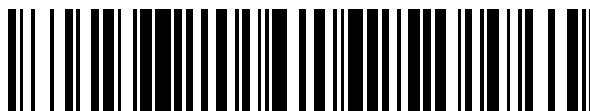


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 184**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2011** **PCT/US2011/052525**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012** **WO12044504**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2011** **E 11763825 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016** **EP 2621963**

54 Título: **Proceso de polimerización para preparar polietileno de baja densidad**

30 Prioridad:

**30.09.2010 US 388152 P**

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

**28.11.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERBEE, OTTO, J.;**  
**DEN DOELDER, CORNELIS, F., J. y**  
**HOSMAN, CORNELIS, J.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 592 184 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 de polimerización para preparar polietileno de baja densidad

## Campo de la invención

La presente invención se refiere a un polietileno de baja densidad (LDPE) y mejoras de polimerización para preparar LDPE. Notablemente, el proceso de polimerización implica un(unos) reactor(es) de autoclave, preferentemente operado(s) secuencialmente con un(unos) reactor(es) tubular(es).

## Antecedentes de la invención

Existen muchos tipos de polietileno preparado y comercializado hoy en día. Un tipo, en particular, se prepara por medio de diversos suministradores y se comercializa en grandes cantidades. Este polietileno se denomina polietileno de radicales libres de alta presión (normalmente denominado LDPE), y normalmente se prepara usando un reactor tubular, o un reactor de autoclave, o algunas veces una combinación. En algunas ocasiones, los usuarios de polímeros mezclan LDPE con otros polímeros, tales como polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) para intentar modificar las propiedades, tales como aptitud de flujo, aptitud de procesado o densidad. No obstante, existe una necesidad de nuevos polímeros de LDPE, que puedan tener propiedades ópticas de película mejoradas, al tiempo que mantienen otros atributos de rendimiento.

Las resinas de polietileno de baja densidad con densidades elevadas (mayores o iguales que ( $\geq$ ) que 926 kg/m<sup>3</sup>) se producen a temperatura de polimerización reducida y elevada presión, con el fin de reducir la frecuencia de ramificación de cadena corta, y por consiguiente aumentar la densidad de producto. La Tabla A muestra los datos cinéticos de la etapas de reacción implicadas, como se deriva de S. Goto et al.; *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 36, 21-40, 1981 (*Título: Computer model for comercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally*) (N.º Ref. 1). La dependencia de la temperatura viene proporcionada por la energía de activación. Cuanto mayor es la energía de activación más se promueve una determinada etapa de reacción por medio de temperatura elevada o más se reduce por medio de temperaturas bajas. Para las propiedades de polímero, la relación entre la velocidad de una determinada etapa de reacción y la velocidad de propagación resulta importante.

Tabla A

Constantes de Velocidad de las Velocidades de Reacción Elementales determinadas por Goto et al. (N.º Ref. 1)

Etapas de reacción	Factor de frecuencia	Energía de activación, cal/mol	Volumen de activación, cm <sup>3</sup> /mol
Propagación	5,6 E+11	10.520	-19,7
SCB	5,6 E12	13.030	-23,5

La dependencia de la propiedad temperatura se expresa por medio de  $\Delta$  de energía de activación, de manera que para la frecuencia SCB en el producto:  $\Delta$  energía de activación = -13,03 – 10,52 = 2,51 kcal/mol.

Cuando se producen resinas de densidad media y alta presión, se deberían aplicar condiciones de baja temperatura, con el fin de reducir la ramificación de cadena corta. Con las cinéticas de Goto et al., se ha descubierto que se puede producir "930 kg/m<sup>3</sup> de densidad" manteniendo la temperatura media de polimerización en 205 °C, para un sistema de reactor que opera a 240 MPa (2400 bar). Esta baja temperatura media se puede lograr rebajando la temperatura de control en cada zona de un proceso de autoclave, y rebajando las temperaturas pico de control en un reactor tubular. Las temperaturas pico/control bajas necesarias para producir resinas medias en un reactor tubular, tienen como resultado una capacidad de transferencia de calor significativamente reducida, y por consiguiente, una conversión reducida. Por ejemplo, una temperatura media de polimerización de 175 °C para la primera fracción polimérica de un reactor tubular, en la que la polimerización comienza en 150 °C, conduce a un contenido térmico sensible de 50 °C, necesario para disipar el calor de polimerización, y que, a su vez, es equivalente a una conversión de únicamente un 4 %.

La conversión de un reactor de tubo de autoclave se puede mantener en un nivel mucho más elevado, ya que este sistema depende en gran medida de un contenido térmico sensible, que permite preparar una parte más grande del polímero en condiciones de temperaturas muy baja. No obstante, la temperatura media de polimerización de 175 °C para la primera fracción polimérica de un reactor de autoclave conduce a un contenido térmico sensible de 135 °C, que es equivalente a las condiciones adiabáticas, hasta una conversión de únicamente un 10 %.

A pesar del nivel de conversión significativamente menor, todavía se prefieren los productos de reactor de densidad media tubulares en muchas aplicaciones de película soplada para mejores propiedades ópticas de película, debido a una distribución más estrecha de peso molecular. La distribución de peso molecular de los productos de autoclave

y/o autoclave/tubo se amplía por medio de la mayor frecuencia de ramificación de cadena larga (LCB) (debido a la elevada conversión y nivel de concentración de polímero), y la distribución amplia de tiempo de residencia en todo el sistema de reactor. En un sistema de autoclave, algunas moléculas poliméricas permanecen, y continúan creciendo mucho a través del mecanismo de ramificación de cadena larga, mientras que otras moléculas poliméricas permanecen y crecen muy poco. El impacto total de la distribución amplia de tiempo de residencia es la ampliación de la distribución de peso molecular.

Como se ha comentado anteriormente, son necesarios productos de polietileno de MWD estrecha, con propiedades ópticas mejoradas, y que se puedan preparar a niveles de conversión elevados en autoclave o sistemas de reactor de autoclave/tubo. Estas necesidades y otras se han cumplido por medio de la siguiente invención.

## 10 Sumario de la invención

La invención proporciona un proceso de polimerización de alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso las etapas de:

- A. Inyectar una primera alimentación que comprende un sistema de agente de transferencia de cadena (sistema CTA) y etileno en el interior de una primera zona de reactor de autoclave que opera en condiciones de polimerización para producir un producto de reacción de primera zona, teniendo el sistema CTA de la primera zona de reactor una actividad de transferencia Z1; y
- B. (1) Transferir al menos parte del producto de reacción de primera zona a una segunda zona de reactor seleccionada entre una segunda zona de reactor de autoclave o una zona de reactor tubular y operar en condiciones de polimerización, y (2) inyectar de nuevo una segunda alimentación que comprende un sistema CTA y etileno en la segunda zona del reactor para producir un producto de reacción de segunda zona, con la condición de que el sistema CTA de la segunda zona del reactor tenga una actividad de transferencia de Z2; y

con la condición de que la relación de Z1:Z2 sea mayor de 1,00.

- La invención también proporciona un polímero basado en etileno preparado que comprende las siguientes propiedades: (1) una elasticidad en masa fundida, en centiNewtons, menor o igual que  $(7,0 \times (\text{índice en masa fundida})^{-0,55})$  y mayor o igual que  $(6,0 \times (\text{índice en masa fundida})^{-0,55})$  para un polímero con un índice en masa fundida mayor que 0,45 y menor que 0,70; o (2) una elasticidad en masa fundida, en centiNewtons, menor o igual que  $(5,5 \times (\text{índice en masa fundida})^{-0,83})$  y mayor o igual que  $(4,0 \times (\text{índice en masa fundida})^{-0,83})$  para un índice en masa fundida mayor que 2,5 y menor que 4,0. En una realización, el polímero basado en etileno de la invención se prepara por medio del proceso de la invención.

## Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de la elasticidad en masa fundida (ME) como función del índice en masa fundida (MI) para las muestras del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 2.

- La Figura 2 es un diagrama de elasticidad en masa fundida (ME) como función del índice en masa fundida (MI) para las muestras del Ejemplo Comparativo 3 y Ejemplo 4.

La Figura 3 es un gráfico de barras de propiedades ópticas de una película soplada formada por el polímero del Ejemplo Comparativo 1 y la película soplada preparada a partir del polímero del Ejemplo 2.

La Figura 4 es un gráfico de barras de las propiedades ópticas de una película soplada formada por el polímero del Ejemplo Comparativo 3 y una película soplada formada a partir del polímero del Ejemplo 4.

- La Figura 5 es un gráfico de barras de las propiedades ópticas de una película soplada formada por el polímero del Ejemplo Comparativo 5 y una película soplada formada por el polímero del Ejemplo 6.

La Figura 6 es un diagrama de índice de afinado por cizalladura mejorado (ESTI) como función del índice en masa fundida (MI) para los Ejemplos Comparativos 1 y 3 (valores medios) y 5, y Ejemplos de la Invención 2 y 4 (valores medios) y 6.

## 45 Descripción de las realizaciones de la invención

### Visión de Conjunto

Como se ha comentado anteriormente, la invención proporciona un proceso de polimerización de alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso las etapas de:

- A. Inyectar una primera alimentación que comprende un sistema de agente de transferencia de cadena (sistema CTA) y etileno en el interior de una primera zona de reactor de autoclave que opera en condiciones de polimerización para producir un producto de reacción de primera zona, teniendo el sistema CTA de la primera zona de reactor una actividad de transferencia Z1; y

- B. (1) Transferir al menos parte del producto de reacción de primera zona a una segunda zona de reactor seleccionada entre una segunda zona de reactor de autoclave o una zona de reactor tubular y operar en condiciones de polimerización, y (2) inyectar de nuevo una segunda alimentación que comprende un sistema CTA y etileno en la segunda zona del reactor para producir un producto de reacción de segunda zona, con la condición de que el sistema CTA de la segunda zona del reactor tenga una actividad de transferencia de  $Z_2$ ; y
- 5 con la condición de que la relación de  $Z_1:Z_2$  sea mayor que 1,00.
- En una realización, el proceso además comprende una o más etapas de transferencia de un producto de reacción de zona producido en una zona de reacción (ith-1) a una zona de reacción (ith), en la que  $3 \leq i \leq n$ , y  $n \geq 3$ , operando cada zona en condiciones de polimerización, y añadiendo opcionalmente una alimentación (ith) que comprende un sistema CTA en el interior de la zona de reacción (ith), presentando el sistema CTA de la zona de reacción (ith) una actividad de transferencia de  $Z_i$ ; y
- 10 con la condición de que la relación de  $Z_1/Z_1$  sea mayor que 1.
- En una realización, se inyecta una segunda alimentación en la segunda zona de reactor, y la segunda alimentación comprende un sistema CTA.
- 15 En una realización, se inyecta una segunda alimentación en la segunda zona de reactor, y la segunda alimentación comprende etileno.
- Se inyecta una segunda alimentación en la segunda zona de reactor, y la segunda alimentación comprende etileno y un sistema CTA.
- 20 En una realización, la segunda alimentación de cualquiera de las realizaciones precedentes comprende al menos un comonomero.
- En una realización, la alimentación ith de cualquiera de las realizaciones anteriores comprende además etileno.
- En una realización, la alimentación ith de cualquiera de las reivindicaciones anteriores comprende además al menos un comonomero.
- 25 En una realización, al menos un comonomero de cualquiera de las reivindicaciones anteriores se inyecta en uno o más de (i) una succión hasta un hiper compresor, (ii) una descarga de hiper compresión, y (iii) una o más zonas de reactor tubular o de autoclave.
- En una realización, al menos un comonomero de cualquiera de las realizaciones anteriores es de acrilato, silano, acetato de vinilo y monóxido de carbono.
- 30 En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, las etapas (B)(1) y (B)(2) se llevan a cabo de forma simultánea.
- En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, las etapas (B)(1) y (B)(2) se llevan a cabo en momentos diferentes.
- 35 En una realización del proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, al menos parte del producto de reacción de la primera zona se transfiere a una segunda zona de autoclave.
- En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, la segunda zona de reactor de autoclave es adyacente a la primera zona de reactor de autoclave.
- En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, la segunda zona de reactor de autoclave está separada de la primera zona de reactor de autoclave por medio de una o más zonas de reactor.
- 40 En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, al menos parte del producto de la primera zona se transfiere a una zona de reactor tubular.
- En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, la zona de reactor tubular es adyacente a la primera zona de reactor de autoclave.
- 45 En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, la zona de reactor tubular está separada de la primera zona de autoclave por una o más zonas de reactor.
- En una realización del proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, cada alimentación a cada zona del reactor contiene el mismo sistema CTA. En una realización adicional el sistema CTA de cada alimentación contiene un CTA individual.
- En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, al menos una de las alimentaciones en

al menos una de las zonas del reactor contiene un CTA que es diferente de al menos uno de los CTA de las otras zonas de reactor.

