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

(11) BR 112017027866-9 B1

(22) Data do Depósito: 23/06/2016

(45) Data de Concessão: 24/05/2022

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUZIR UM HOMOPOLÍMERO DE ETILENO, FORMADO DE UM RADICAL LIVRE

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

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

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

(72) Inventor(es): STEFAN HINRICHS; CORNELIS F. J. DEN DOELDER; NHI T. Y. DANG; OTTO J. BERBEE.

(86) Pedido PCT: PCT US2016038900 de 23/06/2016

(87) Publicação PCT: WO 2016/210055 de 29/12/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/12/2017

(57) Resumo: POLÍMEROS BASEADOS EM ETILENO COM EXTRAÍVEIS DE BAIXO HEXANO. A invenção fornece um homopolímero de etileno formado de um processo de polimerização de pressão alta, de radical livre em um sistema de reator tubular, o homopolímero compreendendo as seguintes propriedades: (A) uma densidade de 0,9190 a 0,9250 g/cm3; (B) um nível de extraível de hexano que é menor que, ou igual a 2,6% em peso com base no peso total do polímero; (C) um G' (a G'' = 500 Pa, 170 graus celsius) que atende a seguinte equação: G' (maior igual) D (mais) E[log (12)], onde D (igual) 150 Pa e E (igual) -60 Pa/[log(g/min)]; e (D) um índice de fusão (12) de 1,0 a 20 g/min.

"PROCESSO PARA PRODUZIR UM HOMOPOLÍMERO DE ETILENO, FORMADO DE UM RADICAL LIVRE"

ANTECEDENTES

[0001] Resinas para revestimento por extrusão em papel, placa, alumínio, etc., são projetadas com distribuição de peso molecular ampla e extraíveis com baixo teor. Em aplicações de revestimento por extrusão, o polímero é processado em condições de temperatura alta, tipicamente acima de 280ºC e abaixo de 350ºC. Resinas com distribuição de peso molecular ampla (MWD) com uma fração com peso molecular muito alto são usadas para boa processabilidade durante revestimento (equilíbrio de redução e estreitamento). Extraíveis com baixo teor são necessários para reduzir sabor e odor indesejáveis, e reduzir formação de fumaça durante o processamento da resina, especialmente durante as temperaturas altas de revestimento. Tipicamente, resinas LDPE (polietileno de densidade baixa) com MWD ampla são feitas usando reatores de autoclave ou uma combinação de reatores de tubo e autoclave. Resinas de MWD ampla podem ser feitas por promover ramificação de cadeia longa, e através da distribuição de tempo de residência inerente pela qual as moléculas serão submetidas a percursos de crescimento mais curto (peso molecular baixo) ou mais longo (peso molecular alto). Resinas de autoclave com MWD ampla para revestimentos por extrusão de LDPE são focadas em dois regimes de densidade de produto, a saber, de 0,915 a 0,919 g/cm^3 e de 0,919 a 0,924 g/cm^3. A presente invenção descreve produtos de reator tubular com MWD ampla aperfeiçoados projetados para o regime de densidade mais alta de 0,919 a 0,924 g/cm^3. Os sistemas de reator tubular e autoclave diferem em distribuição de tempo de residência, que é mais uniforme para reatores tubulares e dispersos para zonas de reator de autoclave.

[0002] O tempo de residência uniforme leva a MWD mais estreita, e MWD muito ampla pode somente ser obtida em reatores tubulares por aplicar condições de polimerização extremamente diferenciadas, por exemplo, como descrito em WO 2013/078018, e/ou aplicação de um agente de reticulação/ramificação, por exemplo, como descrito em US7820776. O uso de condições de processo extremas e/ou agentes de reticulação/ramificação caros pode levar a polietileno de baixa densidade tubular com alta resistência a fusão, adequado para aplicações de revestimento por extrusão; entretanto com

extraíveis elevados. Géis indesejáveis no polímero podem resultar do uso de agentes de reticulação ou ramificação. Devido à diferença em capacidade de resfriamento, o nível de conversão varia, tipicamente de menos de 20% (autoclave) para mais de 30% (tubular). Essa grande diferença em nível de conversão tem um impacto maior sobre custos de operação e investimento, bem como em produção de polímero e consumo de energia (para comprimir etileno) por unidade de polímero. A publicação US no. 2008/0242809 revela um processo para preparar um copolímero de etileno, onde a polimerização ocorre em um reator tubular, em uma temperatura de pico entre 290ºC e 350ºC. O comonômero é um (met)acrilato di- ou funcional mais alto. Outros polímeros e processos são revelados em EP 2 681 250 A1, WO 2007/110127; WO 2014/003837; WO2013/078018; WO2013/078224; WO2013/178241; WO2013/178242; WO2013/149698; WO2013/132011 e WO2013/083285. Há necessidade de homopolímeros de etileno feitos em densidade ≥ 0,919 g/cm^3 com MWD ampla, alto valor G' e em níveis de extraível reduzidos, em um reator tubular, em níveis altos de conversão de etileno. Além disso, tais homopolímeros de etileno devem ser eficazes em custo para fabricação, não exigindo custos adicionais associados a agentes de ramificação ou modificação. Essas necessidades foram atendidas pela seguinte invenção.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0003] A invenção fornece um homopolímero de etileno formado de um processo de polimerização de pressão alta, radical livre em um sistema reator tubular, o homopolímero compreendendo as seguintes propriedades:

(A) Uma densidade de 0,9190 a 0,9250 g/cm^3;

(B) Um nível de extraível de hexano que é menor que, ou igual a 2,6% em peso com base no peso total do polímero;

(C) Um G' (a G'' = 500 Pa, 170ºC) que atende a seguinte equação:

G' ≥ D + E[log (I2)], onde D = 150 Pa e E = −60 Pa/[log(dg/min)]; e

(D) Um índice de fusão (12) de 1,0 a 20 g/min.

Breve descrição dos desenhos

[0004] A figura 1 é um fluxograma para Exs. Inv. 1 a 5. A figura 2 é um fluxograma para Exs. Inv. 6 a 13 e Ex. Comp. 13. A figura 3 é um fluxograma para Exs. Comp. 6, 10 e 11.

A figura 4 é um fluxograma para Exs. Comp. 7 e 12. A figura 5 é um fluxograma para Exs. Comp. 3 a 5, 8 e 9.

Descrição detalhada

[0005] Homopolímeros de etileno foram descobertos que têm densidades ≥ 0,9190 g/cm^3 com MWD ampla, valor G' alto e em níveis extraível reduzidos em um reator tubular em níveis de conversão de etileno altos, e que são de fabricação eficaz em custo, não exigindo custos adicionais associados a agentes de ramificação ou modificação. Esses homopolímeros de etileno inventivos são descritos acima. Um homopolímero inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades descritas aqui.

[0006] Em uma modalidade, o homopolímero baseado em etileno tem um índice de fusão (I_2) de 1,0 a 18 g/min, ou de 1,5 a 15 g/min, ou de 2 a 12 g/min. Em uma modalidade, o polímero baseado em etileno tem uma densidade ≥ 0,9190 gramas por centímetro cúbico (g/cc ou g/cm^3). Em uma modalidade o polímero baseado em etileno tem uma densidade ≤ 0,9245, ou ≤ 0,9240, ou ≤ 0,9235, ou ≤ 0,9230 g/ cm^3. Em uma modalidade o polímero baseado em etileno tem uma densidade de 0,9190 a 0,9240 g/ cm^3, ou de 0,9195 a 0,9235, ou de 0,9200 a 0.9230, g/ cm^3.

[0007] Em uma modalidade, o homopolímero de etileno tem um nível extraível de hexano que é maior que o mais baixo de um dos seguintes:

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

(2) 2,0% em peso com base no peso total do polímero.

[0008] Em uma modalidade, o homopolímero de etileno tem um teor de vinil menor que, ou igual a 0,15 grupos de vinil por 1000 carbonos totais.

[0009] A invenção também fornece uma composição compreendendo um homopolímero de etileno inventivo como descrito aqui. Em uma modalidade, a composição compreende ainda outro polímero baseado em etileno que difere do polímero baseado em etileno inventivo em uma ou mais propriedades, por exemplo, densidade, índice de fusão (I_2), peso molecular médio ponderal (Mw(conv)), peso molecular médio numérico (Mn(conv)) e/ou Mw(conv)/Mn(conv).

[00010] Uma composição inventiva pode compreender um ou mais aditivos, como estabilizadores (por exemplo, antioxidantes), plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, corantes, agentes de nucleação, cargas, agentes de deslizamento, retardadores de chamas, meios auxiliares de processamento, inibidores de fumaça, agentes para controle de viscosidade e agentes antibloqueio. A composição de polímero pode, por exemplo, compreender menos de 10% em peso do peso combinado de um ou mais aditivos, com base no peso da composição.

[00011] A invenção também fornece um artigo compreendendo pelo menos um componente formado de uma composição inventiva. Em uma modalidade, o artigo é um filme ou um revestimento, por exemplo, um revestimento por extrusão. Em uma modalidade, o artigo é um filme. Em outra modalidade, o artigo é um revestimento. Em uma modalidade, o artigo é um revestimento para um cabo ou fio. Em uma modalidade, o artigo é uma folha revestida, e em uma modalidade adicional a folha é selecionada de um metal, um papel, ou outro substrato de polímero ou combinação dos mesmos. Em uma modalidade adicional, a folha revestida é usada em uma configuração de cabo ou fio. Em outra modalidade, a folha revestida é usada em uma aplicação de embalagem. Em outra modalidade, a folha revestida é usada em uma aplicação de embalagem de alimento, e adicionalmente a folha revestida é usada em uma aplicação de embalagem de alimento de cozimento. Um polímero baseado em etileno inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como descrito aqui. Uma composição inventiva pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como descrito aqui. Um artigo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como descrito aqui.

[00012] A invenção também fornece um processo para produzir o homopolímero de etileno de qualquer uma das reivindicações anteriores, o processo compreendendo polimerizar uma mistura de reação compreendendo etileno e pelo menos um radical livre, em uma configuração de reação, compreendendo uma primeira zona de reação tubular 1 e uma última zona de reação tubular i, na qual i é maior que ou igual a 3, (≥) 3, e em condições de polimerização de pressão alta (≥ 1000 bar (100 MPa)), e em que a “pressão interna da polimerização” é maior que, ou igual a [180 MPa + (10 MPa x # de zonas de

reação)]). ([1800 Bar + (100 Bar x # de zonas de reação)]). Em uma modalidade adicional, x ≥ 3, ou ≥ 4, ou ≥ 5 ou ≥ 6.

[00013] Em uma modalidade, a primeira zona de reação tubular 1 tem uma temperatura de pico de ≥ 320ºC, ou ≥ 330ºC, e a última zona de reação tubular i tem uma temperatura de pico de ≤290ºC, ou ≥300ºC ou ≥310ºC.

[00014] Em uma modalidade, a configuração de reator compreende pelo menos quatro zonas de reação (isto é, ≥ 4), e adicionalmente essas zonas podem ser localizadas em um reator tubular ou espalhadas sobre dois ou mais reatores tubulares. Tipicamente, cada reator tubular compreende múltiplas zonas de reação.

[00015] Em uma modalidade, a polimerização ocorre pelo menos um reator tubular. Em uma modalidade, a polimerização ocorre em um reator com múltiplas ou pelo menos duas zonas de reação. Em uma modalidade, a polimerização ocorre em uma configuração de reator compreendendo pelo menos quatro zonas de reação, zona de reação 1 e zona de reação i (i ≥ 3) e em que a zona de reação i está à jusante da zona de reação 1. Em uma modalidade, i é de 3-5, ou de 3-4. Em uma modalidade, i = 3. Em uma modalidade, o número total de zonas de reação = i. em uma modalidade adicional, i é de 3 a 20, adicionalmente de 3 a 10, e adicionalmente de 3 a 6. Em uma modalidade adicional, i é de 3 a 20, adicionalmente de 3 a 10 e adicionalmente de 3 a 6.

[00016] Tipicamente, um reator tubular é um tubo com camisa tendo uma ou mais zonas de reação é usado como reator. Comprimentos de reator adequados, porém, não limitadores podem ser de 100 a 3600 metros (m), ou de 1000 a 2800 m.

