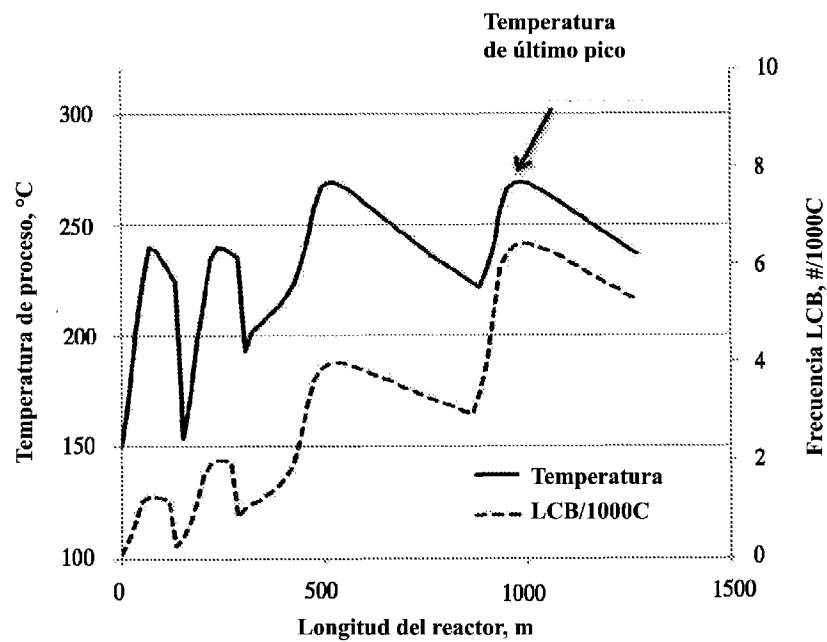


FIGURA 4

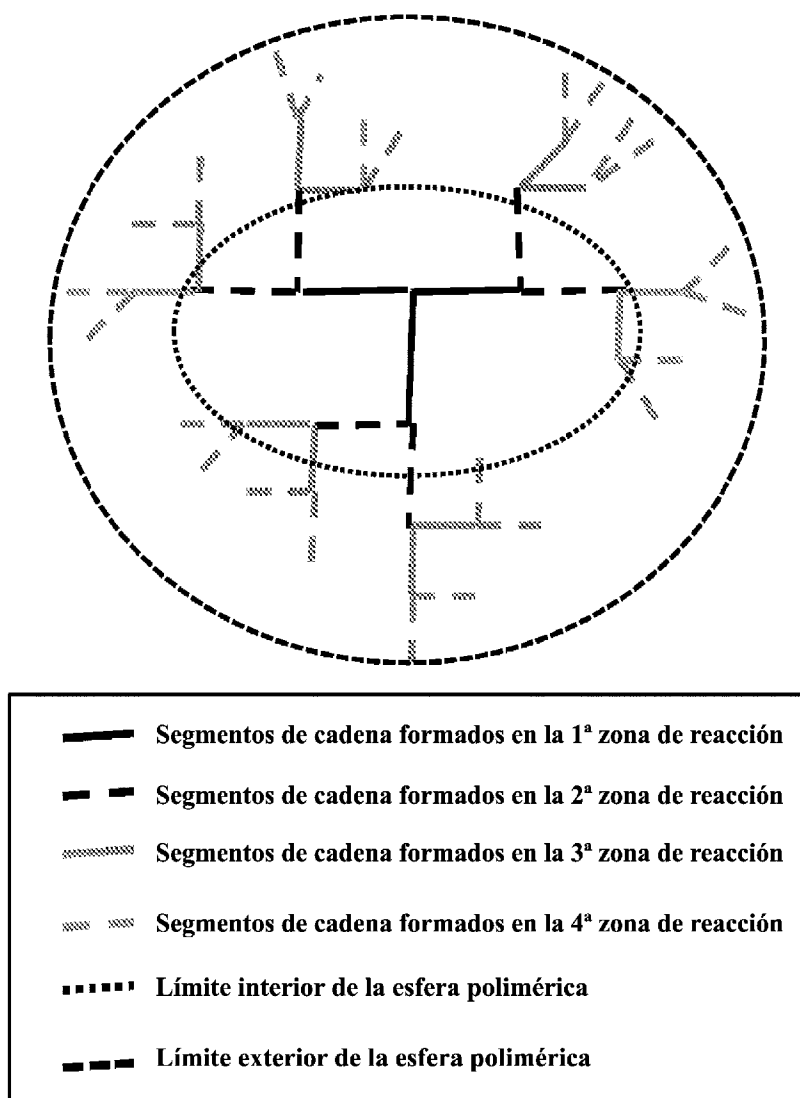