5 En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, cada CTA es de forma independiente uno de una olefina, un aldehído, una cetona, un alcohol, un hidrocarburo saturado, un éter, un tiol, una fosfina, un amino, una amina, una amida, un éster y un isocianato.

En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, cada CTA es independientemente etilmetil cetona (MEK), propionaldehído, buteno-1, acetona, isopropanol o propileno.

En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, al menos un CTA tiene una constante de transferencia de cadena  $C_s$  mayor que 0,003.

10 En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, todas las zonas de autoclave están ubicadas en el mismo reactor de autoclave.

En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, las zonas de autoclave están ubicadas en dos o más reactores de autoclave diferentes.

15 En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, las zonas de autoclave son de aproximadamente el mismo tamaño.

En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, dos o más zonas de autoclave son de tamaños diferentes.

En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, las condiciones de polimerización en cada zona del reactor se operan a la misma temperatura y misma presión.

20 En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, al menos una condición de polimerización en al menos una zona de reactor es diferente de las otras condiciones de polimerización.

En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, cada una de las condiciones de polimerización en las zonas del reactor, independientemente, comprende una temperatura mayor o igual que 100 °C, y una presión mayor o igual que 100 MPa.

25 En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, cada una de las condiciones de polimerización en las zonas del reactor, independientemente, comprende una temperatura menor que 400 °C y una presión menor que 500 MPa.

En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, la relación  $Z1/Z2$  y cada relación  $Z1/Zi$  son mayores que 1,03.

30 En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, la relación  $Z1/Z2$  y cada relación  $Z1/Zi$  son mayores que 1,10.

En una realización del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores, la relación  $Z1/Z2$  y cada relación  $Z1/Zi$  son mayores que 10.

35 En una realización un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno formado por medio del proceso de cualquiera de las realizaciones anteriores.

En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.

En una realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno.

40 En una realización, el polímero basado en etileno es un copolímero basado en etileno.

En una realización, la invención es un polímero basado en etileno que tiene (A) una elasticidad en masa fundida, en centiNewtons, menor o igual que  $(7,0 \times (\text{índice en masa fundida})^{-0,55})$  y mayor que  $(6,0 \times (\text{índice en masa fundida})^{-0,55})$  para un polímero con un índice en masa fundida mayor que 0,45 y menor que 0,70; o (B) una elasticidad en masa fundida, en centiNewtons, menor o igual que  $(5,5 \times (\text{índice en masa fundida})^{-0,83})$  y mayor que  $(4,0 \times (\text{índice en masa fundida})^{-0,83})$  para un índice en masa fundida mayor que 2,5 y menor que 4,0.

45 En una realización, el polímero basado en etileno de cualquiera de las realizaciones de polímero anteriores tiene una elasticidad en masa fundida, en centiNewtons, menor o igual que  $(6,8 (\text{índice en masa fundida})^{-0,55})$  para un polímero con un índice en masa fundida mayor que 0,45 y menor que 0,70; o (2) una elasticidad en masa fundida, en centiNewtons, menor o igual que  $(5,2 \times (\text{índice en masa fundida})^{-0,83})$  para un índice en masa fundida mayor que 2,5

y menor que 4,0.

En una realización, el polímero basado en etileno de cualquiera de las realizaciones de polímero anteriores tiene una densidad de 0,926 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, y un índice en masa fundida de 0,2 a 5 g/10 minutos.

5 En una realización, el polímero basado en etileno de cualquiera de las realizaciones de polímero anteriores es un homopolímero de polietileno.

En una realización, el polímero basado en etileno de cualquiera de las realizaciones de polímero anteriores es un interpolímero basado en etileno.

En una realización, el polímero basado en etileno de cualquiera de las realizaciones de polímero anteriores es un copolímero basado en etileno.

10 En una realización, un polímero de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, la invención es una composición que comprende un polímero basado en etileno de cualquiera de las realizaciones de polímero anteriores.

En una realización, la composición además comprende otro polímero basado en etileno.

15 En una realización, una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, la invención es un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de cualquiera de las realizaciones de composición anteriores.

20 En una realización, un artículo de la invención puede comprender la combinación de dos o más de las realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización, la invención es una película que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de cualquiera de las realizaciones de composiciones anteriores.

En una realización, una película de la invención puede comprender la combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

## 25 *Polimerizaciones*

Para un proceso de polimerización iniciado por radicales libres de alta presión, se conocen dos tipos básicos de reactores. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción: el reactor de autoclave. En el segundo tipo, se usa un tubo con camisa como reactor, presentando el tubo una o más zonas de reacción; el reactor tubular. El proceso de alta presión de la presente invención para producir homo o copolímeros de polietileno que tienen propiedades ventajosas como se encuentra de acuerdo con la invención, se puede llevar a cabo en un reactor de autoclave que tiene al menos 2 zonas de reacción o en una combinación de un autoclave y un reactor tubular.

30 La temperatura en cada zona de reactor tubular y de autoclave del proceso es normalmente de 100 a 400, más normalmente de 150 a 350, e incluso más normalmente de 160 a 320 °C. La presión en cada zona de reactor tubular y autoclave del proceso es normalmente de 100 a 400, más normalmente de 120 a 360 e incluso más preferentemente de 150 a 320 MPa. Los valores de presión elevada usados en el proceso de la invención tienen un efecto directo sobre la cantidad de agente de transferencia de cadena, por ejemplo MEK o propionaldehído, incorporado en el polímero. Cuanto mayor sea la presión de reacción, más unidades procedentes de agente de transferencia de cadena se incorporan al producto.

40 En una realización del proceso de la invención, se usa una combinación de un autoclave que comprende al menos dos zonas de reacción y un reactor tubular convencional que tiene al menos una zona de reacción. En una realización adicional, dicho reactor tubular convencional se enfría por medio de una camisa de agua externa y tiene al menos un punto de inyección para el iniciador y/o monómero. Las longitudes de reactor apropiadas, pero no limitantes, pueden estar entre 500 y 1500 metros. Normalmente, el reactor de autoclave tiene diversos puntos de inyección para el iniciador y/o monómero. La combinación particular de reactor usada permite tasas de conversión por encima de 20 por ciento, lo cual es significativamente más elevado que las tasas de conversión obtenidas para los reactores de tubo convencionales, que permiten tasas de conversión de 16-18 por ciento, expresado como conversión de etileno, para la producción de tipos de polímeros de baja densidad.

50 Los ejemplos de sistemas de reactor apropiados se describen por ejemplo en los documentos USP 3.913.698 y 6.407.191.

*Monómero y Comonómeros*

El término copolímero, según se usa en la presente descripción y las reivindicaciones, hace referencia a polímeros de etileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros apropiados a usar en los polímeros de etileno de la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, monómeros etilénicamente insaturados y específicamente alfa-olefinas C<sub>3-20</sub>, compuestos acetilénicos, dienos conjugados o no conjugados, polienos, monóxido de carbono, acetato de vinilo y acrilatos de alquilo C<sub>2-6</sub>.

*Iniciadores*

El proceso de la presente invención es un proceso de polimerización por radicales libres. El tipo de iniciador por radicales libres a usar en el presente proceso no es crítico. Los iniciadores por radicales libres que generalmente se usan para dichos procesos son oxígeno, que se puede usar en reactores tubulares en cantidades convencionales de entre 0,0001 y 0,005 por ciento en peso (% en peso) referido al peso de monómero polimerizable, y peróxidos orgánicos. Los iniciadores normales y preferidos son peróxidos orgánicos tales como perésteres, percetales, peroxi cetonas y percarbonatos, peróxido de di-terc-butilo, perneodecanoato de cumilo y perpivalato de terc-amilo. Otros iniciadores apropiados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilosazodicarboxílicos y derivados de 1,1,2,2-tetrametiletano. Estos iniciadores peroxi orgánicos se usan en cantidades convencionales de entre un 0,005 y un 0,2 % en peso referido al peso de los monómeros polimerizables.

*Agentes de Transferencia de Cadena (CTA)*

Los agentes de transferencia de cadena o telógenos se usan para controlar el índice de flujo en masa fundida en un proceso de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de las cadenas poliméricas en desarrollo, limitando de este modo el peso molecular final del material polimérico. Normalmente, los agentes de transferencia de cadena son donantes de átomos de hidrógeno que reaccionan con la cadena polimérica en desarrollo y detienen la reacción de polimerización de la cadena. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos saturados o hidrocarburos insaturados a aldehídos, cetonas o alcoholes. Por medio del control de la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas poliméricas, y además, el peso molecular medio expresado en peso,  $M_w$ . El índice de flujo en masa fundida (MFI o  $I_2$ ) de un polímero, que está relacionado con  $M_w$ , se controla de la misma manera.

Los agentes de transferencia de cadena en el proceso de la invención incluyen, pero sin limitarse a, hidrocarburos alifáticos y olefínicos, tales como pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexano; cetonas tales como acetona, dietil cetona o diamil cetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; y alcoholes de aldehído alifáticos saturados tales como metanol, etanol, propanol o butanol. Los agentes de transferencia de cadena preferidos son aquellos con una constante de transferencia de cadena (Cs) de al menos 0,003 (por ejemplo, propano, isobutano), más preferentemente al menos 0,01 (por ejemplo, propileno, isopropanol, acetona, 1-buteno) e incluso más preferentemente al menos 0,05 (por ejemplo, etil metil cetona (MEK), propionaldehído, terc-butanotiol). El Cs se calcula como se describe por parte de Mortimer et al. a 130 °C y 1360 atmósferas (N.º Ref. 1-3). Normalmente, el valor superior Cs no supera 25, más normalmente no supera 21.

En una realización, la cantidad de agente de transferencia de cadena usada en el proceso de la presente invención es de un 0,03 a un 2,0 por ciento en peso, preferentemente de un 0,5 a un 1,5 por ciento en peso, basado en la cantidad de monómero introducida en el sistema del reactor.

La manera y tiempo de introducción de CTA en el proceso de la invención puede variar ampliamente con tal de que CTA y/o etileno se inyecten de nuevas en al menos dos zonas de reacción. Normalmente, CTA se alimenta en la primera zona de reacción junto con etileno y otros componentes de reacción, por ejemplo, comonómeros, iniciador, aditivos, etc., y se alimenta CTA de reposición, es decir, sustitución de CTA por el CTA consumido en la primera zona del reactor, a una zona de reacción de vapor inferior (2ª, 3ª y 4ª). La primera zona de reacción es un autoclave.

En una realización, CTA de reposición se alimenta junto con nuevo etileno a través de inyección directa y/o junto con la solución de peróxido inyectada.