[00017] Frequentemente um sistema CTA é usado para controlar peso molecular. Um sistema CTA compreende um ou mais CTAs. CTAs compreendem tipicamente pelo menos um dos seguintes grupos: alcanos, aldeídos, cetonas, álcool, éter, ésteres, mercaptano ou fosfina, e adicionalmente um alcano, uma cetona, um aldeído, um álcool ou éter. CTAs incluem, porém não são limitados a isobutano, n-butano, metil etil cetona, acetato de etila, propionaldeído, ISOPAR-C, -E, e –H (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol e adicionalmente propionaldeído, butano e isobutano. O CTA preferivelmente não é propileno ou outro alceno. Em uma modalidade, a quantidade de CATA usada é de 0,01 a 10 por cento em peso com base no peso da mistura de reação total. Em uma modalidade, o

valor Cs geral dos sistemas CTA aplicados é ≤ 0,020 (por exemplo, propileno, acetona), ou ≤ 0,010 (isto é, cicloxano), ou ≤ 0,008 (por exemplo, isobutano, etanol) ou ≤ 0,006 (por exemplo, n-butano, acetato de etila) como medido por Mortimer e outros a 130ºC e 1360 atmosferas.

[00018] Em uma modalidade, um primeiro sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Z1 é alimentado para dentro da zona de reação tubular 1 e um segundo sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Zi é alimentado para dentro da zona de reação tubular i, e a razão Z1/Zi é ≥ 0,7, ou ≥ 0,8.

[00019] Em uma modalidade, um primeiro sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Z1, é alimentado para dentro da zona de reação tubular 1 e um segundo sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Zi, é alimentado para dentro da zona de reação tubular i, e a razão Z1/Zi é ≤ 1,3, ou ≤ 1,2.

[00020] Em uma modalidade, um primeiro sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Z1, é alimentado para dentro da zona de reação tubular 1 e um segundo sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Zi é alimentado para dentro da zona de reação tubular i, e a razão Z1/Zi é menor que, ou igual a (0,8-0,2*log (Cs)), em que Cs está na faixa de 0,0001 e 10, ou de 0,0010 a 8,0, ou de 0,0050 a 6,0, ou de 0,010 a 1,00, ou de 0,010 a 0,500.

[00021] Em uma modalidade, a razão Z1/Zi (em que $i \geq 3$ e i é a última zona de reação) é ≤ 1,3, ou ≤ 1,2, ou ≤ 1,1. Em uma modalidade a razão Z1/Zi, em que $i \geq 3$ e i é a última zona de reação é ≥ 0,1, ou ≥ 0,2, ou menor que ou igual a 0,3. Em uma modalidade Z1/Zi é ≤ (0,8-0,2*log (Cs)), em que Cs está na faixa de 0,0001 e 10. Em uma modalidade Z1/Zi é ≤ (0,75-0,2*log (Cs)), em que Cs está na faixa de 0,0001 e 10. Em uma modalidade Z1/Zi é ≤ (0,7-0,2*log (Cs)), em que Cs está na faixa de 0,0001 e 10. Em uma modalidade, o processo inclui um loop de reciclagem de alta pressão e baixa pressão para melhorar a eficiência de etileno, uma vez que etileno é somente parcialmente convertido ou consumido por passagem de reator. Tipicamente, o nível de conversão por passagem de reator é de 20% a 40%. Em uma modalidade, a polimerização pode ocorrer em um reator tubular como descrito em WO2013/059042, que revela um reator de multizonas e locais alternados de alimentar etileno para controlar a razão de etileno para CTA e, portanto,

propriedades de polímero. Etileno pode ser simultaneamente adicionado em múltiplos locais para obter a razão desejada de etileno para CTA. Em um modo similar, a adição de pontos de adição de CTA pode ser cuidadosamente selecionada para controlar propriedades de polímero como descrito em WO2013/078018. CTA pode ser simultaneamente adicionado em múltiplos locais para obter a razão desejada de CTA para etileno. Em uma modalidade, agente de transferência de cadeia é adicionado a primeira ou segunda ou primeira e segunda zonas de reação.

[00022] Em uma modalidade, o etileno alimentado para a primeira zona de reação é pelo menos 10% em peso do total de etileno alimentado para a polimerização. Em uma modalidade, o etileno alimentado para a primeira zona de reação é de 10 a 100, ou de 20 a 80, ou de 25 a 75, ou de 30 a 70, ou de 40 a 60 % em peso do total de etileno alimentado para a polimerização.

[00023] Um iniciador de radical livre, como usado aqui, se refere a um radical livre gerado por meio químico e/ou radiação. Iniciados de radical livre exemplificadores incluem peroxides orgânicos, incluindo peróxidos cíclicos, peróxidos de diacila, peróxidos de dialquila, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres e peroxicetais. Iniciadores preferidos são pivalato de t-butil peroxi, peroxide de di-t-butila, acetato de peroxi t-butila e t-butil peroxi-2-hexanoato, ou misturas dos mesmos. Em uma modalidade esses iniciadores de peróxido orgânico são usados em uma quantidade de 0,001 a 0,2% em peso com base no peso de monômeros polimerizáreis. Em uma modalidade, um iniciador é adicionado a pelo menos uma zona de reação, e o iniciador tem uma temperatura de meia vida, em um segundo, > 255°C, ou > 260°C. Em uma modalidade adicional, tais iniciadores são usados em uma temperatura de polimerização de pico de 320°C a 350°C. Em uma modalidade, o iniciador compreende pelo menos um grupo de peroxide incorporado em uma estrutura de anel, como TRIGONOX^{TM} 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaano) e TRIGONOX^{TM} 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponíveis junto a Akzo Nobel, e HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) da United Initiators. Vide também WO 02/14379 e WO 01/68723.

[00024] Em uma modalidade, para o processo de polimerização descrito aqui, a

temperatura de pico para cada zona de reação é de 150°C a 360°C, ou de 170°C a 350°C, ou de 200°C a 340°C. Em uma modalidade, a temp. de pico na primeira zona de reação é > a temp. de pico em cada zona de reação subsequente ou consecutiva. Em uma modalidade, a temp. de pico na primeira zona de reação é ≥ 300°C, ou ≥ 310°C, ou ≥ 320°C. Em uma modalidade, a temp. de pico na primeira zona de reação é pelo menos 10°C, ou 20°C, ou 30°C maior que a temp. de pico de cada zona de reação consecutiva. Em uma modalidade, a temp. da última zona de reação é ≥ 320°C, ou ≥ 330°C, ou ≥ 340°C. Em uma modalidade, a temp. da última zona de reação é ≤ 290°C, ou ≤ 280°C, ou ≤ 270°C. Em uma modalidade, a diferença de temp. de polimerização entre a primeira e última zona de reação é ≥ 30°C, ou ≥ 40°C, ou ≥ 50°C. Em uma modalidade, a diferença em temp. de polimerização entre quaisquer duas zonas de reação sucessivas, por exemplo, a diferença entre a primeira e a segunda zonas de rações, ou a segunda e terceira zonas de reação, etc., sobre o comprimento da configuração de reação é ≥ 10°C, ou ≥ 20°C, ou ≥ 30°C. Em uma modalidade, a diferença de temp. de polimerização entre cada zona de reação sucessiva, por exemplo, a diferença entre a primeira e segunda zonas de reação, e a segunda e terceira zonas, etc., sobre o comprimento da configuração de reação é ≥ 10°C, ou ≥ 20°C, ou ≥ 30°C. Em uma modalidade, a razão da temp. de polimerização da primeira zona de reação (por exemplo, 320°C) para a última, ou nª zona de reação (por exemplo, 290°C) é ≥ 1.1, ou ≥ 1.2, ou ≥ 1.3. Em uma modalidade, a temp. de pico da última zona de reação é < a temp. de pico de cada zona de reação anterior.

[00025] Em uma modalidade, a pressão de polimerização como medido na primeira entrada do reator é de 100 Mpa a 360 MPa (1000 bar a 3600 bar), ou de 120 MPa a 350 MPa (1200 bar a 3500 bar), ou de 150 MPa a 340 MPa (1500 a 3400 bar), ou de 200 MPa a 320 MPa (2000 a 3200 bar).

[00026] Um processo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades como descrito aqui.

DEFINIÇÕES

[00027] A menos que dito ao contraio, implícito a partir do contexto ou costumeiro na técnica, todas as partes e percentagens são baseadas em peso, e todos os métodos de teste são atuais na data de depósito desse pedido. O termo “composição”, como usado aqui,

inclui uma mistura de materiais, que compreende a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados a partir dos materiais da composição. Os termos “mistura” ou “mistura de polímero”, como usado, se refere a uma mistura de dois ou mais polímeros. Uma mistura pode ou não ser miscível (não separada em fase em nível molecular). Uma mistura pode ou não ser separada em fase.

[00028] O termo “polímero” se refere a um composto preparado por polimerizar monômeros, do tipo igual ou diferente. O termo genérico polímero desse modo abrange o termo homopolímero (que se refere a polímeros preparados somente de um tipo de monômero, com o entendimento de que quantidades residuais de impurezas podem ser incorporadas na estrutura de polímero) e o termo “interpolímero” como definido abaixo. Quantidades residuais de impurezas podem ser incorporadas em e/ou no polímero. Quantidade residual de impurezas pode incluir resíduos de iniciador e outros componentes, como por exemplo, óleo lubrificante, solvente, etc., mostrando atividade de transferência de cadeia. O termo “interpolímero” se refere a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui copolímeros (que se referem a polímeros preparados a partir de dois monômeros diferentes) e polímeros preparados de mais de dois tipos de monômeros diferentes.

[00029] O termo “polímero baseado em etileno” se refere a um polímero que compreende uma quantidade de maioria de etileno polimerizado, com base no peso do polímero e opcionalmente, pelo menos um comonômero. O termo “interpolímero baseado em etileno” se refere a um interpolímero que compreende uma quantidade de maioria de etileno polimerizado, com base no peso do interpolímero e pelo menos um comonômero. O termo “copolímero baseado em etileno” se refere a um copolímero que compreende uma quantidade de maioria de etileno polimerizado, com base no peso do interpolímero, e um comonômero como os únicos tipos de monômero.

[00030] O termo “processo de polimerização de pressão alta, de radical livre”, como usado aqui, se refere a um processo de polimerização realizado um uma pressão elevada de pelo menos 1000 bar (100 MPa) e na presença de pelo menos um radical livre.

[00031] O termo “sistema de reator” como usado aqui, se refere aos dispositivos usados para polimerizar e isolar um polímero. Tais dispositivos incluem, porém não são limitados

a um ou mais reatores, um ou mais fluxos de alimentação, pré-aquecedor(es) de reator, dispositivo(s) de resfriamento de reator de monômero, compressor(es) secundário(s) (ou hiper compressor(es)), compressor(es) primário(s) e/ou compressor(es) de Reforço. O termo "sistema de reator tubular" como usado aqui, se refere a um sistema de reator que compreende somente um ou mais reator(es) tubular(es) como o(s) reator(es) do sistema de reator, e exclui reatores de autoclave. Quando mais de um reator tubular é usado, são preferivelmente usados em uma configuração de série. O termo "configuração de reator", como usado aqui, se refere a um ou mais reatores, e opcionalmente um ou mais pré-aquecedores de reator, usados para polimerizar um polímero. Os reatores podem ser com camisa.

[00032] Os termos "pressão de entrada", ou "pressão de entrada de reator," ou "pressão de entrada da polimerização," ou "pressão de entrada do sistema de reator tubular," ou termos similares, como usados aqui, se referem ao nível de pressão na entrada da primeira zona de reação.

[00033] O termo "zona de reação", como usado aqui, se refere a uma zona de reator onde a reação de polimerização é iniciada ou reiniciada pela adição de radicais livres ou componentes que dissociam em e/ou geram radicais livres. Tipicamente, o meio de reação é aquecido e/ou resfriado por um meio de transferência de calor fluindo através de uma camisa em torno do reator. Uma zona de reação tipicamente começa com a adição de etileno de composição e/ou reciclado, e/ou radicais ou componentes livres que dissociam em e/ou geram radicais livres.

[00034] O termo "primeira zona de reação" como usado aqui, se refere à primeira zona de reator onde a polimerização é iniciada pela adição de radicais e/ou componentes que dissociam em e/ou geram radicais. A primeira zona de reação termina no ponto onde há uma nova alimentação de radicais, e/ou componentes que dissociam em e/ou geram radicais e, opcionalmente, etileno reciclado, de composição, CTA(S), solvente(s) e/ou comonômero(s). os termos "zona de reação subsequente", ou "zona de reação sequencial," como usado aqui, se referem a uma zona de reator que recebe etileno e polímero de uma zona de reator anterior, e onde radicais ou componentes que dissociam em e/ou geram radicais são adicionados na entrada da zona de reator subsequente (ou sequencial). A zona

de reação subsequente termina no ponto onde há uma nova alimentação de etileno de composição e/ou reciclado, radicais, e/ou componentes que dissociam em e/ou geram, radicais; entretanto, a nª zona de reação termina na posição de um dispositivo de controle de pressão do sistema de reator. O número de zonas de reação subsequentes (ou sequenciais) é (n-1) onde n é o número total de zonas de reação.