FIGURA 5

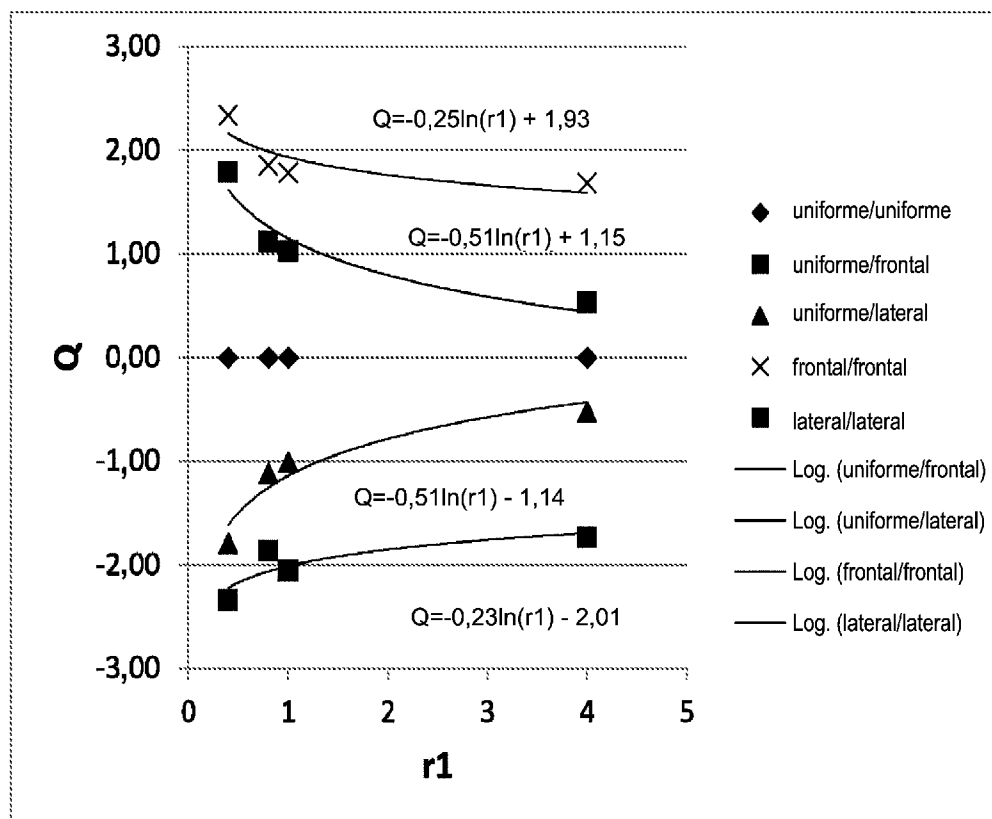


FIGURA 6