En una realización, se alimenta etileno adicional (nuevo) sin CTA como flujo de reposición para el etileno consumido en la primera zona de reacción, ya sea en la primera zona de reacción del autoclave y/o en una o más zonas de reacción de vapor inferiores.

En una realización, CTA de reposición es CTA con un Cs más elevado que los Cs de CTA alimentado a la primera zona del reactor. Esto puede aumentar el nivel de conversión en el sistema del reactor.

En una realización, el CTA comprende un grupo monomérico, tal como propileno, buteno-1, etc. El grupo monomérico mejora la conversión del reactor (aumenta el consumo de comonómero).

En una realización, el CTA y/o las condiciones de operación en las secciones de reciclaje están seleccionados de manera que CTA condense y/o se separe del producto polimérico dando como resultado CTA reciclado de nuevo a la entrada del reactor.

En una realización, CTA se purga a partir del sistema del reactor en una zona de reacción aguas abajo.

En una realización, el sistema de reactor comprende dos zonas de reacción de autoclave seguidas de dos zonas de reacción tubulares, y el monómero de etileno y CTA se alimentan en ambas zonas de reacción de autoclave pero no en ninguna zona de reacción tubular.

- 5 En una realización, el sistema de reactor comprende dos zonas de reacción de autoclave seguidas de dos zonas tubulares de reacción, y se alimentan monómero de etileno y CTA en ambas zonas de reacción de autoclave pero no en ninguna zona de reacción tubular, pero el iniciador se alimenta en una o ambas zonas de reacción tubulares.

#### *Polímeros*

- 10 Los polímeros basados en etileno preparados de acuerdo con el proceso de la presente invención pueden variar de calidad de película, con una distribución estrecha de peso molecular (MWD), hasta resinas de tipo revestimiento que tienen MWD mucho más amplia, mejorando la producción en el tubo o en el autoclave en el que se requiere un grado de retro mezcla grande o secundario. Por medio de la polimerización de etileno, y opcionalmente comonomeros, en un reactor de autoclave, se obtiene un producto polimérico que tiene una distribución de peso molecular amplia, mientras la polimerización en un reactor tubular proporciona un producto polimérico que tiene una
- 15 distribución estrecha de peso molecular. Sorprendentemente, no obstante, por medio del uso de combinaciones de reactores tubulares y autoclave en serie, dependiendo de las condiciones de reacción y los porcentajes de monómero polimerizado en los reactores, es posible diseñar productos poliméricos con distribuciones de peso molecular muy estrechas. De esta forma, la distribución de peso molecular de los homo o copolímeros de polietileno puede manipularse con más flexibilidad que en un reactor de autoclave convencional o en un reactor tubular
- 20 convencional, al tiempo que se mantiene una elevada densidad polimérica.

- Los polímeros basados en etileno formados de acuerdo con la presente invención tienen las ventajas de conversión que se han mencionado anteriormente. Esto los distingue de otras formas de preparar polímeros de etileno similares, en un proceso tubular. En un aspecto, el polímero de la presente invención tiene una MWD más estrecha que otros polímeros formados en reactores similares que no usan el concepto de CTA de separación ( $Z1/Zi = 1$ ). Esto
- 25 se ejemplifica y cuantifica con la elasticidad en masa fundida – balance de índice en masa fundida, que es un método sensible para mostrar estas diferencias como se muestra en los ejemplos y ejemplos comparativos. También se ejemplifica por medio de la mejora de las propiedades ópticas de película asociadas a una MWD estrecha.

- En una realización, los polímeros basados en etileno de la presente invención tienen una densidad típica de 0,910 a 0,940, más normalmente de 0,915 a 0,940 e incluso más normalmente de 0,926 a 0,940, gramos por centímetro cúbico ( $\text{g/cc}$  o  $\text{g/cm}^3$ ). En una realización, los polímeros basados en etileno de la presente invención tienen un índice
- 30 típico en masa fundida ( $I_2$ ) de 0,1 a 100, más normalmente de 0,12 a 20 e incluso más preferentemente de 0,15 a 5, gramos por cada 10 minutos ( $\text{g/10 minutos}$ ) a  $190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$ . En una realización, los polímeros basados en etileno de la invención tienen un  $Mw/Mn$  típico de 4 a 20, o de 5 a 10, o de 5 a 6. En una realización, los polímeros basados en etileno de la presente invención tienen una elasticidad en masa fundida de 1 a 10, normalmente de 2-8, centiNewtons (cN). En una realización, los polímeros basados en etileno de la presente invención tienen dos o más de estas propiedades de densidad, índice en masa fundida,  $Mw/Mn$  y elasticidad en masa fundida.
- 35

- Los polímeros basados en etileno incluyen homopolímero de LDPE (preferido), y los copolímeros de alta presión incluyen etileno/acetato de vinilo (EVA), acrilato de etileno y etilo (EEA) y acrilato de etileno y butilo (EBA). Las aplicaciones de producto incluyen película retráctil de intercalado, película de etiquetado, película colada o soplada para LDPE tanto de densidad media ( $\geq 0,926 \text{ g/cm}^3$ ) como de densidad convencional ( $< 0,926 \text{ g/cm}^3$ ).
- 40

- Los polímeros de la invención se pueden mezclar con uno o más de otros polímeros tales como, pero sin limitarse a, polietileno de baja densidad (LLDPE), copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas tales como, pero sin limitarse a, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1; polietileno de alta densidad (HDPE) tal como HDPE de calidades HD 940-970 disponible en The Dow Chemical Company. La cantidad
- 45 de polímero de la invención en la mezcla puede variar ampliamente, pero normalmente es de 10 a 90, de 50 a 90, o de 70 a un 90 % en peso, basado en el peso de los polímeros en la mezcla. Si el polímero de la invención tiene una MWD relativamente estrecha (por ejemplo, por debajo de 6) entonces el polímero de la invención normalmente constituye una mayoría de la mezcla, es decir, es rico en LDPE, y contiene un 50 % en peso o más del polímero de la invención, basado en el peso de los polímeros de la mezcla. Si el polímero de la invención tiene una MWD
- 50 relativamente amplia (por ejemplo, 6 o más), entonces el polímero de la invención normalmente constituye una minoría de la mezcla, es decir, es pobre en LDPE, y contiene menos de un 50 % en peso del polímero de la invención, basado en el peso de los polímeros de la mezcla. Normalmente, las mezclas ricas en LDPE proporcionan buenas propiedades ópticas, y/o son útiles en la preparación de laminados. Normalmente, las mezclas de bajo contenido de LDPE exhiben una buena aptitud de procesado, y/o son útiles en dichas aplicaciones como
- 55 revestimiento de extrusión y de soplado de película.

#### *Aditivos*

Se pueden añadir uno o más aditivos a una composición que comprende un polímero de la invención. Dichos aditivos incluyen estabilizadores, materiales de relleno, tales como partículas orgánicas e inorgánicas, incluyendo



arcillas, talco, dióxido de titanio, zeolitas, metales en forma de polvo, fibras orgánicas e inorgánicas, incluyendo fibras de carbono, fibras de nitrato de silicio, alambre de acero o malla metálica, cordones de nailon o poliéster, partículas con tamaño nanométrico, arcillas y similares; agentes de adhesión, expansores de aceite, incluyendo aceites parafínicos o nafténicos. Además, se pueden añadir otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros que se preparan de acuerdo con el proceso de la invención, y polímeros preparados por otros procesos, a la composición de la invención.

#### Usos

El polímero de la presente invención se puede emplear en una diversidad de procesos de fabricación de termoplásticos convencionales para producir artículos útiles, incluyendo objetos que comprenden al menos una capa de película, tal como una película de monocapa, o al menos una capa en una película preparada por medio de procesos de revestimiento por colado, soplado, calandrado o extrusión; artículos moldeados, tales como artículos rotomoldeados, moldeados por inyección o moldeados por soplado; extrusiones, fibras; y materiales textiles tejidos y no tejidos. Las composiciones termoplásticas que comprenden el polímero etilénico incluyen mezclas con otros materiales naturales o sintéticos, polímeros, aditivos, agentes de refuerzo, aditivos resistentes a la ignición, antioxidantes, estabilizadores, colorantes, expansores, agentes de reticulación, agentes de soplado y plastificantes.

El polímero de la invención se puede usar en la producción de fibras para otras aplicaciones. Las fibras que se pueden preparar a partir del polímero de la presente invención, o una mezcla que comprende un polímero de la presente invención, incluyen fibras cortas, estopa, multi-componente, cubierta/núcleo, rizadas y de monofilamento. Los procesos apropiados de formación de fibras incluyen unión por hilado, técnicas de soplado en masa fundida, como se divulga en los documentos USP 4.340.563 (Appel et al.), 4.663.220 (Wisneski et al.), 4.668.566 (Nohr, et al.) y 4.322.027 (Reba), fibras hiladas por gel como se divulga en el documento USP 4.413.110 (Kavesh, et al.), materiales textiles tejidos y no tejidos, como se divulga en el documento USP 3.485.706 (May) o estructuras formadas por dichas fibras, incluyendo mezclas con otras fibras, tales como poliéster, nailon o algodón, artículos termoconformados, formas sometidas a extrusión, incluyendo extrusiones de perfil y co-extrusiones, artículos sometidos a calandrado, e hilos o fibras estiradas, rizadas o fruncidas.

El polímero de la invención se puede usar en una diversidad de películas, incluyendo pero sin limitarse a, películas retráctiles de transparencia, películas retráctiles de intercalado, películas estiradas por moldeo, películas para ensilaje, campanas estiradas, sellantes y láminas para pañales. Las películas formadas con el polímero de la invención, con frecuencia, exhiben propiedades ópticas deseables, por ejemplo, un valor de turbidez de 15, 12 o 10 por ciento y/o un valor de brillo mayor que 46, 52 o 56 %. En una realización, la película formada con el polímero de la presente invención exhibe un valor de turbidez menor de 15, 12 o 10 por ciento y/o un valor de brillo mayor de 46, 52 o 56 %.

El polímero de la invención también es útil en otras aplicaciones directas de uso final. El polímero de la invención es útil para operaciones de revestimiento de cables y alambres, en extrusión de láminas para operaciones de conformación de vacío, y artículos moldeados por conformación, incluyendo el uso de moldeo por inyección, proceso de moldeo por soplado o procesos de rotomoldeo. Las composiciones que comprenden el polímero de la invención también se pueden conformar para dar lugar a artículos fabricados usando técnicas convencionales de procesamiento de poliolefinas.

Otras aplicaciones apropiadas para el polímero de la invención incluyen películas elásticas y fibras; objetos de tacto suave, tales como mangos para cepillos dentales y mangos de aparatos; juntas y perfiles; adhesivos (incluyendo adhesivos de fusión en caliente y adhesivos sensibles a la presión); calzado (incluyendo suelas para zapatos y revestimientos para zapatos); partes interiores de automóviles y perfiles; bienes de espuma (de célula tanto abierta como cerrada); modificadores de impacto para otros polímeros termoplásticos tales como polietileno de alta densidad, polipropileno isotáctico, u otros polímeros de olefina; tejidos revestidos; tubos flexibles; tubos; cintas adhesivas para aislamiento; revestimientos para tapas; pavimentos; y modificadores de índice de viscosidad, también conocidos como modificadores de punto de fluidez, para lubricantes.

El tratamiento adicional del polímero de la presente invención se puede llevar a cabo para aplicación a otros usos finales. Por ejemplo, también se pueden formar las dispersiones (tanto acuosas como no acuosas) usando los presentes polímeros y formulaciones que los comprenden. Las espumas que comprenden el polímero de la invención también se pueden formar, como se divulga en la Publicación PCT N.º 2005/021622 (Strandeburg et al.). El polímero de la invención también se puede reticular por cualquier medio conocido, tal como el uso de peróxido, haz de electrones, silano, azida u otra técnica de reticulación. El polímero de la invención también se puede modificar químicamente, tal como por medio de injertado (por ejemplo mediante el uso de anhídrido maleico (MAH), silanos, u otro agente de injertado), halogenación, aminación, sulfonación u otra modificación química.