[00035] O termo “temperatura de pico,” ou a frase “temperatura de pico em uma zona de reação,” ou frases similares, como usados aqui, se refere à temperatura mais alta medida em uma zona de reação. Em uma zona de reação de autoclave (tipicamente, mencionada como uma temperatura de zona máxima), e em uma zona de reação tubular (tipicamente mencionada como uma temperatura de pico).

[00036] O compressor de Reforço (Reforço) é um dispositivo que comprime o seguinte: a) reciclagem em baixa pressão vindo do LPS (Separador de baixa pressão), e b) opcionalmente, o packing de compressor reciclado vaza, cada para o nível de pressão exigido no lado de entrada do compressor Primário. Um Reforço pode consistir em quadros de compressor único ou múltiplo, e pode ser potencialmente combinado com Quadro(s) de compressor primário. O compressor primário (Primário) é um dispositivo que comprime o seguinte: a) o etileno de entrada, e/ou b) a reciclagem em baixa pressão vinda do Reforço, e/ou c) o packing de compressor reciclado vaza, cada para o nível de pressão exigido para alimentar o lado de entrada do compressor Hiper. O Primário pode consistir em quadros de compressor único ou múltiplo, e pode ser potencialmente combinado com Quadro(s) de compressor de reforço. Compressor hiper (Hiper), ou compressor Secundário, é um dispositivo que comprime o seguinte: a) componentes baseados em etileno vindos de HPR (Reciclagem em alta pressão), e/ou b) componentes baseados em etileno vindos do Primário; cada a um nível de pressão exigido para alimentar o reator em sua pressão de entrada. Essa compressão pode ocorrer em um ou múltiplos estágios de compressão. O Hiper compreende um compressor de reciprocar êmbolo e pode consistir em Quadro(s) de compressor único ou múltiplo. Para esses dispositivos, cada compressão pode ser combinada com resfriamento intermediário.

[00037] O termo “composição”, quando usado aqui, em referência a um componente de alimentação baseado em etileno (isto é, “etileno de composição ou alimentação de etileno

de composição," "CTA de composição ou alimentação de CTA de composição") se refere a reagente, fornecido de uma fonte(s) externa(s) e não fornecido internamente de uma fonte(s) reciclada(s). Por exemplo em uma modalidade, etileno de composição é usado como "etileno de composição" necessário para compensar o etileno consumido pela polimerização e/ou perdido através, por exemplo, de purgação de etileno a partir do processo e etileno residual no polímero.

[00038] O termo "reciclado" quando usado aqui, em referência a um reagente (isto é, "etileno reciclado ou alimentação de etileno reciclado". "CTA reciclado ou alimentação de CTA reciclado") se refere a reagente não reagente separada do polímero no(s) separador(es) de pressão alta e/ou o(s) separador(es) de baixa pressão e retornado/comprimido para o reator.

[00039] Os termos "alimentação," "fluxo de alimentação," ou "corrente de alimentação," como usado aqui, se refere a componentes de composição e/ou reciclados (por exemplo, etileno, iniciador, CTA e/ou solvente) adicionados a uma zona de reação em uma entrada.

[00040] Os termos "constante de transferência de cadeia" e "coeficiente de transferência de cadeia, (valor Cs)", como usados aqui, se referem à razão entre a "taxa de transferência de cadeia" para a "taxa de propagação de etileno." Vide referências de Mortimer fornecidas na seção Experimental. O termo "atividade de transferência de cadeia", "atividade de transferência", ou termos similares, se refere à soma de concentração molar de cada componente de CTA aplicado multiplicado com sua constante de transferência de cadeia (Cs). A constante de transferência de cadeia (Cs) é a razão de taxas de reação k_s/k_p, determinada um uma pressão de referência de 1360 atm e uma temperatura de referência de 130ºC.

[00041] Os termos "compreendendo", "incluindo", "tendo" e seus derivados, não pretendem excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, quer ou não o mesmo seja especificamente revelado. Para evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas através do uso do termo "compreendendo" podem incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, quer polimérico ou de outro modo, a menos que dito ao contrário. Em contraste, o termo "consistindo essencialmente em" excluir a partir do escopo de qualquer menção seguinte qualquer outro componente, etapa

ou procedimento, excetuando aqueles que não são essenciais para operabilidade. O termo "consistindo em" exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não especificamente delineado ou listado.

[00042] Os termos "modificador de reologia" ou "agente de modificação de reologia" como usados aqui, se referem a componentes que são capazes de alterar a reologia do polímero, por exemplo, aumentar G', quando incorporado no polímero. O termo "agente de ramificação" se refere a componentes capazes de formar ramificações H ou T no Polímero pelo que reologia do polímero é modificado, por exemplo, aumento de G'.

MÉTODOS DE TESTE

[00043] Densidade – amostras para medição de densidade são preparadas de acordo com ASTM D 1928. As amostras são prensadas a 190ºC e 30.000 psi por 3 min. e então a (21ºC) e 207 MPa por um min. Medições são feitas em 1 hora de compressão de amostra usando ASTM D792, Método B. Índice de fusão – Índice de fusão ou I2, foi medido de acordo com ASTM D1238, condição 190ºC/2,16 kg, e foi reportado em gramas eluídas por 10 minutos.

[00044] Método padrão para extraíveis de hexano – pelotas de polímero (a partir do processo de peletização por polimerização, sem modificação adicional; aproximadamente 2,2 gramas por prensa) são prensadas em uma prensa Carver em uma espessura de 3,0 – 4,0 mils. As pelotas são prensadas a 190ºC por 3 minutos a 40.000 lb_f. Luvas sem resíduo (PIP* CleanTeam* CottonLisle Inspection Gloves, Número da peça: 97-501) são usadas para evitar contaminação dos filmes com óleos residuais a partir das mãos do operador. Os filmes são cortados em quadrados de 2,54 cm x 2,54 cm ("1 polegada por 1 polegada") e pesados (2,5± 0,05g). Os filmes são extraídos por duas horas, em um recipiente de hexano, contendo aproximadamente 1000 ml de hexano a 49,5 ± 0,5ºC em um banho de água aquecida. O hexano usado é uma mistura de "hexanos" isoméricos (por exemplo, Hexanes (Optima), Fisher Chemical, fase móvel de pureza elevada para HPLC e/ou solvente de extração para aplicações de GC). Após duas horas, os filmes são removidos, enxaguados em hexano limpo, e secos em um forno a vácuo (80 ± 5ºC) em vácuo total (ISOTEMP Vacuum Oven, modelo 281A, em aproximadamente 76, 2 (30 polegadas) de Hg) por 2 horas. Os filmes são então colocados em um dessecador, e deixados resfriar em

temperatura ambiente por um mínimo de uma hora. Os filmes são então pesados novamente, e a quantidade de perda de massa devido à extração em hexano é calculada. Esse método se baseia em 21 CFR 177.1520 (d)(3)(ii), com um desvio do protocolo FDA – usando hexanos ao invés de n-hexano.

[00045] G' reológico – a amostra é preparada de uma placa de moldagem por compressão. Um pedaço de folha de alumínio é colocado um uma placa posterior, e um gabarito ou molde é colocado no topo da placa posterior. Aproximadamente 12 g de resina são colocados no molde, e um Segundo pedaço de folha de alumínio é colocado sobre a resina e molde. Uma segunda placa posterior é então colocada no topo da folha de alumínio. O conjunto total é colocado um uma prensa de moldagem por compressão operada nas seguintes condições: 3 min. a 150ºC e 1 MPa (10 bar), seguido por 1 min. a 150ºC e 1,5 MPa (150 bar), seguido por um resfriamento brusco de "1,5 min." a temperatura ambiente a 15 MPa (150 bar). Um disco de 25 mm é estampado a partir da placa moldada por compressão. A espessura do disco é aprox. 2,0 mm. A medição de reologia para determinar G' é feita em um ambiente de N_2 a 170ºC e uma tensão de 10%. O disco estampado é colocado entre as duas placas paralelas de "25 mm" localizadas em um forno de reômetro ARES-1 (Rheometrics SC), que é pré-aquecido por pelo menos 30 minutos a 170ºC, e a folga das placas paralelas de "25 mm" é lentamente reduzida para 1,65 mm. A amostra é então deixada permanecer por exatamente 5 minutos nessas condições. O forno é então aberto, a amostra em excesso é cuidadosamente aparada em torno da borda das placas e o forno é fechado. O modulo de armazenagem (G') e modulo de perda (G") da amostra são medidos através de um cisalhamento oscilatório, amplitude pequena de acordo com uma forma de varredura de frequência decrescente 100 a 0.1 rad/s (quando capaz de obter um valor G" mais baixo que 500 Pa a 0.1 rad/s), ou de 100 a 0.01 rad/s. Para cada varredura de frequência, pontos 1- (logaritmicamente espaçados) por década de frequência são usados. Os dados são traçados (G' (eixo-Y) versus G" (eixo-X)) um uma escala log-log. A escala de eixo-Y cobre a faixa de 10 a 1000 Pa, enquanto a escala de eixo-X cobre a faixa de 100 a 1000 Pa. O software Orchestrator é usado para selecionar os dados na região onde G" está entre 200 e 800 Pa (ou usando pelo menos 4 pontos de dados). Os dados são adequados para um modelo polinomial log usando a equação de encaixe $Y = C1 + C2$

In(x). Usando o software Orchestrator, G' em G" igual a 500 Pa é determinado por interpolação. G' a G" = 500 Pa é reportado.

EXPERIMENTAL

[00046] Cálculos para Z1, Z2 e Zi: a "concentração molar de zona de reator de um CTA j um uma zona de reator I ([CTA]ji)" é definida como a "quantidade molar total daquele CTA injetado em zonas de reator 1 a i" dividida pela "quantidade molar total de etileno injetado em zonas de reator 1 a i." Essa relação é mostrada abaixo na equação A.

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

é a "quantidade de mols do jº CTA injetado na iª zona de reator," e n_{ethi} é a "quantidade de mols de etileno injetado na iª zona de reator." A "atividade de transferência de um CTA (Sistema) um uma zona de reator i" é definida como a "soma da concentração molar de zona de reator de cada CTA na zona de reator" multiplicado com sua constante de atividade de transferência de cadeia (Cs). A constante de atividade de transferência de cadeia (Cs) a razão de taxas de reação k_s/k_p um uma pressão de referência (1360 Pa) e uma temperatura de referência (130ºC). Essa relação é mostrada na eq. B, onde $n_{comp}i$ é o número total de CTAs na zona de reator i,

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

[00047] Desse modo, a razão Z1/Zi é mostrada abaixo na Eq. C:

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

[00048] Algumas constantes de transferência de cadeia (Cs) são mostradas abaixo na Tabela 1.

Valores (CS) foram derivados por Mortimer.

Tabela 1

	Cs, 130ºC, 1360 atm	(0,8-0,2*log(Cs))	(0,75-0,2*log(Cs))		Cs, 130ºC, 1360 atm	(0,8-0,2*log(Cs))	(0,75-0,2*log(Cs))
Metanol	0,0021	1,34	1,29	Propi-leno	0,0122	1,18	1,13
Propano	0,00302	1,30	1,25	Isopro-panol	0,0144	1,17	1,12
Acetato de etila	0,0045	1,27	1,22	Bu-teno-1	0,047	1,07	1,02
n-butano	0,005	1,26	1,21	Ace-tona	0,0168	1,15	1,10
Isobutano	0,0072	1,23	1,18	MEK	0,06	1,04	0,99
Etanol	0,0075	1,22	1,17	PA	0,33	0,09	0,85
Ciclo-hexano	0,0095	1,20	1,15	n-buta-notiol	5,8	0,65	0,60

* Na tabela acima, os valores Cs como medidos por Mortimer a 130ºC e 1360 atm nas Referências 2, 3 e 4 e valores de limite calculados para razão de X1/Zi. O valor Cs é para um sistema de CTA contendo somente o CTA mencionado. Ref. No. 2. G. Montimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Vol 4, pág. 881-900 (1966). Ref. No. 3. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Parte IV. Additional study at 1360 atm e 130ºC; Vol 8, p1513-1523 (1970). Ref. No. 4. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Parte VII. Very reactive e depletable transfer agents; vol 10, pág. 163-168 (1972). Vide, também P. Ehrlich, G.A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Parte V. The effect of temperatura; vol 8, p1535-1542 (1970).

[00049] Quando somente um CTA é usado no sistema de reator total, as equações B e C simplificam em Equações D e E, respectivamente:

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

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

Para um Sistema de CTA múltiplo um valor Cs mediado pode ser calculado com a seguinte equação:

$$Cs(\quad \text{(médio)} \quad) = \sum_1^n \frac{[CTA]_n * Cs_n}{\sum_1^n ([CTA]_n * Cs_n)} * Cs_n \qquad \text{(Eq. F).}$$

[00050] Cálculo de exemplo. Concentração de propileno = 3400 mol-ppm; valor Cs de propileno = 0.0122; concentração de PA = 1650 mol-ppm; valor Cs de PA = 0.33); CS(mediado) = [(3400 mol-ppm * 0.0122*0.0122)+(1650 mol-ppm * 0.33 * 0.33)]/(3400 mol-ppm * 0.0122 + 1650 mol-ppm * 0.33) = 0.31.