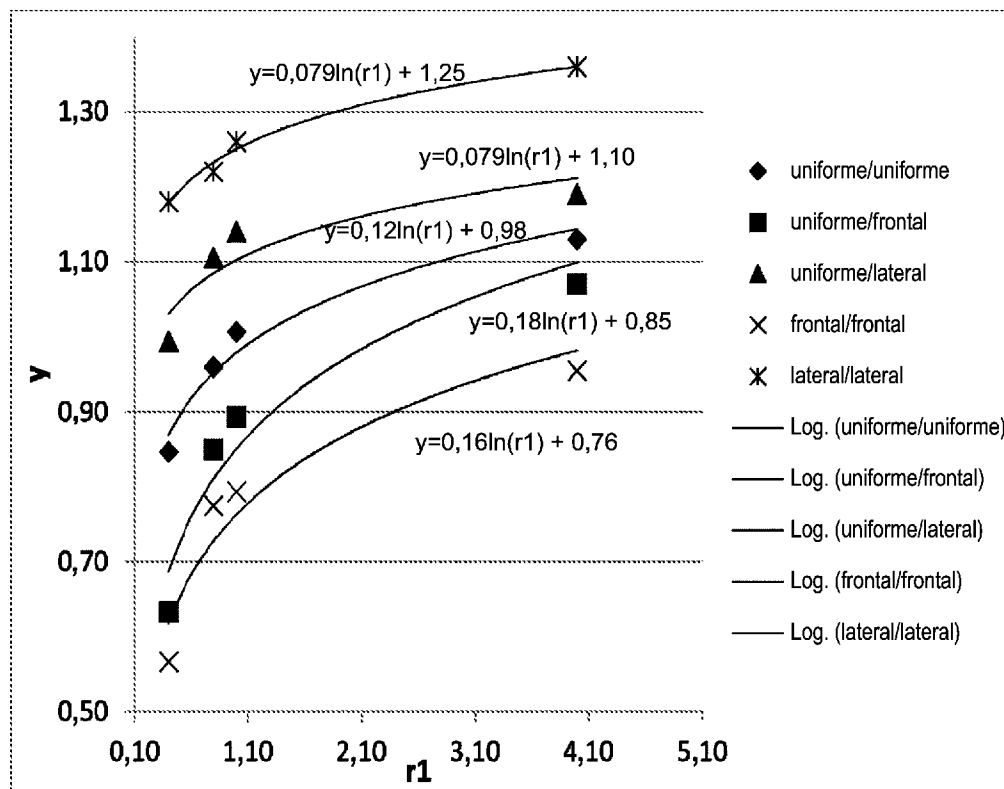


FIGURA 7

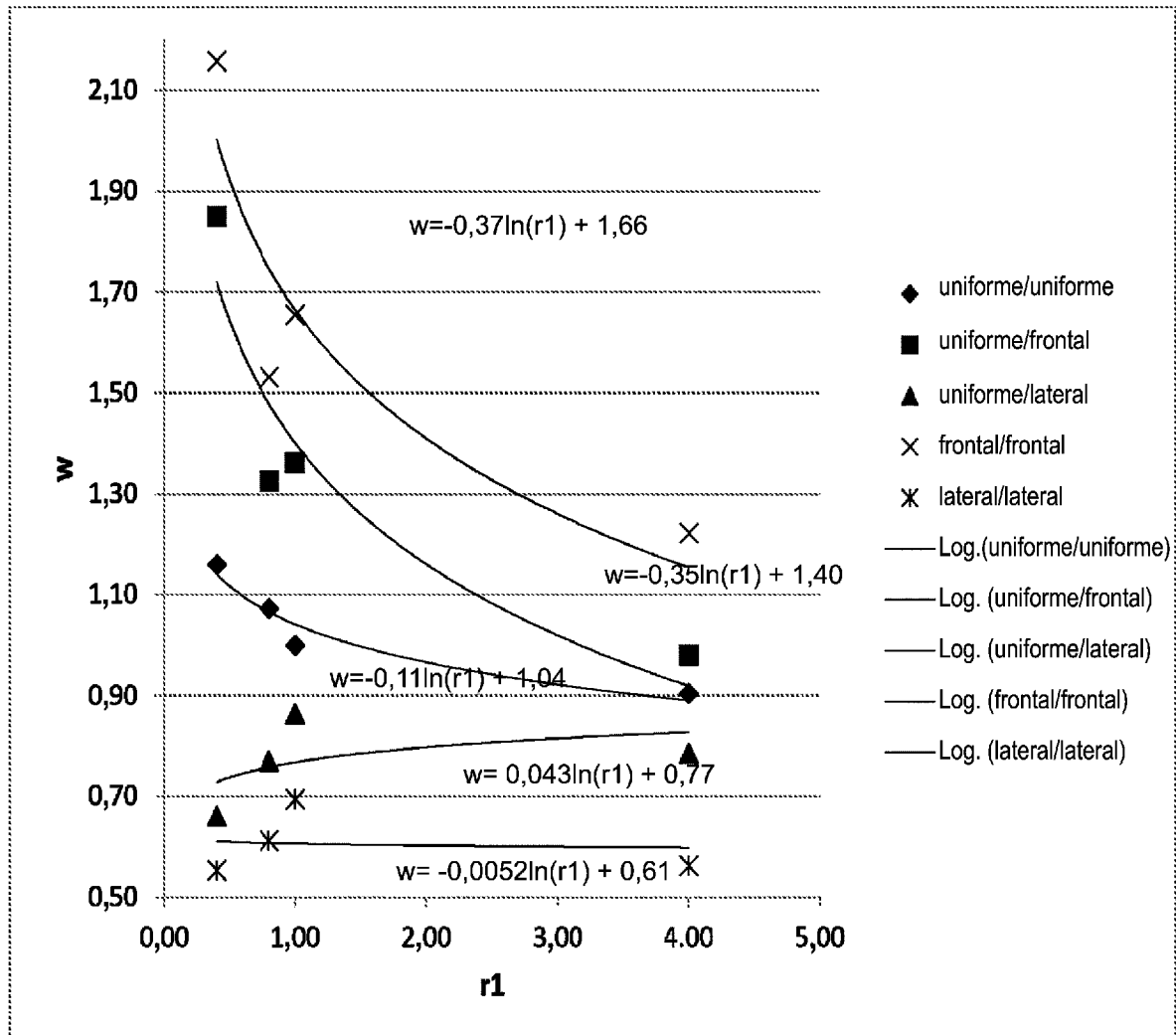


FIGURA 8