En una realización los polímeros de la invención y los de PCT/US10/60244 se usan en la construcción de revestimientos desprendibles para su uso en la producción de etiquetas adhesivas sensibles a la presión (PSA). Cada diseño avanzado de las resinas formadas por medio de estas invenciones cumple el rendimiento de revestimiento de película o por extrusión en combinación con la resistencia térmica elevada que es el resultado de una densidad de producto más elevada. Los polímeros de densidad media divulgados en el documento

PCT/US10/60244 son especialmente apropiados para revestimiento por extrusión y revestimientos desprendibles. Los polímeros de la presente invención son especialmente apropiados para películas de mono- y multi-capa.

En algunas realizaciones, los revestimientos desprendibles se preparan por medio de un proceso de dos etapas. La primera etapa es revestimiento de papel con una resina de poliolefina, por ejemplo, polietileno tal como LDPE. La segunda etapa es revestimiento y secado del papel revestido con poliolefina con una capa de silicona. La resina de poliolefina, de este modo, tiene que cumplir con diversos requisitos, es decir, debe exhibir una estabilidad de proceso de revestimiento por extrusión, adhesión de papel, y resistencia térmica en el horno de secado para la formación de silicona. Los polímeros con elevada densidad (de 0,26 a 0,935 g/cm<sup>3</sup>) muestran una resistencia térmica mejorada para la etapa secundaria de secado y formación de silicona en una aplicación de revestimiento por extrusión. Además, el LDPE formado por medio del proceso de estas invenciones tiene la limpieza requerida para los sistemas de silicona que contienen catalizador de elevado contenido en platino.

#### Definiciones

A menos que se afirme lo contrario, resulta implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, que todas las partes y porcentajes estén basados en peso y todos los métodos de ensayo sean actuales a la fecha de presentación de la presente divulgación.

Los intervalos numéricos de la presente divulgación son aproximados y, de este modo, incluyen valores fuera del intervalo, a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos incluyen todos los valores a partir de, e incluyendo, los valores inferior y superior, en incrementos de una unidad, con la condición de que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si una propiedad de la composición, propiedad física u otra, tal como por ejemplo, el peso molecular, la viscosidad, el índice en masa fundida, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc., y los subintervalos, tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., queden expresamente enumerados. Para los intervalos que contienen valores que son menores que uno o que contienen números fraccionarios mayores que uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.) se considera apropiado que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1. Para los intervalos que contienen números de dígito individuales menores de diez (por ejemplo, de 1 a 5), normalmente se considera que una unidad es 0,1. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende de manera específica, y debe considerarse que todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más elevado enumerados, se encuentran expresamente referidos en la presente divulgación. Se proporcionan los intervalos numéricos en la presente divulgación para, entre otras cosas, densidad, índice en masa fundida, peso molecular, cantidades de reactivos y condiciones de proceso.

El término "composición", según se usa en la presente memoria significa una combinación de dos o más materiales. Con respecto al polímero de la invención, una composición es un polímero de la invención en combinación con al menos otro material, por ejemplo, un aditivo, una sustancia de relleno, otro polímero, catalizador, etc.

El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica", tal y como se usa, significa una mezcla física homogénea (es decir, sin reacción) de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Una mezcla puede o no tener separación de fases. Una mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como viene determinado a partir de espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos-X y otros métodos conocidos en la técnica. La mezcla se puede llevar a cabo por medio de mezcla física de dos o más polímeros a nivel macro (por ejemplo, mezcla en masa fundida de resina o formación de compuestos) o a nivel micro (por ejemplo, formación simultánea dentro del mismo reactor).

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero, de este modo, engloba el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados únicamente a partir de un tipo de monómero teniendo en cuenta que se pueden incorporar cantidades traza de impurezas en la estructura polimérica), y al término "interpolímero" como se define a continuación.

El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por medio de polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (se hace referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "polímero basado en etileno" o "polímero de etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado basado en el peso del polímero y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

La expresión "interpolímero basado en etileno" o "interpolímero de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado basado en el peso del interpolímero, y comprende al menos un comonómero.

La expresión "zona del reactor", se refiere a una sección del reactor en la que tiene lugar una reacción de polimerización por radicales libres por medio de inyección de un sistema de iniciador, que sea capaz de

descomponerse en radicales en las condiciones dentro de la zona. Una zona del reactor puede ser una unidad de reactor separada o una parte de una unidad del reactor más grande. En una unidad de reactor de flujo pistón tubular, cada zona comienza donde se inyecta el iniciador nuevo. En una unidad de reactor de autoclave, las zonas se forman por medio de un dispositivo de separación, por ejemplo, un tabique deflector, que evita la retro mezcla. Cada zona del reactor tiene su propia alimentación de iniciador, al tiempo que se alimenta etileno, comonomero, agente de transferencia de cadena y otros componentes que se pueden transferir a partir de una zona de reacción anterior, y/o recién inyectados (mezclados o en forma de componentes separados).

La expresión "producto de reacción de la zona" se refiere a un polímero basado en etileno formado en condiciones de alta presión (por ejemplo, una presión de reacción mayor de 100 MPa) a través de un mecanismo de polimerización por radicales libres. Debido a la transferencia de hidrógeno intermolecular, se pueden reiniciar moléculas poliméricas muertas, dando como resultado la formación de ramificaciones de cadena larga (LCB) sobre la cadena principal polimérica original (lineal). En la zona del reactor, se inician nuevas moléculas poliméricas, y parte de las moléculas poliméricas formadas se someten a injertado sobre las moléculas poliméricas ya existentes para formar ramificaciones de cadena larga. El producto de reacción de zona se define como el polímero presente en el extremo de la zona del reactor.

La expresión "condiciones de polimerización" se refiere a parámetros de proceso bajo los cuales el iniciador que penetra en la zona del reactor se descompone al menos parcialmente en radicales, iniciando la polimerización. Las condiciones de polimerización incluyen, por ejemplo, presión, temperatura, concentraciones de reactivos y polímero, tiempo de residencia y distribución, afectando a la distribución de peso molecular y a la estructura del polímero. La influencia de las condiciones de polimerización sobre el producto polimérico se describe bien y se modeliza en S. Goto *et al.*, N.º Ref.1.

La expresión "sistema CTA" incluye un CTA individual o una mezcla de CTAs. Un sistema CTA incluye un componente capaz de transferir un átomo de hidrógeno a una molécula polimérica en desarrollo que contiene un radical por medio del cual el radical se transfiere a la molécula de CTA, el cual puede posteriormente iniciar el comienzo de una nueva cadena polimérica. CTA también se conoce como telogen o telómero. En una realización preferida de la invención, cada sistema CTA comprende un CTA individual.

La expresión "succión hasta un hiper compresor" se refiere al compresor final antes del reactor que lleva uno o más flujos de alimentación desde una presión inferior hasta la presión del reactor. La succión hasta un hiper compresor es la configuración de entrada de este compresor.

La expresión "descarga de hiper compresor" se refiere a la configuración de salida del hiper compresor.

#### *Métodos de Ensayo*

#### *Métodos de Ensayo Polimérico*

Densidad: Se preparan muestras para la medición de densidad de acuerdo con ASTM D 1928. Se comprimen las muestras a 190 °C y 210 MPa (30.000 psi) durante 3 minutos y posteriormente a (21 °C) y 207 MPa durante 1 minuto. Las mediciones se realizan en una hora de compresión de la muestra usando ASTM D792, Método B.

Índice en Masa Fundida: se miden el índice en masa fundida, o  $I_2$  (gramos/10 minutos) de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg. Se mide  $I_{10}$  con ASTM D1238, Condición 190 °C/2,18 kg.

Elasticidad en Masa Fundida: se mide la elasticidad en masa fundida usando un sistema DMELT. El sistema DMELT está formado por un plastómetro comercial, una balanza digital que comprende una cazoleta de muestra pesada habitual con un rodillo de tensión montado, y un rodillo de tracción controlado por un motor por etapas. El plastómetro produce una hebra polimérica fundida que se guía alrededor del rodillo de tensión sobre la cazoleta de la balanza y hasta y sobre otra polea antes del enrollado sobre el rodillo de tracción. La velocidad del rodillo de tracción se controla de forma precisa por medio de ordenador. Se determina la elasticidad en masa fundida como la fuerza sobre el rodillo de tracción a una relación de estirado específica (velocidad de recepción/velocidad de salida de la boquilla). La tecnología resulta aplicable a plásticos termoplásticos o termoestables.

Para la medición de elasticidad en masa fundida se somete una hebra polimérica en masa fundida a extrusión a partir de un recipiente de plastómetro convencional (MP600 Extrusion Plastometer (Metl Indexer) System Installation & Operation Manual (#020011560), Tinius Olsen, 1065 Easton Road, Horsham, PA 19044-8009; N.º Ref. 13.6) a una temperatura constante (190 °C) a través de una boquilla convencional ASTM D1238 MFR (altura de orificio (8,000 ± 0,025 mm) y diámetro (2,0955 ± 0,005 mm)) usando un pistón pesado. Se saca la fracción sometida a extrusión a través de una serie de rodillos de hilado libres sobre un rodillo accionado por un motor por etapas (Stepper Motor and Controller Operating Manual, Oriental Motor USA Corporation, 2570 W. 237th Street, Torrance, CA 90505; N.º Ref. 13.7) que se somete a una rampa a un intervalo de velocidad durante el análisis. Se registra la fuerza de la hebra polimérica que tira sobre el rodillo de tensión montado en la plataforma de equilibrio (Excellence Plus XP Precision Balance Operating Instructions, Mettler Toledo, 1990 Polaris Parkway, Columbus, Ohio 43240; N.º Ref. 13.8) por medio de un ordenador de control integrado. A partir de una regresión lineal de los datos de fuerza adquirida, se determina el valor final presentado en base a una relación de velocidad constante (33,2) o tensión

( $\ln[\text{Relación de Velocidad}] = 3,5$ ) de la velocidad de la hebra polimérica frente a la velocidad de salida de la boquilla. Se presentan los resultados de los análisis en unidades de centiNewtons (cN).

Cromatografía de Permeabilidad de Gel con Detector Triple (TDGPC): Se llevó a cabo el análisis de GPC con 3 detectores a temperatura elevada en un instrumento Alliance GPCV2000 (Waters Corp.) ajustado a 145 °C. El caudal para el GPC fue de 1 ml/min. El volumen de inyección es de 218,5 µl. La configuración de columna consiste en cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20 µm; 7,5 x 300 mm; Polymer Laboratories Ltd.).

La detección se logra por medio del uso de un detector IR4 de Polymer ChAR, equipado con un sensor-CH; un detector MALS DS Wyatt Technology Dawn (Wyatt Technology Corp. Santa Barbara, CA, EE.UU) equipado con un láser de ion de argón de 30 mW que opera a una  $\lambda = 488$  nm; y tres detectores de viscosidad capilar Waters. El detector MALS se calibra midiendo la intensidad de dispersión del disolvente TCB. La normalización de los fotodiodos se lleva a cabo inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con un peso molecular medio expresado en peso ( $M_w$ ) de 32.100 y una polidispersidad de 1,11. Se usa un incremento de índice de refracción específico ( $dn/dc$ ) de 0,104 ml/mg, para polietileno en TCB.