Simulações de polimerização

[00051] Um modelo de simulação de polimerização com esquema de reação aplicado e cinética é descrito por Goto e outros, vide referências abaixo. Outras estruturas de modelagem de produto e reator são disponíveis através de Aspen Plus of Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, USA; e PREDICI de Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemanha. As respostas do produto e processo previstas por essas estruturas de modelo são determinadas pelos parâmetros de reator e os parâmetros de cinética e esquema de reação aplicada.

[00052] Os parâmetros de cinética e esquema de reação aplicada são descritos abaixo. Para cada zona de reação de autoclave bem agitada uma célula de cálculo pode ser usada. Para cada zona de reação tubular células de cálculo suficientes são usadas para representar precisamente os perfis de pressão, temperatura e concentração ao longo da zona de reação tubular, de modo que os resultados de processo e produto simulados, como reportado nas Tabelas 5-8, não alteram com a adição de mais células. As simulações de polimerização foram obtidas com modelo de simulação LDPE Goto como descrito no seguinte: S. Goto et al; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981 (Título: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally). Os dados cinéticos usados por *Goto et al.* foram derivados de experimentos de polimerização de polietileno de radical livre de alta pressão executados em concentrações de polímero, temperatura e pressão variáveis como descrito no seguinte: *K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene; J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), pág. 1067-1080 (1979).* As seguintes etapas de reação elementares são descritas

por Goto e outros: i) propagação de etileno, ii) terminação de radicais, iii) backbiting ou formação de ramificação de cadeia curta (SCB), iv) transferência para formação de ramificação de cadeia longa (LCB) ou polímero, v) eliminação beta de radicais secundários que levam à formação de vinil, e vi) eliminação beta de radicais terciários que levam à formação de vinilideno.

Vide a tabela 2 para dados cinéticos para as reações principais, onde ko é o fator de frequência ou pré-exponencial; Ea é a energia de ativação, refletindo a dependência de temperatura; e ΔV é o volume de ativação refletindo a dependência de pressão. Todas as constantes cinéticas são de Goto et al, exceto os valores ko, Ea e ΔV para backbiting, que foram otimizados para refletir melhor o nível de ramificações de metila (como pode ser analisado por técnica NMR C13) em polietileno de alta pressão, como uma função de condições de pressão e temperatura.Tabela 2 – Constantes cinéticas para reações principais

Reação Unidades	ko (m^3/h/kmol)	Ea (cal/mol)	ΔV (cm3/mol)
Propagação	5,63E+11	10520	-19,7
Terminação	3E+11	3000	13
Backbiting	2,6E+12	12130	-14
Transferência para polímero	1,75E+12	14080	4,4
Eliminação Beta de rad sec	5,82E+11	15760	-22,6
Eliminação Beta de rad terc.	8,51E+10	14530	-19,7

[00053] Os dados cinéticos para CTAs selecionados são dados na Tabela 3. As constantes cinéticas foram calculadas com a ajuda das constantes cinéticas no valor Cs (ks/kp) como determinado por Mortimer e a cinética de propagação de etileno como dado por Goto e outros (vide a Tabela 2).

Tabela 3: Constantes cinéticas para CTA's selecionados

	Transferência de cadeia para modificador			Razões de reatividade	
CTA	kao (m^3/h/kgmol)	Ea (cal/mol)	ΔV (cm^3/mol)	r_1 (k_{11}/k_{12})	r_2 (k_{22}/k_{21})
Propileno (CTA)	2,20E+11	13220	-16,7	3,10	0,77
Propionaldeído	1,07E+11	9720	-8,4	0,00	0,00
Acetona	3,25E+11	13320	-18,6	0,00	0,00
Isobutano	3,51E+11	14020	-16,7	0,00	0,00

Predição de ramificação de cadeia curta

[00054] Em relação a SCBs, o mecanismo de backbiting gera na maior parte ramificações de etila e butila, enquanto ramificações de metila são formadas através da copolimerização quando propileno é usado como um CTA para diminuir a densidade do produto. Uma ramificação de metila tem menos impacto sobre a densidade de produto e capacidade de

extração do que uma ramificação de etila/butila e, para fins de cálculo, foi assumido que o impacto de uma ramificação de metila é 75% do impacto de uma ramificação de etila/butila sobre a densidade de produto, levando a: $SCB_{frequency} = SCB_{by\ backbiting} + 0,75*SCB_{by\ propylene}$.

Parâmetro para modelagem de nível extraível de hexano:

[00055] A capacidade de extração de moléculas de polímero em solventes não polares é influenciada por densidade de polímero (ou em outras palavras, por ponto de fusão de polímero ou frequência SCB) e peso molecular. Um nível mais alto de SCB e peso molecular mais baixo promoverão extração. Em um reator tubular, o polímero formado na última zona de reação, em temp. de pico, contribuirá muito para e determinará o nível extraível final, uma vez que tem tipicamente o nível mais alto de SCB combinado com um comprimento de cadeia baixa, devido ao grau mais baixo de polimerização (DP, a taxa de propagação dividida pela soma de todas as etapas de terminação de cadeia excluindo LCB) e o grau mais alto de LCB. A probabilidade de crescimento adicional de moléculas pequenas formadas pelo mecanismo de LCB é mínima por tamanho das moléculas e baixa quantidade de polimerização restante.

[00056] O comprimento de segmento de cadeia é calculado com a ajuda da seguinte fórmula: comprimento de segmento de cadeia (número de carbonos) = $(1000-3*SCB_{freq})/(1000/DP+LCB_{freq})$ e reflete os comprimentos médios de segmento de cadeia do polímero formado nas condições que levam à frequência de SCB, valores de frequência DP e LCB. Usando a frequência SCB máxima e frequência LCB máxima na última zona de reação, um valor médio para o comprimento de segmento de cadeia de polímero mínimo pode ser calculado. O comprimento de segmento de cadeia mínimo listado na Tabela 8 mostra o número de átomos de carbono da estrutura linear. O comprimento de um SCB médio foi assumido como sendo 3 átomos de carbono, sendo a média de uma ramificação de etila e butila. Ramificações de metila derivando de propileno como um CTA foram tratados após aplicação do fator de correção de 0,75 em um modo similar. O seguinte é um cálculo representativo para o comprimento mínimo de segmento de cadeia com base nos valores do Exemplo inventivo 2: DP mínimo = 494.6 unidades de etileno ou 989.2 átomos de carbono; frequência SCB máxima = 36.86 por 1000 átomos de carbono

(1000C); frequência LCB máxima = 10.46 por 1000C; comprimento mínio de segmento de cadeia = (1000-3*36.86)/(1000/989.2 + 10.46) = 77.5 átomos de carbono.

Estudo 1 – exemplos de polimerização efetiva comparativos

[00057] Em cada esquema de fluxo, as figuras 3-5 (CE3’-12’), no reator, a polimerização é iniciada com a ajuda de sistemas de iniciação de radical livre, injetados e/ou ativados na entrada de cada zona de reação. A temperatura máxima em cada zona de reação é controlada em um ponto de ajuste por regular a concentração e/ou quantidade de alimentação do sistema de iniciação no início de cada zona de reação. Após terminar a reação, e ter aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada no separador de alta pressão (HPS). O HPS separa a mistura de reação em um fluxo rico em etileno (15), contendo quantidades menores de ceras e/ou polímero retido, e um fluxo rico em polímero (11) que é enviado para separação adicional para o LPS. Fluxo de etileno (15) é resfriado e líquidos e/ou sólidos são removidos no fluxo (17). O fluxo (16) é um fluxo de purgação para remover impurezas e/ou inertes. O polímero separado no LPS é adicionalmente processado em (12). O etileno removido (13) no LPS é alimentado para o Reforço, onde, durante a compressão, condensáveis como solvente, óleo de lubrificação e outros são coletados e removidos através do fluxo (14). A saída do reforço é combinada com fluxo de etileno de composição (1), e adicionalmente comprimida pelos compressores primários. Em cada zona de reação, água pressurizada foi usada para resfriar e/ou aquecer o meio de reação, por circular essa água através da camisa do reator. O etileno não convertido, e outros componentes gasosos na saída do reator, foram reciclados através da reciclagem em alta pressão e reciclagem em baixa pressão, e foram comprimidos e distribuídos através dos sistemas de compressor de reforço, primário e hiper (secundário).

Descrição de fluxograma usado para exemplos comparativos 3’, 4’, 5’, 8’ e 9’

[00058] A figura 5 mostra o esquema de fluxo do processo de polimerização com um reator tubular, usado para produzir Exs. Comp. 3’, 4’, 5’, 8’, e 9’. O fluxo (1), composição de etileno, é comprimido juntamente com a saída do Reforço pelo compressor primário A e B, resultando no fluxo (2) e (3). O fluxo (3) é alimentado juntamente com etileno adicional a partir do fluxo de reciclagem de alta pressão (19) através da linha (5) para a parte de

compressor hiper que alimenta a frente (9) do fluxo de reator (2) é combinado com o fluxo de reciclagem em alta pressão (17) resultando no fluxo (18). A parte de compressor hiper alimentando o fluxo lateral (8) recebe alimentação de etileno através da linha (18) e (4). O etileno fornecido pela linha (8) é distribuído através da linha (20) e (21) para o lado do reator. CTA é alimentado através da linha (6) e linha (7). Após término da reação, e ter aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada como discutido acima.

[00059] Descrição de fluxograma usado para Exemplos comparativos 6', 10' e 11' – a figura 3 mostra o esquema de fluxo do processo de polimerização de alta pressão com um reator tubular usado para produzir Exs. Comp. 6', 10' e 11'. O fluxo (1), composição de etileno, é comprimido juntamente com a saída do reforço por dois compressores primários paralelos A+B, ambos têm capacidade similar resultando no fluxo (2) e fluxo (3). CTAs gasosos (por exemplo, propileno ou isobutano) podem ser adicionados através de (22) para a alimentação do compressor primário A. CTAs líquidos podem ser adicionados através do fluxo (6) e/ou fluxo (7). O fluxo (2) é combinado com fluxo de reciclagem de pressão alta (18) e distribuído através do fluxo (4) e fluxo (19). A parte de compressor Hiper alimentando a frente (9) do reator, recebe da linha (18) alimentação de etileno através da linha (19) e linha (5). A parte de compressor Hiper alimentando o fluxo lateral (8) recebe alimentação de etileno através da linha (4). O etileno fornecido pela linha (8) é distribuído através da linha (20) e (21) para o lado do reator. A linha (4) recebe alimentação de etileno a partir da linha (3) e etileno adicional a partir da linha (18). O Hiper pressuriza os fluxos de alimentação de etileno a um nível suficiente para alimentar o reator tubular de pressão alta (Reator). Após terminar a reação e ter aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada em (10) e separada como discutido acima.

<u>Descrição do fluxograma usado para Exs. Comp. 7' e 12'</u>

[00060] A figura 4 mostra o esquema de fluxo da polimerização de pressão alta com um reator tubular, usado para produzir Exs. Comp. 7' e 12'. O fluxo (1), composição de etileno, é comprimido juntamente com a saída do Reforço pelo sistema compressor Primário resultando no fluxo (3). O fluxo (3) é combinado com fluxo de reciclagem de

pressão alta (19) e alimentado através da linha 5 para a parte de Compressor Hiper alimentando a frente (9) do reator. A parte de compressor Hiper alimentando o fluxo lateral (8) recebe alimentação de etileno através da linha (4). O etileno fornecido pela linha (8) é distribuído através da linha (20) e (21) para o lado do reator. A linha (4) recebe alimentação de etileno a partir da linha (18). O CTA é alimentado através da linha (6) e/ou (7) ou linha (22). O hiper pressuriza os fluxos de alimentação de etileno a um nível suficiente para alimentar o reator tubular de pressão alta (Reator). Após terminar a reação, e ter aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada como discutido acima.

[00061] Exs. Comp. 3'-12' – as zonas de reação em todas as polimerizações de exemplo comparativo foram iniciadas com sistemas de peróxido descritos na tabela 4, se não mencionado diferentemente. A quantidade de sistema de peróxido para cada zona de reação foi ajustada para atingir temperaturas de controle de pico.