La calibración GPC convencional se hace con patrones PS 20 narrow (Polymer Laboratories, Ltd. Con peso moleculares dentro del intervalo de 580-7.500.000 g/mol. Se convierten los pesos moleculares pico de los patrones de poliestireno en peso moleculares de polietileno usando

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$$

siendo  $A \approx 0,39$ ,  $B = 1$ . El valor de A viene determinado por medio del uso de HDPE Dow 53494-38-4, un homopolímero de polietileno lineal con  $M_w$  de 115.000 g/mol. También se usa el material de referencia HDPE para calibrar el detector IR y el viscosímetro asumiendo un 100 % de recuperación en masa y una viscosidad intrínseca de 1,873 dl/g.

Se usa 1,2,4-triclorobenceno de calidad "Analizada por Baker" (J. T. Baker, Deventer, Países Bajos) que contenía 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania) como disolvente para la preparación de las muestras, así como también para los experimentos GPC con 3 detectores. Se obtiene HDPE SRM 14883 a partir del U.S National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, EE.UU.).

Se preparan las disoluciones de LDPE disolviendo las muestras con agitación suave durante tres horas a 160 °C. Se disuelven los patrones PS en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de la muestra para los experimentos de GPC con 3 detectores fue 1,5 mg/ml y las concentraciones de poliestireno de 0,2 mg/ml.

Un detector MALS mide la señal dispersada a partir de los polímeros o partículas en una muestra bajo diferentes ángulos de dispersión  $\theta$ . La ecuación básica de dispersión de luz (de M. Andersson, B. Witgren, K.-G. Wahlund, Anal. Chem. 75, 4279 (2003)) se puede escribir como

$$\sqrt{\frac{Kc}{R_\theta}} = \left( \frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} K_\theta^2 \sin^2 \left( \frac{\theta}{2} \right) \right)^{1/2}$$

en la que  $R_\theta$  es la relación de Rayleigh en exceso, K es una constante óptica, que depende, entre otras cosas, del incremento del índice de refracción específico ( $dn/dc$ ), c es la concentración del soluto, M es el peso molecular,  $R_g$  es el radio de giro, y  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente. El cálculo del peso molecular y el radio de giro a partir de los datos de dispersión de luz requieren la extrapolación al ángulo cero (véase también P. J. Wyatt, Anal. Chim. Acta 272, 1 (1993)). Esto se hace representando gráficamente  $(Kc/R_\theta)^{1/2}$  como función de  $\sin^2(\theta/2)$  en el denominado diagrama de Debye. Se puede calcular el peso molecular a partir del punto de cruce con el eje de ordenadas, y el radio de giro a partir de la pendiente de la curva. Se usan los métodos de Zimm y Berry para todos los datos. Se asume que el segundo coeficiente virial es despreciable. Se calculan los números de viscosidad intrínseca a partir de la viscosidad y las señales del detector de concentración tomando la relación de la viscosidad específica y la concentración de cada fracción de elución.

Se usa el soporte lógico ASTRA 4.72 (Wyatt Technology Corp.) para recoger las señales del detector IR, el viscosímetro y el detector MALS. El procesamiento de datos se lleva a cabo en con macros de Microsoft EXCEL de elaboración propia.

Los pesos moleculares calculados, y las distribuciones de peso molecular (?) se obtienen usando una constante de dispersión de luz procedente de uno o más patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración de índice de refracción,  $dn/dc$ , de 0,104. Generalmente, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de luz se deberían determinar a partir de un patrón lineal con un peso molecular en exceso de  $8,3 \cdot 10^{20}$  gramos (50.000 Dalton). Se puede obtener la calibración del viscosímetro usando los métodos descritos por el fabricante o alternativamente usando los valores publicados de los patrones lineales apropiados tales como los Materiales de Referencia de Patrón (SRM) 1475a, 1482a, 1483 o 1484a. Se asume que las concentraciones cromatográficas son suficientemente bajas para eliminar los efectos de direccionamiento del segundo coeficiente virial (efectos de concentración sobre el peso molecular).

Espectroscopia Mecánico Dinámica (DMS): se somete la resina a moldeo por compresión para dar lugar a una placa rectangular de 70 mm x 100 mm por 2 mm de espesor, a 150 °C durante 3 minutos a una presión de 1 MPa, seguido de 1 minuto a 15 MPa de presión. Posteriormente, se saca la muestra de la prensa y se enfría para inactivar hasta temperatura ambiente.

- 5 Se llevan a cabo reología en masa fundida, las oscilaciones de frecuencia a temperatura constante usando un Instrumento TA "Advanced Rheometric Expansion System (ARES)", equipado con placas paralelas de 25 mm, bajo purga de nitrógeno. Se coloca la muestra sobre una placa y se permite la fusión durante cinco minutos a 190 °C. Posteriormente, se cierran las placas hasta 2 mm, se adapta la muestra, y posteriormente se comienza el ensayo. El método tiene una estructura de retardo adicional de cinco minutos, para permitir el equilibrio de temperaturas. Los experimentos se llevan a cabo a 190 °C en un intervalo de frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. La amplitud de tensión es constante a 10 %. Se analiza la respuesta de tensión en términos de amplitud y fase, a partir de las cuales se calculan el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdida ( $G''$ ), la viscosidad dinámica  $\eta^*$  y  $\tan(\delta)$ .

#### Condiciones de Ensayo de Película

- 15 Turbidez: se toman muestras a partir de las muestras sometidas a medición de turbidez total y se preparan de acuerdo con ASTM D 1003. Se prepararon las películas como se describe en la sección experimental siguiente.

Brillo a 45°: se mide el brillo a 45° por medio de ASTM D-2457. Se prepararon las películas como se describe en la sección experimental siguiente.

#### Experimental

##### Cálculos para $Z_1$ , $Z_2$ y $Z_i$ :

- 20 La "concentración molar en la zona del reactor de CTA  $j$  en una zona de reactor  $i$  ( $[CTA]_{ji}$ )" se define como la "cantidad molar total de CTA recién inyectado en las zonas del reactor 1 a  $i$ " dividido entre la "cantidad molar total de etileno recién inyectado en las zonas del reactor 1 a  $i$ ". Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación A.

$$[CTA]_{ji} = \frac{\sum_{k=1}^i n_{CTA,jk}}{\sum_{k=1}^i n_{et,k}} \quad (\text{Ecuación A})$$

- 25 En la ecuación A,  $j \geq 1$ ,  $n_{CTA,ji}$  es la "cantidad de moles de  $j$ ht CTA recién inyectados en la zona del reactor  $i$ th", y  $n_{et,i}$  es la "cantidad de moles de etileno recién inyectado en la zona del reactor  $i$ th".

- La "actividad de transferencia de un (sistema) CTA en la zona del reactor  $i$ " se define como la "suma de la concentración molar en la zona del reactor de cada CTA en la zona del reactor" multiplicado por su constante de actividad de transferencia de cadena ( $C_s$ ). La constante de actividad de transferencia de cadena ( $C_s$ ) la relación de las velocidades de reacción  $K_s/K_p$ , a una presión de referencia (1360 atm) y la temperatura de referencia (130 °C). Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación B, en la que  $n_{comp,i}$  es el número total de CTAs en la zona del reactor  $i$ .

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

De este modo, la relación  $Z_1/Z_i$  se muestra a continuación en la Ecuación C.

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j1} \cdot C_{s,j}}{\sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{ji} \cdot C_{s,j}} \quad (\text{Ecuación C})$$

- 35 Los valores de constante de transferencia de cadena ( $C_s$ ) para algunos agentes de transferencia de cadena se muestran a continuación en la Tabla B, que muestra las constantes de transferencia de cadena ( $C_s$ ) por ejemplo agentes de transferencia de cadena procedentes de Mortimer a 130 °C y 1360 atm.

Tabla B

Valores  $-C_s$  Medidos según Mortimer a 130 °C y 1360 atm en las Referencias 3 y 4

CTA	$C_s$ a 130 °C y 1360 atm
Propano	0,0030
Iso-butano	0,0072
Propileno	0,0122

Iso-propanol	0,0144
Acetona	0,0168
1-Buteno	0,047
Etil metil cetona	0,060
Propionaldehído	0,33
Terc-butanotiol	15

- Ref. N.º 2: G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; vol. 4, p 881-900 (1966)
- Ref. N.º 3: G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV. Additional study at 1360 atm and 130 °C; vol. 8, p 1513-1523 (1970)
- Ref. N.º 4: G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Part A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Part VII. Very reactive and depletable transfer agents; vol. 10, p 163-168 (1972)

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

5

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

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_2 \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_2} \text{ (Ecuación E)}$$

10

Para cinco de las seis polymerizaciones (tres de la invención, y dos comparativas) comentadas a continuación, únicamente se usó un CTA. Para una de las polymerizaciones comparativas, se usaron dos CTAs como el sistema CTA. Se usan cuatro zonas de reacción configuradas como A A T T. La zona 1 del reactor es A, la zona 2 del reactor es A, la zona 3 del reactor es T, la zona 4 del reactor es T. CTA se inyecta en las zonas 1 y 2, únicamente se inyecta en las zonas 3 y 4, no obstante, normalmente parte de CTA se lleva a cabo en las zonas 3 y 4 en las zonas 1 y 2. No se añade CTA a las zonas de reactor 3 y 4.

Únicamente un CTA implica que  $C_s$  disminuye las ecuaciones, y de esta forma, se usa la Ecuación E para la mayoría de los ejemplos, como se muestra a continuación.

$$\begin{aligned} \frac{Z_1}{Z_2} &= \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_2 \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_2} = \frac{\sum_{k=1}^1 n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^1 n_{eth_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1}^2 n_{eth_k}}{\sum_{k=1}^2 n_{CTA_k}} \\ &= \frac{\sum_{k=1}^2 n_{eth_k}}{\sum_{k=1}^1 n_{eth_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1}^1 n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^2 n_{CTA_k}} = \frac{n_{eth_1} + n_{eth_2}}{n_{eth_1}} \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}} \end{aligned}$$

15

Además, la parte tubular del sistema de reactor de tubo/AC (que es el sistema usado para generar todos los ejemplos) se puede considerar como las zonas del reactor 3 y 4, en las que ambas zonas no reciben nada de etileno recién inyectado adicional o CTA. Esto significa que la Ecuación E se convierte en lo que se muestra a continuación. Por ello,  $Z_1/Z_4 = Z_1/Z_3 = Z_1/Z_2$ .

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{[CTA]_1 \cdot C_s}{[CTA]_i \cdot C_s} = \frac{[CTA]_1}{[CTA]_i} = \frac{\sum_{k=1} n_{CTA_k}}{\sum_{k=1} n_{eth_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1} n_{eth_k}}{\sum_{k=1} n_{CTA_k}}$$

$$= \frac{\sum_{k=1}^i n_{eth_k}}{\sum_{k=1}^i n_{eth_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1}^1 n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^i n_{CTA_k}} = \frac{\sum_{k=1}^2 n_{eth_k}}{\sum_{k=1}^1 n_{eth_k}} \cdot \frac{\sum_{k=1}^1 n_{CTA_k}}{\sum_{k=1}^2 n_{CTA_k}} = \frac{Z_1}{Z_2}, i \geq 3$$

Además, para todos los ejemplos,  $n_{eth1} = n_{eth2}$ , y de este modo, la relación se simplifica de forma adicional como se muestra a continuación.