Tabela 4: Iniciadores

Iniciador	Abreviatura	Usado na zona-Rx 1/2/3
Hexanoato de terc-butila peroxi-2-etila	TBPO	Sim/sim/não
Peróxido de di-terc-butila	DTBP	Sim/sim/sim

[00062] Para as polimerizações efetivas, cada polimerização foi realizada em reator tubular com três zonas de reação. Em cada zona de reação, água pressurizada foi usada para resfriamento e/ou aquecimento do meio de reação, por circular essa água através da camisa do reator. Peróxidos orgânicos (vide a tabela 4) foram alimentados para cada zona de reação. Em cada zona de reação, água pressurizada foi usada para resfriar e/ou aquecer o meio de reação, por circular essa água através da camisa do reator. Cada zona de reação tinha uma entrada e uma saída. Cada fluxo de entrada consistiu do fluxo de saída a partir da zona de reação anterior e/ou um fluxo de alimentação rico em etileno adicionado. Após atingir a primeira temperatura de pico na zona de reação 1, o meio de reação foi resfriado com água pressurizada. Na saída da primeira zona de reação, o meio de reação foi adicionalmente resfriado por injetar um fluxo de alimentação rico em etileno frio (#20) e a reação foi iniciada novamente, por alimentar um sistema de peróxido orgânico para a zona de reação. Esse processo foi repetido no final da segunda zona de reação, para permitir

polimerização adicional na terceira zona de reação. O etileno não convertido e outros componentes gasosos na saída de reator, foram reciclados através de uma reciclagem de pressão alta e uma reciclagem de pressão baixa, e foram comprimidos e distribuídos através dos sistemas de compressor de reforço, primário e hiper (secundário). O polímero foi extrusado e peletizado (aproximadamente 30 pelotas por grama) usando uma extrusora de parafuso único.

[00063] Exs. Comp. 3', 4', 5', 8' e 9' – a polimerização foi realizada no reator tubular com três zonas de reação, de acordo com o esquema de fluxo mostrado na figura 5. A pressão de entrada era 2100 bar, e a queda de pressão sobre o sistema de reator tubular inteiro era aproximadamente 260 bars. Peróxidos orgânicos (Tabela 4) foram alimentados em cada zona de reação. TRIGONOX™ 301 foi adicionado na zona de reação 1 e 2. Acetona foi usada como um agente de transferência de cadeia (CTA), e estava presente em cada entrada de zona de reação, originando dos fluxos de reciclagem de baixa pressão e alta pressão (#13 e #15), bem como de fluxo de composição de CTA injetado #6 e #7. O etileno de composição é alimentado através do fluxo #1. O polímero foi extrusado e peletizado (aproximadamente 30 pelotas por grama) usando um sistema de extrusora de parafuso único, em uma temperatura de fusão em torno de 230 – 250ºC. a razão de peso dos fluxos de alimentação ricos em etileno para as três zonas de reação foi 1.00:0,76:0,24. A velocidade de processo interna era aproximadamente 12.5, 9 e 11 m/s para respectivamente a 1ª, 2ª e 3ª zonas de reação. Informações adicionais podem ser encontradas nas tabelas 5 e 6. Ex. comp. 5' – propileno foi usado como o CTA. O propileno foi adicionado à sucção do Primário A e não através do fluxo 5 e 6. Ex. comp. 9' – Nenhum TRIGONOX™ 301 foi usado, e propionaldeído foi o CTA. Vide também as tabelas 5-8.

[00064] Ex. comp. 6', 10' e 11' – a polimerização foi realizada no reator tubular com três zonas de reação, de acordo com esquema de fluxo mostrado na figura 3. A pressão de entrada era 2155 bar, e a queda de pressão sobre o sistema de reator tubular total era aproximadamente 275 bars. Peróxidos orgânicos (vide a tabela 4) foram alimentados para dentro de cada zona de reação. Propileno foi usado como um agente de transferência de cadeia (CTA), e estava presente em cada entrada de zona de reação, originando dos fluxos

de reciclagem de alta pressão e baixa pressão (#13 e #15), bem como de fluxo de composição de CTA injetado #22. O etileno de composição é alimentado através do fluxo #1. O polímero foi extrusado e peletizado (aproximadamente 30 pelotas por grama) usando uma extrusora de parafuso único, em uma temp. de fusão em torno de 230-250ºC. a razão em peso dos fluxos de alimentação ricos em etileno para as três zonas de reação foi 1.00:0,80:0,20. A velocidade interna de processo foi aproximadamente 12.5, 9 e 11 m/s respectivamente para a 1ª, 2ª e 3ª zonas. Ex. comp. 10' – propionaldeído era o CTA e adicionado através do fluxo #7. Ex. comp. 11' – isobutano era o CTA e adicionado através do fluxo #22.

[00065] Ex. comp. 7' e 12' – A polimerização foi realizada no reator tubular com três zonas de reação. Vide a figura 4. Essa configuração leva às razões mais baixas de concentração de CTA na alimentação baseada em etileno frontal versus as concentrações de CTA em fluxos de alimentação baseada em etileno sequenciais. Em cada zona de reação, a polimerização foi iniciada com peróxidos orgânicos como descrito na tabela 4. A razão em peso dos fluxos de alimentação ricos em etileno para as três zonas de reação era 1.00:0.60:0.40. Propionaldeído (PA) foi usado como CTA e estava presente em cada entrada de reator, originando dos fluxos de reciclagem de alta e baixa pressão (#13 e #15) bem como de fluxo de composição de CTA injetado #22. O etileno de composição é alimentado através do fluxo #1. Vide também as tabelas 5 e 6. Ex. comp. 12' – propionaldeído (CTA) foi adicionado através dos fluxos #6 e #7, e TRIGONOX™ 301 foi usado nas zonas de reação 1 e 2. Vide as tabelas 5-8.

[00066] Resumo de resultados de polimerização efetivos – Os exemplos comparativos 3'-12' mostram o seguinte. Os resultados do isobutano como CTA, com atividade de CTA reduzida na entrada do reator e/ou na primeira zona de reação, versus usar propileno como o CTA, mostram a importância de reduzir a atividade de CTA na entrada do reator e/ou na primeira zona de reação em relação a atividade de CTA em zonas de reação subsequentes. Substituindo isobutano por propileno resultou em densidades mais baixas, níveis de extraíveis mais altos e uso menos eficaz do modificador de reologia como mostrado por uma taxa de consumo mais alta do modificador de reologia. Usando PA (propionaldeído) como o CTA, e aumentando sua concentração e atividade para as zonas de reação

subsequentes, levou a um uso eficaz (valor de G' elevado, e/ou em geral, baixo consumo do modificador) do modificador de reologia, e um produto com um alto valor G'. Os exemplos comparativos foram feitos em densidades variáveis, índices de fusão, G' e extraíveis de hexano. Esses exemplos comparativos foram usados para derivar correlações para G', densidade e extraíveis de hexano. Os exemplos comparativos, feitos em G' elevado e densidades de polímero entre 0,9190 e 0,9240 g/cm^3 mostram níveis mais baixos de extraíveis de hexano do que exemplos similares em densidades abaixo de 0,9190 g/cm^3. Os exemplos inventivos têm níveis de extraíveis de hexano ainda mais baixos.

Derivação de correlação para prever G', densidade e extraível de hexano

[00067] Modelos empíricos são derivados válidos para polímeros do tipo definido aqui, com base nas saídas principais das simulações de processo e com base em propriedades de polímero medidas. Os modelos são derivados com regressão linear usando software comercial JMP®PRO versão 11.1.1. Densidade é modelada com a seguinte equação: Densidade [g/cm^3] = 0,9541 – (0,001152 * SCB_{freq} [1/1000C]) – (0,000502 * LCB_{freq} [1/1000C]) + (0,002547 * log MI [g/min]) Eq. G. A densidade calculada pela Eq. G é representativa da densidade medida efetiva na amostra de polímero respectivo. Com base nas amostras CE3'-CE12', esse modelo tem um coeficiente de correlação R^2 de 0.979. A densidade prevista é dada na Tabela 7 para todas as amostras, incluindo aquelas amostras onde densidade medida é disponível. O G' (em G''=500Pa, 170 C) é modelado com a seguinte equação: G' (a G''=500Pa, 170 C) ([Pa]= 10^(2,0113 – (0,2616 * log MI [g/min]) + (0,07186 * LCB_{freq} [1/1000C]) – (0,1995 * Z1/Zi) -(0,0176 * log Cs))

Eq. H. O valor G' calculado pela Eq. H é representativo do valor G' medido efetivo na amostra de polímero respectivo. Com base nas amostras CE3'-CE12', esse modelo (na forma log G') tem um coeficiente de correlação R^2 de 0.986. O G' previsto (a G''=500Pa, 170 C) é dado na Tabela 7 para todas as amostras, incluindo aquelas amostras onde G' medido está disponível.

[00068] O extraível de hexano é modelado com a seguinte equação: extraível de hexano [% em peso] = -1,65 + (0,1989 * SCB_{freq} máximo na última zona Rx [1/1000C]) – (0,0486 * comprimento mínimo de segmento de cadeia na última zona Rx) (E. I). o nível de extraível de hexano calculado pela equação I é representativo do nível de hexano medido

efetivo na amostra de polímero respectivo. Com base nas amostras CE3'-CE12', esse modelo tem um coeficiente de correlação R^2 de 0,862. O extraível de hexano previsto – vide a tabela 8 para todas as amostras, incluindo aquelas amostras onde extraível de hexano medido está disponível. O modelo é baseado em resultados de simulação na última zona de processo. Extraível de hexano aparente para cada zona de reator é fornecido por aplicar a mesma eq. com as mesmas entradas, porém agora selecionado naquela mesma zona de reator i. Extraível de hexano aparente (zona k = -1,65 + (0,1989 * nível de SCB máximo em zona Rx k) – (0,0486 * comprimento mínimo de segmento de cadeia na zona Rx k) (Eq. J).

[00069] Estudo 2: Exemplos comparativos simulados e exemplos de simulação inventivos – descrição de fluxograma usado para Exs. Comp. 1 e 2 – os diagramas de fluxo para Exs. Comp. 1 e 2 são descritos no pedido de patente EP2681250-B1.

[00070] Descrição de fluxograma usado para Ex. inv. 1 a 5 – a figura 1 mostra o esquema de fluxo do processo de polimerização em pressão alta com um reator tubular, usado para produzir Exemplo inventivo 1 a 5. O fluxo (10, composição de etileno, é comprimido juntamente com a saída do Reforço por sistema de compressor primário resultando nos fluxos (2) e (3). Os fluxos (2) e (3) são combinados com o fluxo de reciclagem de pressão alta (18) e alimentados através da linha (19) e (5) para a parte de compressor Hiper alimentando a frente (9) do reator. A parte de compressão Hiper alimentando o fluxo lateral (8) recebe alimentação de etileno através da linha (4). O etileno fornecido pela linha (8) é distribuído através da linha (20) para o lado do reator. A linha (4) recebe alimentação de etileno da linha (18). O hiper pressuriza os fluxos de alimentação de etileno a um nível suficiente para alimentar o reator tubular de pressão alta (Reator). O fluxo (6) e/ou fluxo (7) mostram a alimentação de CTA. Após término da reação, e ter aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada em (10), e separada como discutido acima.

[00071] Descrição de fluxograma usado para Exs. Inv. 6 a 13 e Ex. comp. 13 – a figura 2 mostra o esquema de fluxo do processo de polimerização de pressão alta com um reator tubular, usado para produzir Exs. Inv. 6 a 13 e Ex. comp. 13. O fluxo (1), composição de etileno, é comprimido juntamente com a saída do Reforço pelo sistema de compressor

Primário resultando no fluxo (2). O fluxo (2) é alimentado juntamente com etileno adicional a partir do fluxo de reciclagem de pressão alta (18) através da linha (5) e linha (19) para as partes de compressor Hiper alimentando respectivamente o fluxo lateral (20) e o fluxo (9) do reator. A parte de compressor Hiper alimentando o fluxo lateral (21) recebe alimentação de etileno através da linha (4) a partir do fluxo de reciclagem de pressão alta (18). O sistema de CTA de composição pode ser alimentado através da Linha (7a) e linha (7B). a distribuição do CTA de composição sobre a linha (7a) e (7b) influencia a concentração de CTA nas zonas de reator. Após término da reação, e tendo aplicado múltiplas etapas de resfriamento, a mistura de reação é despressurizada e/ou resfriada (10), e separada como discutido acima.

[00072] Condições de polimerização geral usadas nos Exs. Comp. Simulados 1, 2 e 13 e Exs. Inv. Simulados 1-13 – em todas as polimerizações comparativas e inventivas a concentração de CTA foi ajustada para obter um produto com um índice de fusão (I_2) descrito na Tabela 5. A variação em índice de fusão de produto é possível por diminuir ou aumentar a concentração de CTA.

[00073] Centrifugações de alimentação e reator usadas em Polimerizações de exemplo comp. Simulado e inv. Simulado – a tabela 5 mostra a configuração de reator (isto é, dimensões, layout, distribuição de alimentação de etileno aplicada) usada para as polimerizações comparativas e inventivas simuladas. As distribuições de alimentação mostram a percentagem de fluxo de alimentação de etileno total alimentado para cada zona de reação. A notação “50/50/0/0” significa que 50% da alimentação total de etileno é alimentada para a primeira zona de reação e 50% da alimentação total de etileno é alimentada para a segunda zona de reação, enquanto nenhum fluxo de alimentação é alimentado para a terceira e quarta zonas de reação. O etileno recebido na segunda, terceira e quarta zonas de reação são transportados das zonas de reação anteriores. De modo semelhante, a notação “50/38/12” significa que 50% da alimentação total de etileno é alimentada para as primeiras zonas de reação, 38% da alimentação de etileno é alimentado para a segunda zona de reação e 12% da alimentação total de etileno são alimentados para a terceira zona de reação. Além disso, a tabela 5 fornece informações sobre nível de pressão e temperaturas de iniciação de todas as zonas de reação, a temperatura de

alimentação de etileno quando um fluxo de alimentação de etileno lateral é aplicado, e as temperaturas de pico ou máxima em cada zona de reação (Rx). A temperatura de alimentação de etileno pode ser opcionalmente diminuída e/ou controlada com um refrigerante. A temperatura do meio de resfriamento está tipicamente na faixa de 0 a 220ºC, enquanto a temperatura para serviços de pré-aquecimento está tipicamente na faixa de 100 a 250ºC. O resfriamento/aquecimento é aplicado através de camisas em torno dos tubos de pressão alta por fluxo co-corrente ou contracorrente. Nas simulações o resfriamento/preaquecimento foi aplicado por contracorrente e com uma seção de resfriamento por zona de reação.

[00074] Exs. Comp. 1 e 2 – as simulações de polimerização para Exs. Comp. 1 e 2 são baseadas em Ex. comp. A e Ex. inv. 2 do pedido de patente EP2681250-B1. Como CTA, propionaldeído foi usado. A pressão de entrada de reator era 2800 bar. O Ex. comp. A é feito em um reator tubular com 4 zonas de reação, e todos os reagentes exceto iniciadores, são alimentados para a frente, resultando em uma distribuição de CTA uniforme, resultando em um produto com alta densidade e extraíveis com baixo teor de hexano e baixo valor G'. Ex. Inv. 2 é feito com razão de Z1/Zi de 0, que fornece um valor G' muito mais alto. A razão de Z1/Zi de 0 é obtida por dividir a 1ª reação do Ex. Comp. A em dois. A primeira parte está recebendo somente etileno de composição não contendo CTA. A segunda parte está recebendo o etileno a partir da reciclagem de pressão alta e pressão baixa também contendo CTA reciclado e o fluxo de composição de CTA. Isso resulta em uma configuração de 5 zonas de reação que é capaz de produzir polímero com altas densidades, valores G' altos e baixos extraíveis (vide as tabelas 7 e 8). Ex. inv. 1 é feito nas condições de processo descritas nas tabelas 5 e 6 e de acordo com a figura 1. Propionaldeído é usado como CTA. O sistema iniciador era: zona-Rx 1 (TBPiv/TBPO/DTBP/TRIGONOX^{TM} 301), Zona-Rz 2 (TBPO/DTBP) e Zona-Rz 3 (DTBP). Vide as tabelas 7 e 8. Exs. Inv. 2 a 5 são feitos nas condições descritas nas Tabelas 5 e 6 de acordo com a figura 1. Propionaldeído é usado como CTA. O sistema iniciador era: Zona-Rz 1 (TBPO/DTBP/ TRIGONOX^{TM} 301), Zona-Rz 2 (TBPO/DTBP/ TRIGONOX^{TM} 301), Zona-Rz 3 (DTBP) e Zona-Rz 4 (DTBP. As principais diferenças são MI e temperatura de fluxo lateral de etileno, que resulta em propriedades de produto

previstas diferentes vide as Tabelas 7 e 8. Exs.Inv. 6 a 10, 12 e 13 e Ex Comp. 13 são feitos nas condições descritas nas Tabelas 5 e 6 e de acordo com a figura 2. Propionaldeído é usado como CTA. O sistema iniciador era: Zona-Rz 1 (TBPO/DTBP), Zona-Rz 2 (TBPO/DTBP), Zona-Rz 3 (TBPO/DTBP), Zona-Rz 4 (DTBP), Zona-Rz 5 (DTBP). As principais diferenças são MI e temperatura de fluxo lateral de etileno, que resulta em propriedades de produto previstos diferentes vide as Tabelas 7 e 8. Ex. Inv. 11 é feito nas condições descritas nas Tabelas 5 e 6 e de acordo com a figura 2. Propionaldeído é usado como CTA. O sistema iniciador era: Zona-Rz 1 (TBPO/DTBP/TRIGONOX™ 301), Zona-Rz 2 (TBPO/DTBP/ TRIGONOX™ 301), Zona-Rz 3 (TBPO/DTBP), Zona-Rz 4 (DTBP), Zona-Rz 5 (DTBP). Por aplicar temperaturas de pico mais altas um valor G' mais alto pode ser obtido em comparação com Exs. Inv. 9 e 10. As propriedades de produto previstas são dadas nas Tabelas 7 e 8.

[00075] *Sumário de Polimerização simulada do estudo 2* - Ex.Comp. 1 mostra um extraível com baixo teor de hexano e alta densidade, porém também um valor G' muito baixo. Ex Comp. 2 tem um valor G' bom e nível de extraível de hexano, porém uma densidade muito elevada. O nível de extraível de baixo teor de hexano é obtido, por aplicar temperaturas de pico baixas na(s) última9s) zona(s) de reação. As densidades desejadas são obtidas por aplicar a combinação correta do Sistema CTA, temperaturas de pico e pressão de reator. Exs. Comp. 3 a 12 são polimerizações efetivas, e são usados para derivar as correlações para densidade, G' e extraíveis de hexano como descrito acima. Ex. Comp. 13 tem um valor G1 alto em densidade relevante, porém nível de extraível de hexano demasiadamente alto, devido a temperaturas de pico altas. A Tabela 9 lista produtos tubulares juntos e alguns produtos de extrusão de autoclave. Resinas de autoclave têm extraíveis de baixo teor de hexano devido às temperaturas máximas de polimerização inferiores. Essas resinas são muito adequadas para aplicações de cozimento e contato de alimento exigindo uma exigência de nível de extraível de hexano < 2,6% em peso e uma alta Resistencia a fusão. Em reatores de autoclave, tipicamente, a taxa de conversão de etileno é <20%, que é significativamente mais baixa do que aquela em um reator tubular (tipicamente > 25%). Os produtos tubulares comerciais com alto valor de G', e produzidos em densidades mais baixas, mostram níveis de extração que variam de 3,4 a 4,1% em peso.

Produtos tubulares padrão podem ser feitos em densidades mais altas e níveis de extraíveis com baixo teor de hexano, porém com valores G1 baixos. Surpreendentemente, verificou-se em Exs. Inv. 1 a 13, que produtos tubulares com níveis de extraíveis de hexano baixos e valores G' altos podem ser feitos na faixa de densidade de 0.9190 a 0.9250 g/cm^3, sem agentes de ramificação de modificação de reologia.

Tabela 5: Config. De reator, modos de alimentação, processo e Conds. De CTA para Polímeros inv. E comp. (Nota: C3= é propileno)

	Distribuição de alimentação de etileno %	# de zonas-Rx	Pressão de entrada Bar	Queda de pressão (ΔP) bar	MI g/min	CTA	Cs a 1360 atm e 130°C	CTA distr. Z1/Zi
CE3 a 17:d. i. tubo (40/60/60 mm), comprimento de zona Rx (distrib.): 1410 m (400/470/540 m); rendimento aprox. 55000 kg/h								
CE3’	50/38/12	3	2100	261	3,5	Acetona	0,0168	0,86
CE4’	50/38/12	3	2100	260	5	Acetona	0,0168	0,86
CE5’	50/38/12	3	2100	254	5,2	C3=	0,0122	0,86
CE6’	50/40/10	3	2155	275	4,28	C3=	0,0122	1,14
CE7’	50/30/20	3	2140	264	4,14	PA	0,33	0,71
CE8’	50/38/12	3	2100	273	2	Acetona	0,0168	0,86
CE9’	50/34/16	3	2100	260	7,4	PA	0,33	0,92
CE10’	50/34/16	3	2100	260	7,1	PA	0,33	1,2
CE11’	50/40/10	3	2220	284	4	isobutano	0,0072	1,14
CE12’	50/38/12	3	2078	295	0,75	PA	0,33	0,89
CE1: d.i. tubo 76 mm, comprimento de zona Rx (distrib.): 2000 m (640/560/560/240 m) e rendimento 117000 kg/h								
CE1	100/0/0/0	4	2800	356	5	PA	0.33	1

31/37

Tabela 5: Continuação

	Distribuição de alimentação de etileno %	# de zonas-Rx	Pressão de entrada Bar	Queda de pressão (ΔP) Bar	MI g/min	CTA	Cs a 1360 atm e 130°C	CTA distr. Z1/Zi
CE2: d.i. tubo 76 mm, Comprimento de zona Rx (distrib.): 2000 m (160/480/560/560/240 m) e Rendimento 117000 kg/h								
CE2	20/80/0/0/0	5	2800	324	2,7	PA	0,0122	0
IE1: d.i. tubo (40/56/56 mm), Comprimento de zona Rx (distrib.): 1310 m (300/600/410 m); Rendimento 60000 kg/h								
IE1	50/50/0	3	2200	450	4,0	PA	0,33	0,7143
IE2 a 5: d.i. tubo (40/56/56/56mm), Comprimento de zona Rx (distrib.): 1500 m (300/500/400/300 m); Rendimento 60000 kg/h								
IE2	50/50/0/0	4	2400	520	1,5	PA	0,33	0,7692
IE3	50/50/0/0	4	2400	500	1,5	PA	0,33	0,7692
IE4	50/50/0/0	4	2400	450	10,1	PA	0,33	0,7143
IE5	50/50/0/0	4	2400	440	10,3	PA	0,33	0,7143
IE6 to13 e CE sim: d.i. tubo (30/40/58/58/58 mm), Comprimento de zona Rx (distrib.): 1800 m (200/300/500/400/400 m); Rendimento 60000 kg/h								
IE6	25/25/50/0/0	5	2400	570	1,5	PA	0,33	0,7692
IE7	25/25/50/0/0	5	2200	560	1,5	PA	0,33	0,7692
IE8	25/25/50/0/0	5	2400	590	1,5	PA	0,33	0,7692
IE9	25/25/50/0/0	5	2400	540	4,0	PA	0,33	0,7042
IE10	25/25/50/0/0	5	2400	530	4,0	PA	0,33	0,7042
IE11	25/25/50/0/0	5	2400	560	4,0	PA	0,33	0,7042
IE12	25/25/50/0/0	5	2400	500	9,9	PA	0,33	0,7042
IE13	25/25/50/0/0	5	2400	500	10,0	PA	0,33	0,7042
CE13	25/25/50/0/0	5	2400	550	4,0	PA	0,33	0,7042

32/37

Tabela 6: Temperaturas de reator, Conversões e Conversões simuladas e níveis de ramificação de polímero

	Temps de pico °C	Temps, De (re)iniciação °C	Fluxo(s) lateral(is) temp °C	Conv etileno medida %	conv etileno simulada %	Simul, LCB #/1000C	Simul, SCB #/1000C	Simul, Vinil #/1000C
CE3’	330/321/310	140/154/233	61	31,8	32,3	5,33	28,7	0,131
CE4’	337/330/310	140/157/244	62	32,4	33,2	5,72	29,3	0,136
CE5’	330/319/306	140/151/231	62	31,8	32,2	5,23	31,4	0,376
CE6’	293/293/294	146/148/220	68	28,2	28,0	3,67	29,5	0,497
CE7’	292/294/294	145/159/197	56	28,4	28,4	3,74	25,5	0,108
CE8’	331/326/311	140/154/238	62	33,4	32,4	5,47	28,9	0,134
CE9’	325/319/296	140/149/209	62	30,4	32,2	4,97	27,6	0,123
CE10’	324/318/294	140/147/209	62	32,1	32,1	4,90	27,6	0,122
CE11’	293/293/293	145/152/196	60	27,7	27,5	3,74	26,5	0,116
CE12’	331/326/300	140/160/248	58	29, 2	30	5,03	28,5	0,131
CE1	307/307/301/301	157/247/252/260	nenhum	29,9	30,5	3,25	24,1	0,121
CE2	307/278/300/300/300	157/196/243/247/256	157	28,3	28,2	2,83	23,3	0,116
IE1	340/320/299	130/146/249	20		32,82	4,916	27,28	0,126
IE2	335/330/305/288	140/148/275/268	20		35,21	5,137	27,14	0,131
IE3	335/330/306/292	140/177/266/267	80		34,91	5,206	27,75	0,136
IE4	335/330/300/281	140/144/263/255	20		36,71	5,213	27,12	0,130
IE5	335/333/300/281	140/173/256/254	80		36,15	5,217	27,61	0,134
IE6	315/315/310/293/284	140/174/174/255/259	80		34,75	5,074	27,09	0,126
IE7	315/315/310/288/277	140/171/171/251/252	80		34,16	5,35	27,91	0,125