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{n_{eth_1} + n_{eth_2}}{n_{eth_1}} \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}} =$$

$$\frac{n_{eth_1} + n_{eth_1}}{n_{eth_1}} \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}} = 2 \cdot \frac{n_{CTA_1}}{n_{CTA_1} + n_{CTA_2}}$$

## 5 Polimerización y Polímeros

*Ejemplo Comparativo 1: la MEK de reposición (CTA) se divide igualmente sobre ambas zonas de reacción del autoclave (1 y 2).*

Presión del reactor: 244 MPa (2440 bar)

Tiempo de residencia en el autoclave (AC): 55 segundos

10 Tiempo de residencia tubular: 80 segundos.

Se inyecta peroxipervivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor de autoclave. Al comienzo de las dos zonas del reactor tubular, se inyecta una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

15 Zona superior de autoclave (50 % de etileno): Entrada 39 °C; control 171 °C

Zona inferior de autoclave (50 % de etileno): Entrada: 35 °C; control 171 °C

Control de 1ª zona del tubo: 271 °C

Control de 2ª zona del tubo: 271 °C

20 Se usa etil metil cetona (MEK) como agente de transferencia de cadena. La MEK reciclada (tras la conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclaje de baja presión y/o la purga parcial) se divide igualmente sobre ambas corrientes de alimentación de etileno en el reactor y ambas zonas de reacción AC. La MEK de reposición nueva (para mantener la concentración de MEK con el fin de controlar/variar MI) se divide igualmente entre ambas zonas de reacción AC.

Para esta polimerización, para la muestra media

25 
$$\frac{Z_1}{Z_2} = 2 \cdot \frac{8204}{8204 + 8204} = 1$$

*Toma de muestra de producto*

Se toman las muestras para medir los resultados de reología del polímero, y se toma la muestra media (1d) para la evaluación de la película soplada. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo Comparativo 1a – 1d Resultados de reología y Concentraciones MEK

Muestra*	Índice en masa fundida	Elasticidad en masa fundida	Zona 1 de alimentación de MEK (AC)	Zona 2 de alimentación de MEK (AC)	Z1/Z2	ESTI
	dg/min	cN	ppm Molar	ppm Molar		
1a	2,77	2,38	8410	8410	1,00	0,925
1b	3,47	1,96	8220	8220	1,00	0,934
1c	2,85	2,30	7981	7981	1,00	0,934
1d	3,03	2,21	8204	8204	1,00	0,931

\*Las muestras 1a-1c son muestras reales de polimerización final. La muestra 1d representa la media de las muestras 1a-1c.

5

*Ejemplo de la Invención 2: la MEK de reposición (CTA) se envía a la zona de reacción superior del autoclave.*

Presión del reactor: 244 MPa (2440 bar)

Tiempo de residencia en el autoclave: 55 segundos

Tiempo de residencia tubular: 80 segundos.

- 10 Se inyecta peroxiperivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor de autoclave. Al comienzo de las dos zonas del reactor tubular, se inyecta una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

Zona superior de autoclave (50 % de etileno): Entrada 39 °C; control 171 °C

- 15 Zona inferior de autoclave (50 % de etileno): Entrada: 35 °C; control 171° °C

Control de 1ª zona del tubo: 259 °C

Control de 2ª zona del tubo: 258 °C

- 20 Se usa etil metil cetona (MEK) como agente de transferencia de cadena. La MEK reciclada (tras la conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclaje de baja presión y/o la purga parcial) se divide igualmente sobre ambas corrientes de alimentación de etileno en el reactor y ambas zonas de reacción AC. La MEK de reposición nueva (para mantener la concentración de MEK con el fin de controlar MI) se alimenta dentro de la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona superior del autoclave.

Para esta polimerización, para la muestra media

$$\frac{Z_1}{Z_2} = 2 \cdot \frac{8533}{8533 + 6751} = 1,12$$

- 25 *Toma de muestra de producto*

Se toman las muestras para medir la respuesta de reología del polímero, y se toma la muestra media (2e) para la evaluación de la película soplada. Los resultados se presentan en la Tabla 2.



Tabla 2

Ejemplo 2 Resultados de Reología y Concentraciones de MEK

Muestra*	Índice en masa fundida	Elasticidad en masa fundida	Zona 1 de alimentación de MEK (AC)	Zona 2 de alimentación de MEK (AC)	Z1/Z2	ESTI
	dg/min	cN	ppm Molar	ppm Molar		
2a	3,07	2,02	8488	6750	1,11	0,918
2b	2,95	2,08	8532	6728	1,11	0,902
2c	3,06	2,03	8530	6747	1,11	0,905
2d	3,01	2,02	8581	6779	1,11	0,903
2e	3,02	2,04	8533	6751	1,11	0,907

\*Las muestras 2a-2d son muestras reales de polimerización final. La muestra 2e representa la media de las muestras 2a-2e.

*Ejemplo de la Invención 3: la MEK de reposición (CTA) se divide igualmente sobre ambas zonas de reacción del autoclave (1 y 2).*

Presión del reactor: 244 MPa (2440 bar)

Tiempo de residencia en el autoclave: 55 segundos

Tiempo de residencia tubular: 80 segundos.

Se inyecta peroxiperpivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor de autoclave. Al comienzo de las dos zonas del reactor tubular, se inyecta una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

Zona superior de autoclave (50 % de etileno): Entrada 43 °C; control 171 °C

Zona inferior de autoclave (50 % de etileno): Entrada: 40 °C; control 171° °C

Control de 1ª zona del tubo: 272 °C

Control de 2ª zona del tubo: 271 °C

Se usa etil metil cetona (MEK) como agente de transferencia de cadena. La MEK reciclada (tras la conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclaje de baja presión y/o la purga parcial) se divide igualmente sobre ambas corrientes de alimentación de etileno en el reactor y ambas zonas de reacción AC. La MEK de reposición nueva (para mantener la concentración de MEK con el fin de controlar/variar MI) se divide igualmente sobre ambas zonas de reacción AC. Adicionalmente, se mantiene un bajo nivel de propileno (0,7 % en volumen) en la alimentación del reactor para controlar la densidad del producto.

Para esta polimerización, para la muestra media

$$\frac{Z_1}{Z_2} = 2 - \frac{4317 \times 0,06 + 7000 \times 0,0122}{4317 \times 0,06 + 7000 \times 0,0122 + 4317 \times 0,06 + 7000 \times 0,0122} - 1$$

Toma de muestra de producto:

Se toman las muestras para medir la respuesta de reología del polímero, y se toma la muestra media (3d) para la evaluación de la película soplada. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo Comparativo 3 Resultados de Reología y Concentración de MEK

Muestra*	Índice en masa fundida	Elasticidad en masa fundida	Zona 1 de alimentación de MEK	Zona 2 de alimentación de MEK	Zona 1 de alimentación de Prop AC	Zona 2 de alimentación de Prop AC	Z1/Z2	ESTI
	dg/min	cN	ppm Molar	ppm Molar	ppm Molar	ppm Molar		
3a	0,59	9,37	4319	4319	7000	7000	1,00	1,019
3b	0,58	9,86	4293	4293	7000	7000	1,00	1,024
3c	0,61	9,43	4338	4338	7000	7000	1,00	1,021
3d	0,59	9,55	4317	4317	7000	7000	1,00	1,021

\*Las muestras 3a-3c son muestras reales de polimerización final. La muestra 3d representa la media de las muestras 3a-3c.

*Ejemplo de la Invención 4: la MEK de reposición (CTA) se envía a la zona de reacción superior del autoclave.*

Presión del reactor: 244 MPa (2440 bar)

Tiempo de residencia en el autoclave (AC): 55 segundos

Tiempo de residencia tubular: 80 segundos.

Se inyecta peroxipivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor de autoclave. Al comienzo de las dos zonas del reactor tubular, se inyecta una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

Zona superior de autoclave (50 % de etileno): Entrada 43 °C; control 171 °C

Zona inferior de autoclave (50 % de etileno): Entrada: 40 °C; control 171° °C

Control de 1ª zona del tubo: 273 °C

Control de 2ª zona del tubo: 271 °C

Se usa etil metil cetona (MEK) como agente de transferencia de cadena. La MEK reciclada (tras la conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclaje de baja presión y/o la purga parcial) se divide igualmente sobre ambas corrientes de alimentación de etileno en el reactor y ambas zonas de reacción del autoclave. La MEK de reposición nueva (para mantener la concentración de MEK con el fin de controlar MI) se alimenta a la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona superior del autoclave. No se añade propileno y no está presente en las alimentaciones del reactor.

Para esta polimerización, para la muestra media

$$\frac{Z_1}{Z_2} = 2 \cdot \frac{6370}{6370 + 5091} = 1,11$$

Toma de muestra de producto:

Se toman las muestras para medir la respuesta de reología del polímero, y se toma la muestra media (4d) para la evaluación de la película soplada. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4

## Ejemplo 4a-4d – Resultados de reología y Concentración de MEK

Muestra*	Índice en masa fundida	Elasticidad en masa fundida	Zona 1 de alimentación de MEK AC	Zona 2 de alimentación de MEK AC	Z1/Z2	ESTI
	dg/min	cN	ppm Molar	ppm Molar		
4a	0,49	9,62	6377	5103	1,11	0,985
4b	0,60	9,00	6454	5164	1,11	0,968
4c	0,58	9,13	6279	5009	1,11	0,979
4d	0,56	9,25	6370	5091	1,11	0,977

\*Las muestras 4a-4c son muestras reales de polimerización final. La muestra 4d representa la media de las muestras 4a-4c.

*Ejemplo de la Invención 5: el propileno de reposición (CTA) se divide igualmente sobre ambas zonas de reacción del autoclave (1 y 2).*

Presión del reactor: 200 MPa (2000 bar)

Tiempo de residencia en el autoclave (AC): 55 segundos

Tiempo de residencia tubular: 80 segundos.

Se inyecta peroxipervivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor de autoclave. Al comienzo de las dos zonas del reactor tubular, se inyecta una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

Zona superior de autoclave (50 % de etileno): Entrada 40 °C; control 202 °C

Zona inferior de autoclave (50 % de etileno): Entrada: 36 °C; control 236 °C

Control de 1ª zona del tubo: 275 °C

Control de 2ª zona del tubo: 275 °C

Se usa propileno como agente de transferencia de cadena. El propileno reciclado (tras la conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclaje de baja presión y/o la purga parcial) se divide igualmente sobre ambas corrientes de alimentación de etileno en el reactor y ambas zonas de reacción AC. El propileno de reposición nuevo (para mantener la concentración de propileno con el fin de controlar MI) se divide igualmente sobre ambas zonas de reacción AC.

*Toma de muestra de producto*

Se toman las muestras para medir la respuesta de reología del polímero y la evaluación de la película soplada. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5

## Ejemplo Comparativo 5 – Resultados de Reología y Concentraciones de Propileno

Muestra	Índice en masa fundida	Elasticidad en masa fundida	Zona 1 de alimentación de propileno AC	Zona 2 de alimentación de propileno AC	Z1/Z2	ESTI
	dg/min	cN	ppm Molar	ppm Molar		
5	1,07	13,10	16120	16120	1	1,183

*Ejemplo de la Invención 6: el propileno de reposición (CTA) se envía a la zona de reacción superior del autoclave.*

Presión del reactor: 200 MPa (2000 bar)

Tiempo de residencia en el autoclave (AC): 55 segundos

Tiempo de residencia tubular: 80 segundos.

- 5 Se inyecta peroxipervivalato de terc-butilo (TBPV) como iniciador de radicales libres en cada zona del reactor de autoclave. Al comienzo de las dos zonas del reactor tubular, se inyecta una mezcla de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) como iniciador de radicales libres adicional.

Condiciones de temperatura:

Zona superior de autoclave (50 % de etileno): Entrada 40 °C; control 203 °C

- 10 Zona inferior de autoclave (50 % de etileno): Entrada: 36 °C; control 236 °C

Control de 1ª zona del tubo: 275 °C

Control de 2ª zona del tubo: 275 °C

- 15 Se usa propileno como agente de transferencia de cadena. El propileno reciclado (tras la conversión parcial en el reactor, condensación parcial en la sección de reciclaje de baja presión y/o la purga parcial) se divide igualmente sobre ambas corrientes de alimentación de etileno en el reactor y ambas zonas de reacción AC. El propileno de reposición nuevo (para mantener la concentración de propileno con el fin de controlar MI) se divide igualmente en la corriente de alimentación de etileno enviada a la zona superior del autoclave.