33/37

IE8	315/315/310/295/277	140/146/152/264/263	20		35,31	5,091	26,49	0,121
IE9	315/315/310/290/272	140/144/149/258/254	20		35,99	5,062	26,36	0,120
IE10	315/315/310/292/277	150/153/158/261/257	40		35,18	5,009	26,61	0,122
IE11	335/330/320/292/275	140/151/155/263/257	20		37,48	5,769	27,55	0,129
IE12	315/315/310/293/274	150/151/155/257/253	40		35,95	5,089	26,65	0,122
IE13	315/315/310/290/270	140/142/147/253/249	20		36,83	5,13	26,38	0,120
CE13	315/315/310/296/286	140/144/150/259/259	20		37,33	5,464	26,9	0,123

34/37

Tabela 7: densidade medida e prevista e G’ para polímeros

	Densidade medida g/cm^3	Densidade prevista Eq. G g/cm^3	G' med. Pa	G' previsto Eq. H Pa	Limite G' Eq na reivind.1 Pa
CE3’	0,9196	0,9198	126	129	123
CE4’	0,9188	0,9193	132	126	115
CE5’	0,9177	0,9171	113	115	114
CE6’	0,9195	0,9199	79	82,4	118
CE7’	0,9246	0,9245	99	96,7	119
CE8’	0,9193	0,9189	153	153	135
CE9’	0,9220	0,9221	89	92,5	107
CE10’	0,9221	0,9221	83	81,3	107
CE11’	0,9235	0,9233	89	85,7	120
CE12’	0,9183	0,9185	172	172	156
CE1		0,9265		74,3	115
CE2		0,9270		137	128
IE1		0,9217		118,3	113,9
IE2		0,9207		154,7	139,4
IE3		0,9200		156,4	139,4
IE4		0,9228		97,5	89,7
IE5		0,9223		97,1	89,2
IE6		0,9208		153,1	139,4
IE7		0,9197		160,2	139,4
IE8		0,9215		153,5	139,4
IE9		0,9227		121,8	113,9
IE10		0,9225		120,6	113,8
IE11		0,9210		136,8	113,8
IE12		0,9234		96,4	90,2
IE13		0,9237		96,9	90,0
CE13		0,9219		130,2	113,9

35/37

Tabela 8*

	Max. SCB freq. em zona Rx (i-2)/(i-1)/(i)#1000 C	Nível CSL mín. Em zona RX (i-2)/(i-1)/(i)#1000 C	Extr. hexano Med. % em peso	Aparente em (i-2) zona-Rx Eq J % em peso	Aparente em (i-1) zona-Rx Eq J % em peso	Previsto da ia zona-Rx Eq I % em peso	Ext. Hex Eq 1% em peso
CE3’	34,2/37,7/38,9	129,1/78,9/62,2	3	<0,5	2,01	3,06	2
CE4’	36,2/39,3/39,3	117,6/70,1/60,0	3,8	<0,5	2,76	3,25	2
CE5’	38,1/41,0/42,1	125,2/78,0/62,8	3,5	<0,5	2,71	3,67	2
CE6’	34,2/36,5/39,3	199,7/120,6/83,9	2,1	<0,5	<0,5	2,09	2
CE7’	28,9/32,3/34,9	224,6/121,3/84,7	1,3	<0,5	<0,5	1,17	1,17
CE8’	35,2/38,5/39	129,2/75,1/62,1	3	<0,5	2,36	3,09	2
CE9’	34,2/37,4/36,7	136,9/78,4/69,3	1,9	<0,5	1,98	2,28	1,80
CE10’	34,2/37,2/36,5	136,6/79,4/70,6	1,8	<0,5	1,89	2,18	1,80
CE11’	30,4/32,4/36,3	197,1/129,2/83,1	1,4	<0,5	<0,5	1,53	1,44
CE12’	35,3/38,5/36,5	128,3/76,0/75,3	2,5	<0,5	2,31	1,95	2
CE1	28,7/30,4/33,1	160,8/117,6/85,8		<0,5	<0,5	0,76	0,68
CE2	26,6/28,7/31	209/144,7/105,8		<0,5	<0,5	<0,5	0,53
IE1	35,5/36,0/36,8	116,2/85,0/66,9		<0,5	1,39	2,42	1,781
IE2	35,9/35,5/35,7	85,0/74,9/67,6		1,35	1,78	2,18	1,954
IE3	35,2/35,3/36,1	94,0/77,4/66,9		0,78	1,61	2,27	2,000
IE4	36,0/35,1/35,1	83,0/74,3/67,5		1,47	1,72	2,05	1,595
IE5	35,8/34,9/34,8	87,7/76,4/69,4		1,21	1,58	1,88	1,745
IE6	33,7/34,3/35,5	100,1/81,9/69,4		<0,5	1,20	2,04	1,930
IE7	35,3/35,1/35,9	91,1/78,4/67,8		0,94	1,52	2,20	2,000
IE8	34,6/35,3/35,0	88,5/74,3/70,5		0,93	1,76	1,88	1,745
IE9	34,6/34,6/34,3	87,4/76,3/71,8		0,98	1,52	1,69	1,515
IE10	34,2/34,4/34,6	92,2/79,4/72,1		0,67	1,34	1,73	1,585
IE11	36,5/35,5/35,4	75,0/70,1/65,8		1,97	2,01	2,20	1,980
IE12	34,3/34,7/34,4	90,3/76,3/71,6		0,78	1,55	1,70	1,435
IE13	34,7/34,8/34,1	85,8/74,1/71,6		1,08	1,66	1,64	1,356
CE13	34,6/35,6/36,8	87,4/71,6/61,0		0,99	1,95	2,70	1,738

36/37

*Níveis de ramificação de cadeia curta máximos simulados e Comprimentos de segmento de cadeia mínimos nas três últimas zonas de reação e Níveis de extraíveis de hexano previstos/aparentes/medidos para Polimerizações Comp. e Inv.

Tabela 9: Resinas comerciais comparativas

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

* Limites de reivindicação,

**170°C dados são interpolados de dados de 150°C e 190°C.

37/37

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir um homopolímero de etileno, formado de um radical livre, em um processo de polimerização de alta pressão em um sistema de reator tubular, o processo sendo caracterizado pelo fato de compreender a polimerização de uma mistura de reação compreendendo etileno e pelo menos um radical livre, em uma configuração de reação, compreendendo uma primeira zona de reação de tubular 1, e uma última zona de reação tubular i, na qual i é maior que, ou igual a 3, e sob condições de polimerização de lata pressão, e sendo que a pressão de entrada da polimerização é maior que ou igual a [180 MPa + (10 MPa x # de zonas de reação)]) ([1800 bar + (100 Bar x # das zonas de reação)]), sendo que a primeira zona de reação 1 tem um pico de temperatura de ≥ 320°C, e a última zona de reação i tem um pico de temperatura de 290°C, sendo que o dito homopolímero compreende as seguintes propriedades:

(A) uma densidade de 0,9190 a 0,9250 g/cm^3;

(B) um nível de extraível de hexano que é menor que, ou igual a 2,6% em peso com base no peso total do polímero;

(C) um G' (a G'' = 500 Pa, 170ºC) que atende a seguinte equação:

G' ≥ D + E[log (I2)], onde D = 150 Pa e E = −60 Pa/[log(dg/min)]; e

(D) um índice de fusão (12) de 1,0 a 20 g/min.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o referido homopolímero compreender um nível de extraível de hexano que é maior que o mais baixo de um dos seguintes:

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

(2) 2,0% em peso com base no peso total do polímero.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o polímero ter um teor de vinil menor que ou igual a 0,15 grupo de vinil por 1000 carbonos totais.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de i ser ≥ 4.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de um primeiro sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Z1 ser alimentado para dentro da zona de reação tubular 1 e um segundo sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Zi, é alimentado para dentro da zona de reação tubular i, e a razão de Z1/Zi é maior que, ou igual a 0,7, sendo que:

$$Z_1 = \sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j_1} \cdot Cs_j \text{ ; e}$$

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{compi}} [CTA]_{j_i} \cdot C_{s,j} \text{ ; e}$$

$$[CTA]_{j_i} = \sum_{k=1}^{i} n_{CTA,j_k} / \sum_{k=1}^{i} n_{eth_k}$$

sendo que:

$j \geq 1$, $n_{comp.i}$ é o número total de CTAs na zona de reator i, a constante de atividade de transferência de cadeia (Cs) é a razão da taxa de reação Ks/Kp, em uma pressão de referência (1360 atm) e uma temperatura de referência (130°C), $n_{CTA,jl}$ é a quantidade de moles do CTA jth injetado dentro da zona do reator, e n^{ésima} é a quantidade de mol do etileno injetado dentro da i^{ésima} zona do reator.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 5, caracterizado pelo fato de um primeiro sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Z1 ser alimentado para dentro da zona de reação tubular 1 e um segundo sistema de CTA tendo uma atividade de transferência de Zi, é alimentado para dentro da zona de reação tubular i, e a razão de Z1/Zi é menor que, ou igual a 1,3, sendo que:

$$Z_1 = \sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j_1} \cdot Cs_j \text{ ; e}$$

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot Cs_j \text{ ; e}$$

$[CTA]_{j_i} = \sum_{k=1}^{i} n_{CTA,j_k} / \sum_{k=1}^{i} n_{eth_k}$ sendo que:

$j \geq 1$, $n_{comp.i}$ é o número total de CTAs na zona de reator i, a constante de atividade de

transferência de cadeia (Cs) é a razão da taxa de reação Ks/Kp, em uma pressão de referência (1360 atm) e uma temperatura de referência (130°C), $n_{CTA,jl}$ é a quantidade de moles do CTA jth injetado dentro da zona do reator, e n^ésima é a quantidade de mol do etileno injetado dentro da i^ésima zona do reator.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 4 a 6, caracterizado pelo fato de um primeiro sistema CTA tendo uma atividade de transferência de Z1 ser alimentado para dentro da zona de reação tubular 1 e um segundo sistema de CTA tendo uma atividade de transferência de Zi, é alimentado para dentro da zona de reação tubular i, e a razão de Z1/Zi é menor que, ou igual a (0,8 – 0,2*log (Cs)) caracterizado pelo fato de que Cs está na faixa de 0,0001 a 10, sendo que:

$$Z_1 = \sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j_1} \cdot Cs_j ;\text{ e}$$

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot Cs_j ;\text{ e}$$

$$[CTA]_{j_i} = \sum_{k=1}^{i} n_{CTA,j_k} / \sum_{k=1}^{i} n_{eth_k}$$

sendo que:

$j \geq 1$, $n_{comp.i}$ é o número total de CTAs na zona de reator i, a constante de atividade de transferência de cadeia (Cs) é a razão da taxa de reação Ks/Kp, em uma pressão de referência (1360 atm) e uma temperatura de referência (130°C), $n_{CTA,jl}$ é a quantidade de moles do CTA jth injetado dentro da zona do reator, e n^ésima é a quantidade de mol do etileno injetado dentro da i^ésima zona do reator.