*Toma de muestra de producto*

- 20 Se toman las muestras para medir la respuesta de reología del polímero y la evaluación de la película soplada. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo 6 Resultados de Reología y Concentraciones de Propileno

Muestra	Índice en masa fundida	Elasticidad en masa fundida	Zona 1 de alimentación de propileno AC	Zona 2 de alimentación de propileno AC	Z1/Z2	ESTI
	dg/min	cN	ppm Molar	ppm Molar		
6	0,95	13,32	15450	11470	1,15	1,156

*Índice de Afinado por Cizalladura Mejorado (ESTI)*

- 25 El índice de afinado por cizalladura mejorado es una métrica de DMS (espectrometría mecánico dinámica, a.k.a reología de cizalladura oscilatoria, como se ha descrito anteriormente), procedente de dos variables medidas de forma común que capturan la amplitud o estrechez de MWD de LDPEs, por medio de eliminación del efecto dominante del índice en masa fundida. Todo lo que se requiere es una oscilación de frecuencia individual de 0,1 rad/s a 100 rad/s a 190 °C. El ESTI se define como:

30 
$$ESTI = \frac{16,77 \cdot |\eta^*(0,1)|^{0,3824}}{|\eta^*(100)|}$$

en la que  $|\eta^*(\omega)|$  es la magnitud de la viscosidad compleja a la frecuencia  $\omega$ .

- 35 El Ejemplo Comparativo y los Ejemplos de la Invención 1-4 presentan un acuerdo satisfactorio entre la anchura MWD como queda probado por medio de ESTI y la anchura MWD como queda probado por MI-ME. El ESTI del Ejemplo Comparativo 5 y Ejemplo de la Invención 6 también muestra el efecto de estrechamiento como se observa en la Figura 6.

Tabla 7

Propiedades de los Polímeros de Ejemplo

Ejemplo N.º	Z1/Z2	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Mw/Mn	MI (dg/min)	ME (cN)
Ej. Comp. 1a	1,00	931	5,64	2,77	2,38
Ej. Comp. 1b	1,00	931	5,34	3,47	1,96
Ej. Comp. 1c	1,00	930	5,56	2,85	2,30
Ej. Comp. 1d	1,00	930	5,51	3,03	2,21
Ejemplo 2a	1,11	930	5,23	3,07	2,02
Ejemplo 2b	1,11	931	5,34	2,95	2,08
Ejemplo 2c	1,11	930	5,44	3,06	2,03
Ejemplo 2d	1,11	931	5,43	3,01	2,02
Ejemplo 2e	1,11	930	5,36	3,02	2,04
Ej. Comp. 3a	1,00	927	6,11	0,59	9,37
Ej. Comp. 3b	1,00	927	5,92	0,58	9,86
Ej. Comp. 3c	1,00	925	5,79	0,61	9,43
Ej. Comp. 3d	1,00	927	5,94	0,59	9,55
Ejemplo 4a	1,11	929	5,83	0,49	9,62
Ejemplo 4b	1,11	929	5,45	0,60	9,00
Ejemplo 4c	1,11	929	5,75	0,58	9,13
Ejemplo 4d	1,11	929	5,68	0,56	9,25
Ej. Comp. 5	1,00	919	9,62	1,07	13,10
Ejemplo 6	1,15	919	9,61	0,95	13,32

5 *Polímeros y Películas*

Se formó cada una de las películas usando los parámetros de procedimiento mostrados en la Tabla 8. Se preparó la película de la Invención 1 a partir de una muestra del polímero (densidad de 0,930 g/cc) formada en el Ejemplo 2, representado de la mejor manera por la muestra 2e en términos de sus características de reología de polímero (MI, ME y ESTI). Se preparó la película de la Invención 2 a partir de una muestra del polímero (densidad de 0,929 g/cc) preparada en el Ejemplo 4, representado de la mejor manera por la muestra 4d en términos de sus características de reología de polímero (MI, ME y ESTI).

Se preparó la película de la Invención 3 a partir de una muestra del polímero (densidad de 0,919 g/cc) preparada en el Ejemplo 6.

Se preparó la película Comparativa 1 a partir de una muestra del polímero (0,930 g/cc) preparada en el Ejemplo Comparativo 1, representado de la mejor manera por la muestra 1d en términos de sus características de reología de polímero (MI, ME y ESTI).

Se preparó la película Comparativa 2 a partir de una muestra del polímero (densidad de 0,927 g/cc) preparada en el Ejemplo Comparativo 3, representado de la mejor manera por la muestra 3d en términos de sus características de reología de polímero (MI, ME y ESTI).

Se preparó la película 3 a partir de la muestra del polímero (densidad de 0,919 g/cc) preparada en el Ejemplo

## Comparativo 5.

5 Se prepararon todas las muestras con un “husillo revestido de cromo de 25/1 (relación de compresión 3/1; zona de alimentación 10D; zona de transición 3D; zona de medición 12D)”, que conectaba a una “boquilla de 25 mm de diámetro”. No se usó enfriamiento de burbuja interna. Los parámetros generales de película soplada usados para producir la película soplada se muestran en la Tabla 8. Se usaron las mismas condiciones para todos los ejemplos y ejemplos comparativos. El Recipiente 1 del perfil de temperatura está más próximo a la tolva de pellas, seguido del Recipiente 2, que está seguido del Recipiente 3, que está seguido por el Recipiente 4. Se midió el espesor de las películas por medio de micrómetro.

Tabla 8

10

Condiciones de Fabricación de Película Soplada

Parámetro	
Relación de soplado (BUR)	2,75
Rendimiento (kg/h)	1,8
Espesor de película (µm)(micrómetros)	50 ± 1,0
Separación de boquilla (mm)	0,8
Temperatura del aire (°C)	23
Perfil de Temperatura (°C)	
Recipiente 1	150
Recipiente 2	165
Recipiente 3	175
Recipiente 4	175
Boquilla	175

Las películas y sus propiedades ópticas se muestran en las Tablas 9-11 siguientes y en las Figuras 3-5, respectivamente. Todos los intervalos y desviaciones estándar se basan en diez mediciones por muestra.

Tabla 9

15

Propiedades Ópticas de las Muestras de Película Soplada del Ejemplo Comparativo 1d y Ejemplo 2e

Ejemplo N.º	Turbidez (%)	Brillo a 45° (%)
Ejemplo Comparativo 1d	11,4 ± 0,4	54,8 ± 0,9
Ejemplo 2e	10,7 ± 0,4	57,5 ± 1,0

Tabla 10

Propiedades Ópticas de las Muestras de Película Soplada del Ejemplo Comparativo 3d y Ejemplo 4d

Ejemplo N.º	Turbidez (%)	Brillo a 45° (%)
Ejemplo Comparativo 3d	12,2 ± 0,2	46,4 ± 0,9
Ejemplo 4d	7,9 ± 0,1	59,9 ± 0,8

20

Tabla 11

Propiedades Ópticas de las Muestras de Película Soplada del Ejemplo Comparativo 5 y Ejemplo 6

Ejemplo N.º	Turbidez (%)	Brillo a 45° (%)
Ejemplo Comparativo 5	28,1 ± 0,7	15,1 ± 1,9
Ejemplo 6	27,1 ± 0,6	17,3 ± 2,2

Los polímeros producidos en la presente memoria son de tres clases de índice en masa fundida, uno entre 2 y 4 dg/min de MI, uno entre 0,4 y 0,7 dg/min de MI y uno entre 0,9 y 1,1 dg/min. La elasticidad en masa fundida y el ESTI como función del índice en masa fundida son técnicas sensibles, y muestran que, para los ejemplos de la invención, se obtiene una clara tendencia de menor elasticidad en masa fundida y menor ESTI. Esto es una consecuencia directa de la configuración CTA de la presente invención, lo cual conduce a una distribución de peso molecular más estrecha. Las mediciones de película bajo condiciones fijas muestran que esta menor elasticidad en masa fundida se traduce en mejores propiedades ópticas. Los polímeros son tan estrechos como los productos de película LDPE tubulares mejores de su clase, al tiempo que se preparan en condiciones de proceso ventajosas, principalmente una conversión más elevada.

## REIVINDICACIONES

1.- Un proceso de polimerización de alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el proceso las etapas de:

5 A. Inyectar una primera corriente de alimentación que comprende un sistema de agente de transferencia de cadena (sistema CTA) y etileno en una primera zona de reactor de autoclave que opera en condiciones de polimerización para producir un primer producto de reacción, presentando el sistema CTA de la primera zona del reactor una actividad de transferencia Z1; y

10 B. (1) Transferir al menos parte del producto de reacción de la primera zona a una segunda zona de reactor seleccionada entre una segunda zona de reactor de autoclave o una zona de reactor tubular y operar en condiciones de polimerización, y (2) inyectar de nuevo una segunda alimentación que comprende un sistema CTA y etileno en la segunda zona del reactor para producir un producto de reacción de la segunda zona, con la condición de que el sistema CTA de la segunda zona del reactor tenga actividad de transferencia de Z2; y

con la condición de que la relación Z1:Z2 sea mayor de 1,00.

15 2.- El proceso de la reivindicación 1, que además comprende una o más etapas de transferencia de un producto de reacción de zona producido en una zona de reacción (ith-1) a una zona de reacción (ith), en el que  $3 \leq i \leq n$ , y  $n \geq 3$ , operando cada zona en condiciones de polimerización, y opcionalmente añadir una alimentación (ith) que comprende un sistema CTA en el interior de la zona de reacción (ith), presentando el sistema CTA de la zona de reacción (ith) una actividad de transferencia de Zi con la condición de que la relación de Z1/Zi sea mayor que 1,00.

20 3.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una parte del producto de reacción de la primera zona se transfiere a una segunda zona de reactor de autoclave.

4.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que al menos parte del producto de reacción de la primera zona se transfiere a una zona de reactor tubular.

5.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que cada alimentación en cada zona de reactor contiene el mismo sistema CTA.

25 6.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un CTA tiene una constante de transferencia de cadena Cs mayor que 0,003.

7.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que cada una de las condiciones de polimerización en las zonas del reactor, independientemente, comprende una temperatura mayor o igual que 100 °C, y una presión mayor o igual que 100 MPa.

30 8.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la relación Z1/Z2 y cada relación Z1/Zi son mayores que 1,03.

9.- El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la relación Z1/Z2 y cada relación Z1/Zi es menor que 10.

35 10.- Un polímero basado en etileno preparado por medio de un proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

11.- El polímero basado en etileno de la reivindicación 10 que además comprende una densidad de 0,926 a 0,94 g/cm<sup>3</sup> y un índice en masa fundida de 0,2 a 5 g/10 minutos.

12.- El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones 10-11, en el que el polímero es un homopolímero de polietileno.

40 13.- El polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones 10-11, en el que el polímero es un interpolímero basado en etileno.

14.- Una composición que comprende el polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones 10-13.

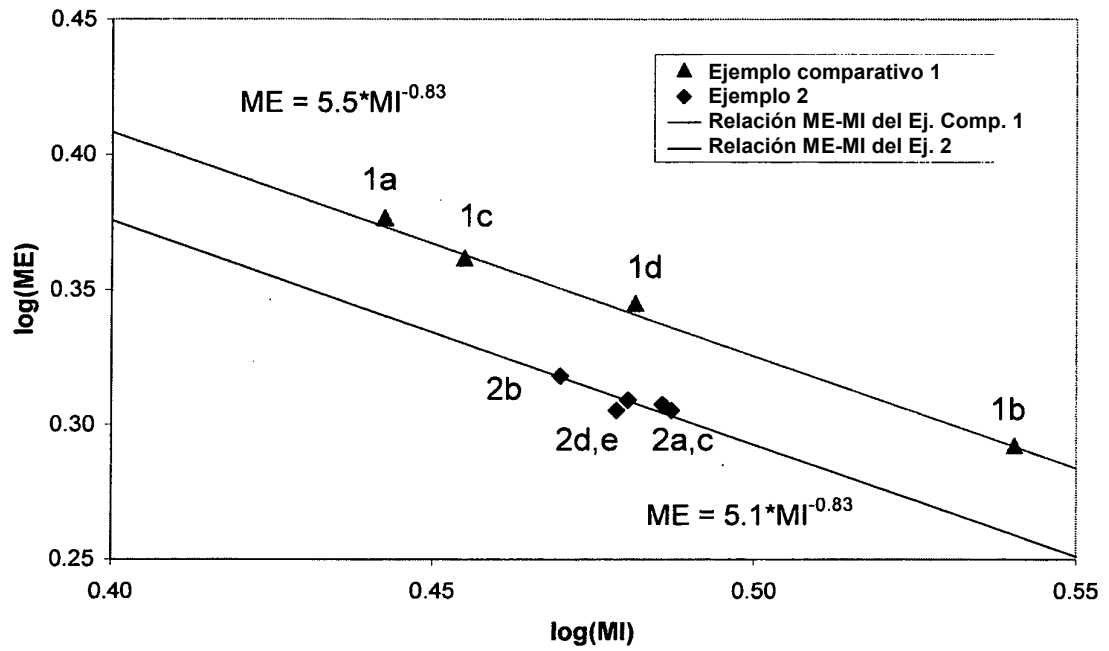
15.- Un artículo que comprende al menos un componente que comprende el polímero basado en etileno de cualquiera de las reivindicaciones 10-13.

45



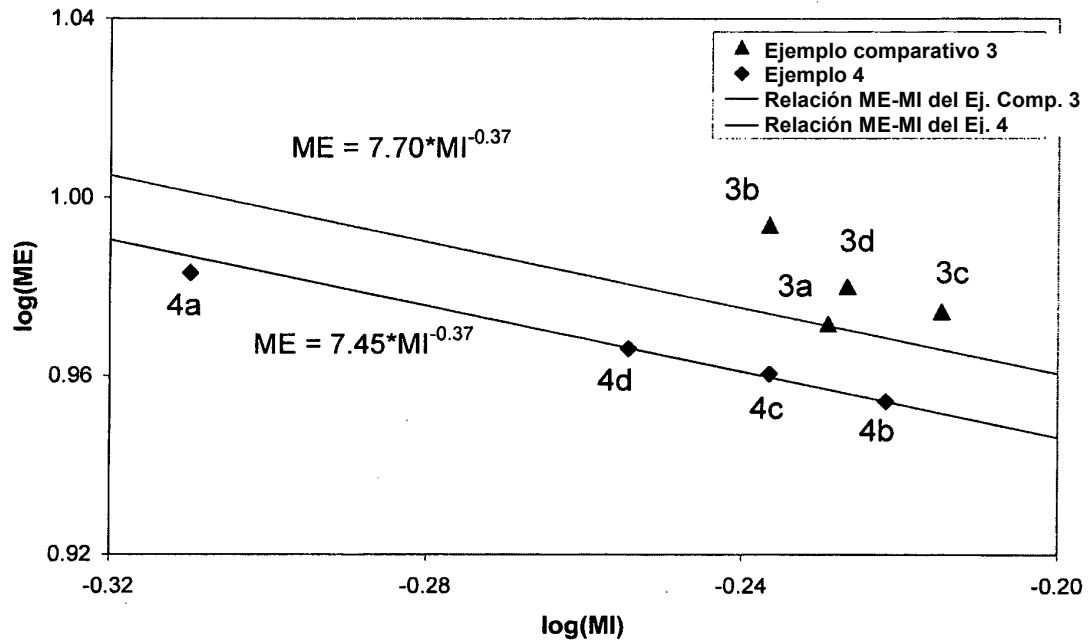
**FIG 1**

*Elasticidad en masa fundida (ME) como función del índice en masa fundida (MI) para el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo 2.*



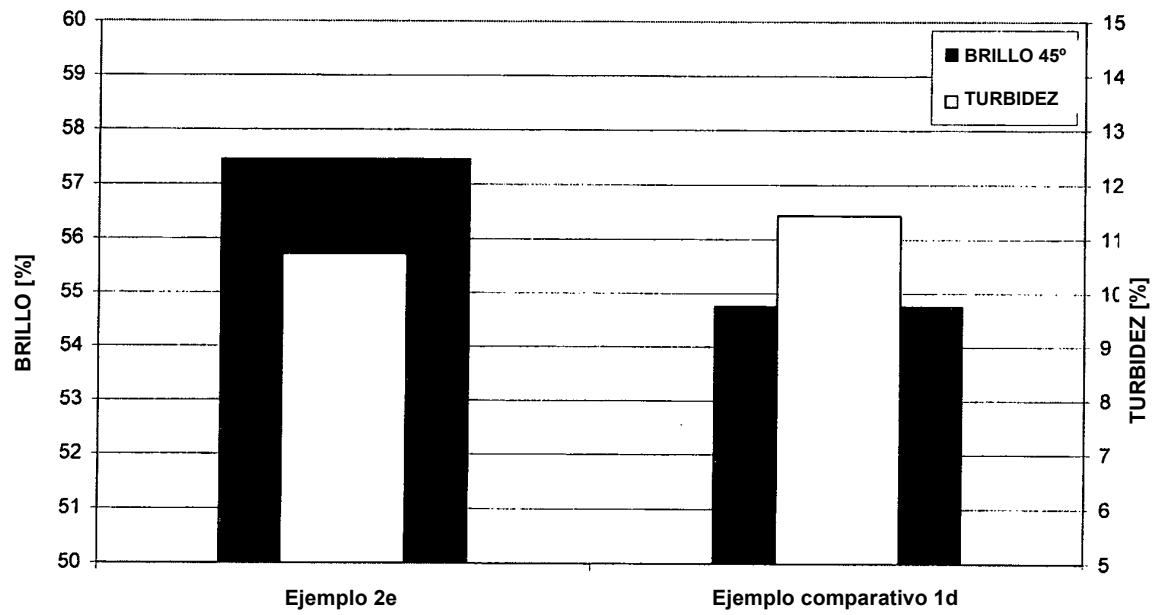
**FIG. 2**

*Elasticidad en masa fundida (ME) como función del índice en masa fundida (MI) para el Ejemplo Comparativo 3 y el Ejemplo 4.*



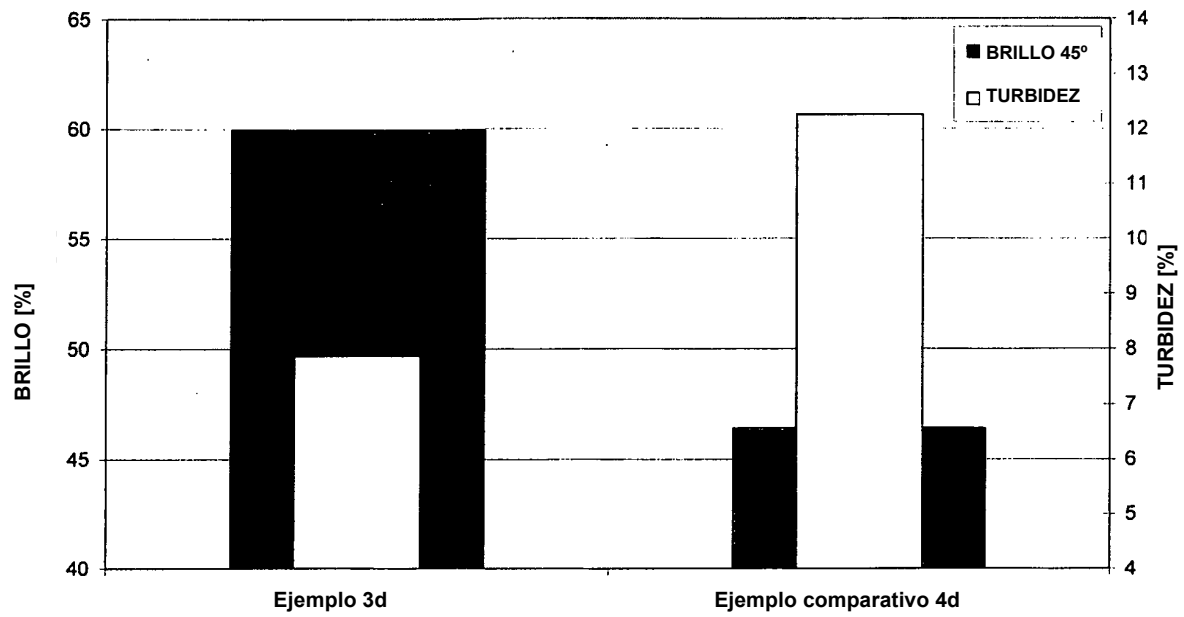
**FIG. 3**

*Propiedades ópticas de muestras de película soplada del Ejemplo Comparativo 1d y Ejemplo 2e*



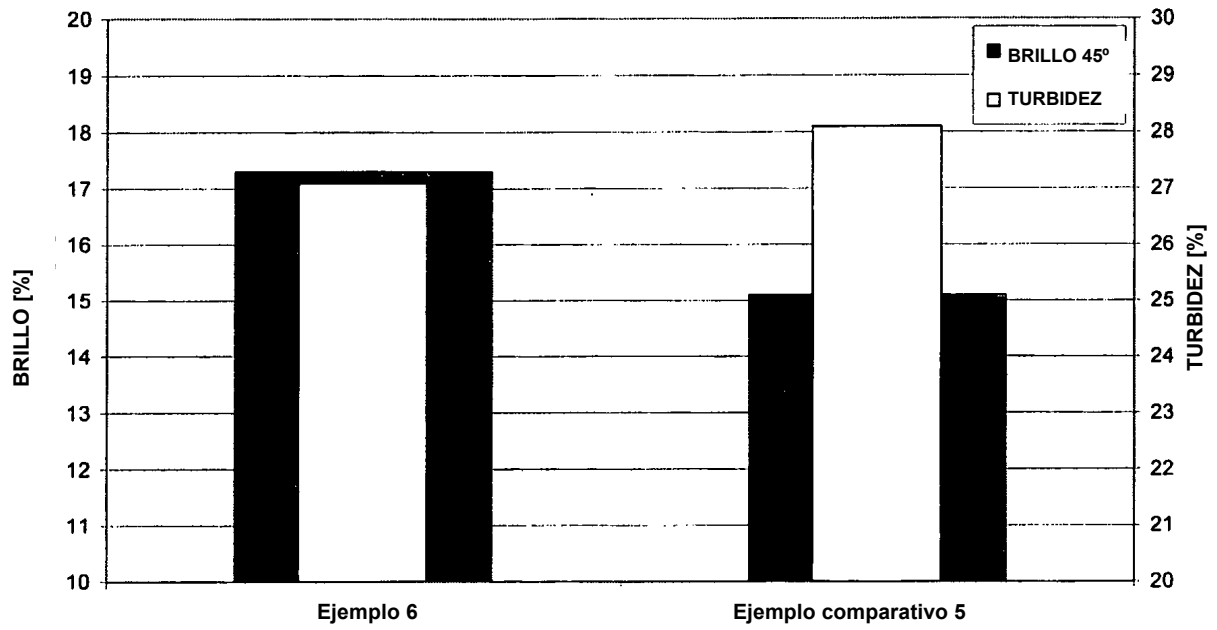
**FIG. 4**

*Propiedades ópticas de muestras de película soplada del Ejemplo Comparativo 3d y Ejemplo 4d*



**FIG. 5**

*Propiedades ópticas de muestras de película soplada del Ejemplo Comparativo 5 y Ejemplo 6*



**FIG. 6**

## Relación ESTI v. MI