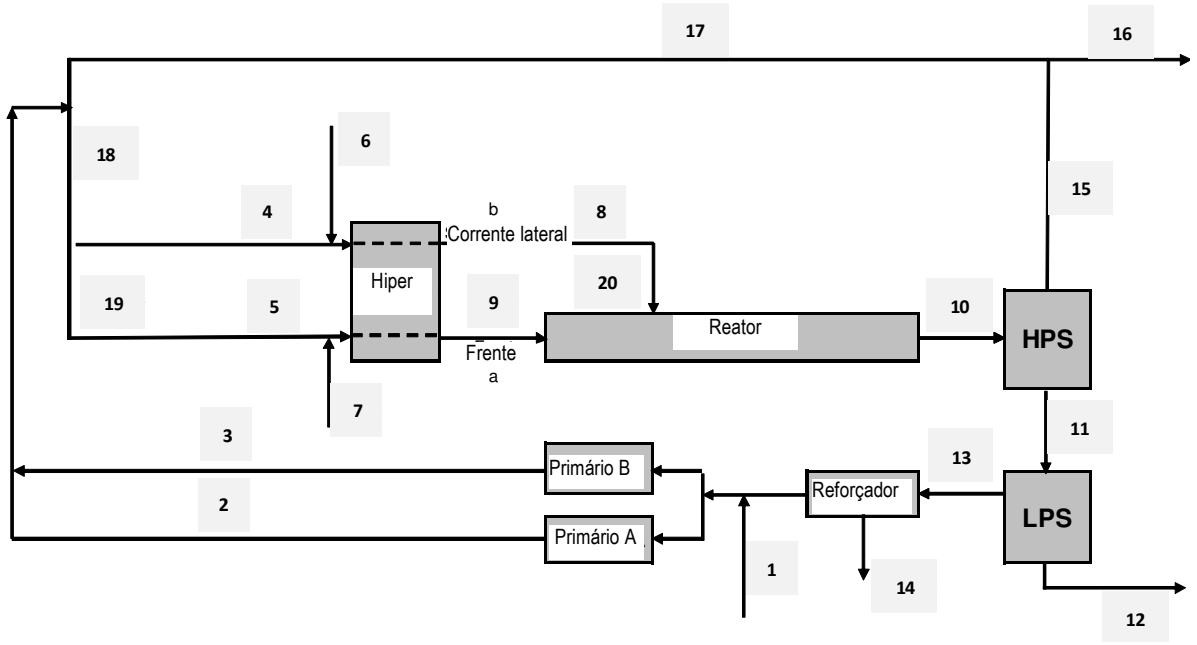


FIGURA 1: Esquema de Fluxo para Exemplos Inventivos 1 a 5

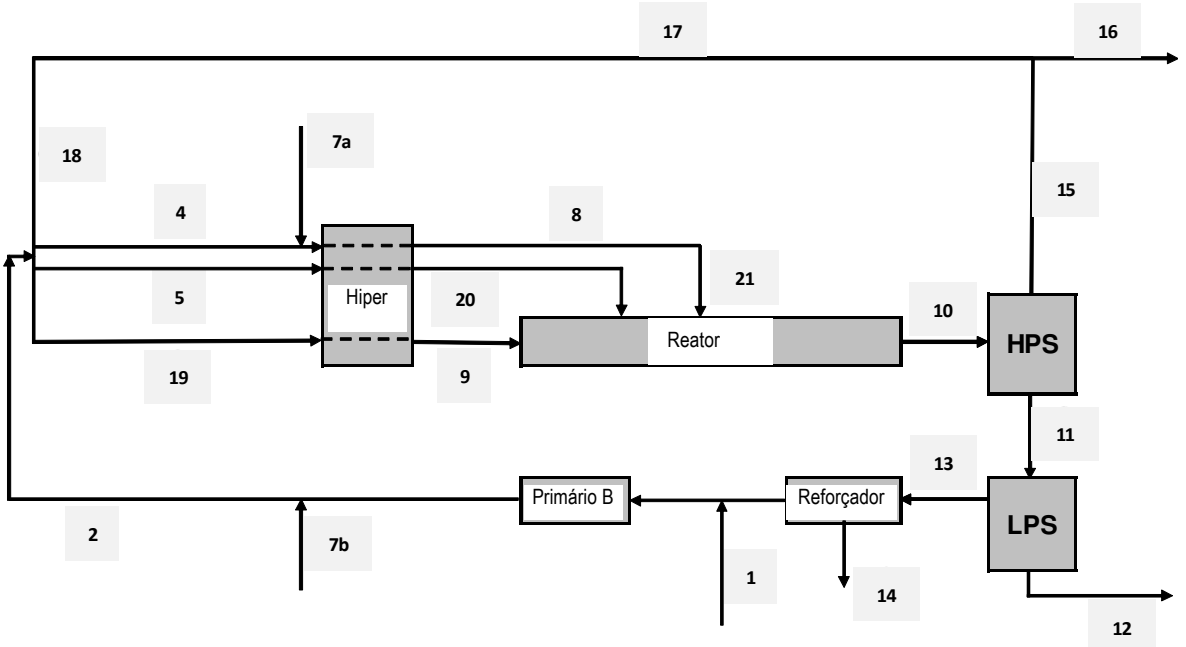


FIGURA 2: Esquema de Fluxo para Exemplos Inventivos 6 a 13 e Exemplo Comparativo CE

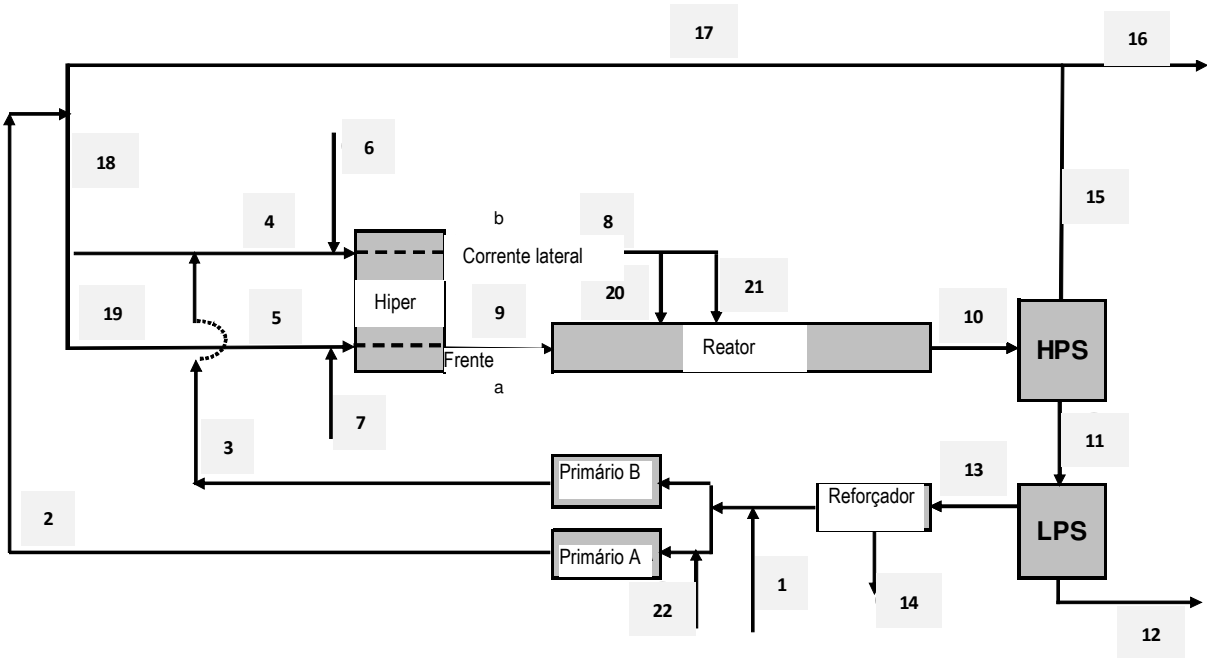


FIGURA 3: Esquema de Fluxo para Exemplos Comparativos 6', 10' e 11'

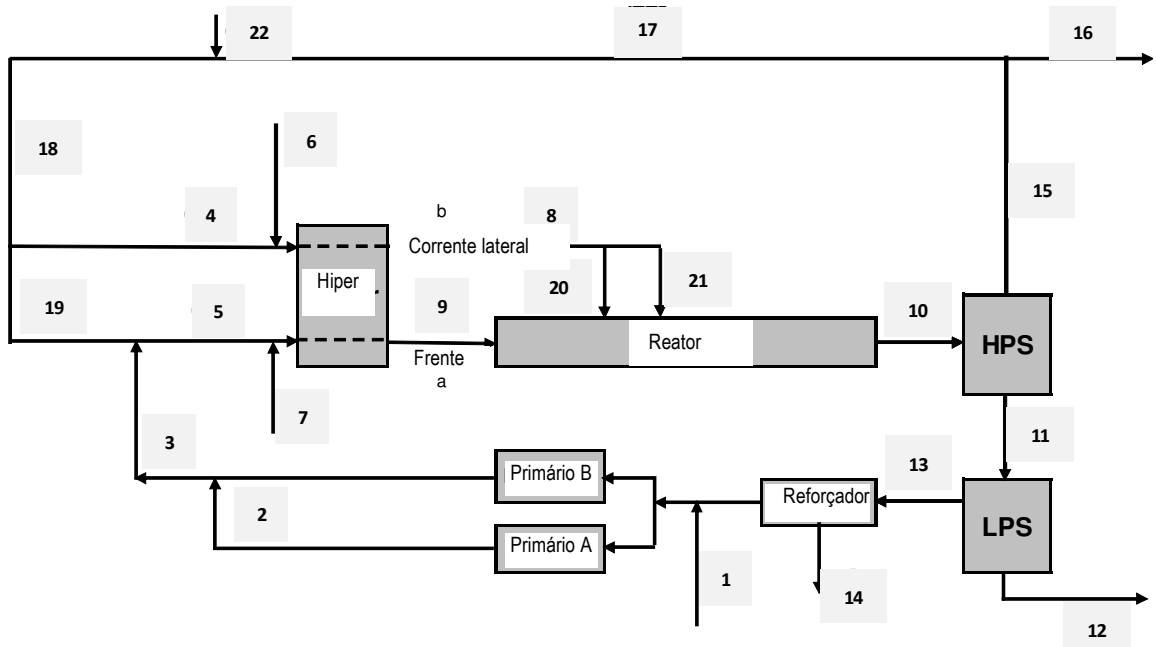


FIGURA 4: Esquema de Fluxo para Exemplos Comparativos 7' e 12'

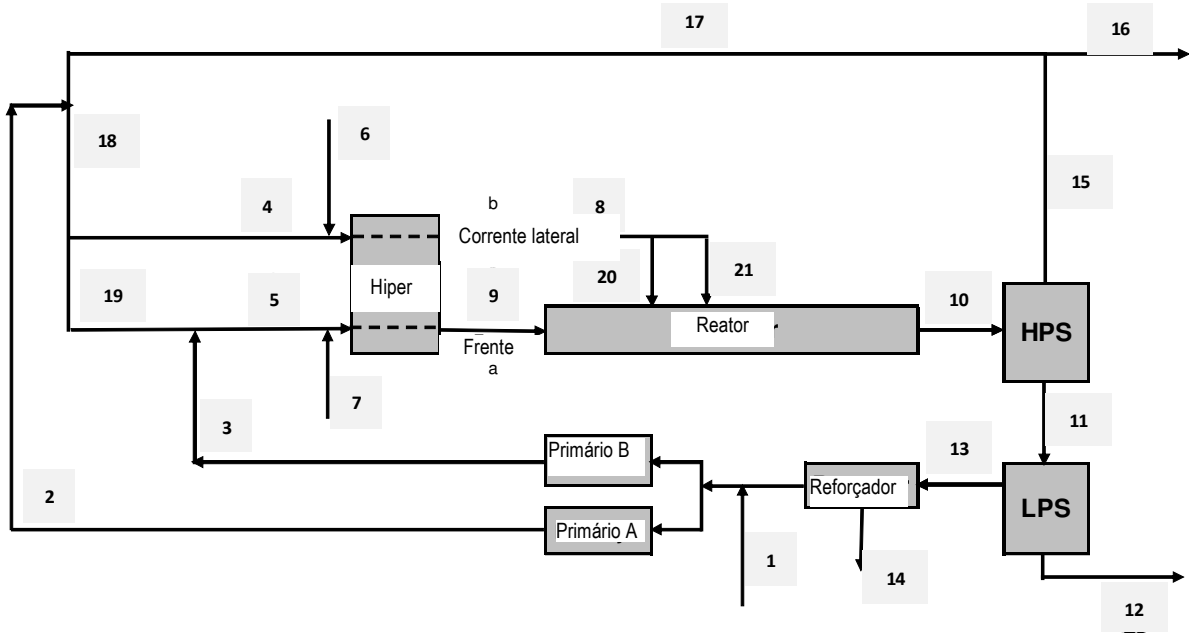


FIGURA 5: Esquema de Fluxo para Exemplos Comparativos 3’ a 5’, 8’ e 9’

RESUMO

"PROCESSO PARA PRODUZIR UM HOMOPOLÍMERO DE ETILENO, FORMADO DE UM RADICAL LIVRE"

A invenção fornece um homopolímero de etileno formado de um processo de polimerização de pressão alta, de radical livre em um sistema de reator tubular, o homopolímero compreendendo as seguintes propriedades: (A) uma densidade de 0,9190 a 0,9250 g/cm^3; (B) um nível de extraível de hexano que é menor que, ou igual a 2,6% em peso com base no peso total do polímero; (C) um G' (a G'' = 500 Pa, 170ºC) que atende a seguinte equação: G' ≥ D + E[log (I2)], onde D = 150 Pa e E = −60 Pa/[log(dg/min)]; e (D) um índice de fusão (12) de 1,0 a 20 g/min.