

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 122**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2012** **E 15193022 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017** **EP 3002300**

54 Título: **Procedimientos de polimerización con distribuciones de etileno de nueva aportación para preparar polímeros basados en etileno de baja densidad**

30 Prioridad:

**19.10.2011 US 201161548996 P**

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

**31.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZSCHOCH, WERNER;  
BERBEE, OTTO J. y  
HOSMAN, CORNELIS J.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 640 122 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

Procedimientos de polimerización con distribuciones de etileno de nueva aportación para preparar polímeros basados en etileno de baja densidad

**Antecedentes de la invención**

5 Los polímeros basados en etileno polimerizado por radicales libres, a alta presión (por ejemplo, LDPE) normalmente se hacen en un reactor tubular, o en un reactor autoclave, o a veces en una combinación de estos dos reactores. En estas polimerizaciones, se usa un agente de transferencia de cadena (CTA) para regular las características moleculares del producto polímero. Se sabe que la alimentación con preferencia del "CTA de compensación" a la corriente de alimentación de entrada (frontal) de etileno o a la corriente de alimentación de etileno lateral, estrechará o ensanchará, respectivamente, la distribución de pesos moleculares (MWD) del producto polímero. Debido al nivel de conversión relativamente bajo de los CTA usados normalmente, una parte importante del CTA añadido al reactor, se recicla de nuevo a la polimerización por los sistemas de reciclado, y el CTA reciclado se distribuye uniformemente por todas las alimentaciones de etileno al reactor. El "CTA de compensación" se añade a las corrientes de alimentación del reactor para mantener el nivel correcto de CTA en la polimerización, necesario para controlar el índice de fluidez del producto. La cantidad de "flujo de CTA de compensación", que depende del nivel de conversión del CTA en el reactor y otras pérdidas, tales como el purgado, CTA residual en el producto y/o condensación en las secciones de reciclado y compresor, típicamente varía de 1 a 20 por ciento de la cantidad total de CTA añadida a la polimerización. La situación de la alimentación del "CTA de compensación" se puede usar para variar la relación de concentraciones de "la concentración de CTA en la corriente de alimentación de etileno frontal" frente a "el CTA en la o las corrientes de alimentación de etileno laterales". El "etileno de nueva aportación" se añade a un reactor para recargar el etileno convertido y perdido (mediante el purgado, etc.). Típicamente, se añade etileno de nueva aportación por las corrientes de alimentación a la succión (la entrada) del compresor Hyper (secundario) con ayuda de un compresor elevador de presión y/o uno primario. Los métodos convencionales de alimentación del CTA usando el compresor primario y/o elevador de presión dan como resultado una variación limitada de la concentración de CTA en las corrientes de alimentación del reactor, y estas variaciones están especialmente limitadas con los CTA de actividad baja (por ejemplo véase, la publicación de EE.UU. 2003/0114607).

30 Son necesarios nuevos procedimientos de polimerización, mediante los cuales las concentraciones de CTA en el reactor se puedan variar ampliamente, e independientemente del nivel de "CTA de compensación" en el procedimiento. Dicho procedimiento aumentará significativamente el intervalo de distribuciones de pesos moleculares (MWD) y/o aumentará el intervalo de las resistencias en estado fundido, a un índice de fluidez dado, para los productos polímeros finales.

35 La patente de EE.UU. 3334081 describe un procedimiento continuo para la producción de polímeros sólidos de etileno, llevado a cabo en un reactor tubular, de modo que el polímero se obtiene con una tasa de conversión mayor. En una realización, el procedimiento comprende introducir una mezcla de reacción de etileno polimerizable en el reactor tubular en al menos dos corrientes separadas, inyectándose la primera corriente en el reactor tubular en el extremo de entrada del reactor tubular, e inyectándose las posteriores corrientes laterales en el reactor tubular en posiciones laterales a lo largo del reactor tubular. La primera corriente es una mezcla de etileno y un agente de transferencia de cadena, seleccionado del grupo que consiste en a) un alcohol saturado, b) una cetona alifática saturada, c) un aldehído alifático saturado, y d) una olefina alfa. La corriente lateral subsiguiente inyectada en el reactor tubular es una mezcla de etileno y los agentes de transferencia de cadena, definidos antes.

45 La patente de EE.UU. n° 3702845 describe la polimerización de etileno en presencia de peróxidos orgánicos y oxígeno, como iniciadores de polimerización que generan radicales libres, y en presencia de modificadores de la polimerización, en un reactor tubular que tiene dos zonas de reacción sucesivas, para formar homopolímeros de etileno. Se introduce una mezcla de etileno, iniciador de la polimerización y modificador de la polimerización, de forma continua al inicio de cada zona de reacción. Se describe que los homopolímeros de etileno tienen distribuciones de pesos moleculares amplias, y carecen prácticamente de constituyentes de peso molecular muy alto. Véase también la patente de EE.UU. 3657212.

50 La patente de EE.UU. 3917577 describe un procedimiento para la polimerización continua de etileno, en presencia de un iniciador de la polimerización y un regulador de la polimerización, en un reactor tubular que tiene dos o tres zonas de reacción sucesivas, para formar homopolímeros de etileno. Se introduce una mezcla de etileno, iniciador de la polimerización y regulador de la polimerización, de forma continua al inicio de cada zona de reacción.

55 La publicación de EE.UU. 2003/0114607 describe un aparato reactor tubular y procedimientos para la producción de polímeros, usando agentes de transferencia de cadena y múltiples alimentaciones de monómero. El aparato y los métodos se describen como que desacoplan o reducen la dependencia entre la concentración de monómero y la concentración de agente de transferencia.

La patente de EE.UU. 6569962 describe la polimerización del etileno en un reactor tubular en presencia de iniciadores que forman radicales, oxígeno por debajo y agentes de transferencia de cadena, de los cuales al menos uno comprende una estructura de aldehído. Las características quimiocinéticas de los materiales de alimentación

reactivos están acopladas con las características de fluidez relevantes del reactor tubular, para reducir las reacciones secundarias que interfieren, en especial los efectos de sustitución inductivos polares.

El documento DD276598A3 (traducción inglesa) describe un procedimiento para ajustar y regular la entrada de las corrientes de gas para reactores tubulares de múltiples zonas, con al menos dos corrientes de entrada laterales, para la producción de polímeros de etileno por polimerización en masa por radicales libres, y en presencia de 10 a 50 ppm de oxígeno, como iniciador de la polimerización. También se describe una purgado en dos etapas de la mezcla de reacción en un separador de producto de presión intermedia y en un separador de producto de baja presión, y una separación del polímero, y la devolución del gas que no a reaccionado al ciclo. Se añaden un regulador de cadena y etileno de nueva aportación al gas de retorno de baja presión. La corriente de gas resultante se divide en dos corrientes de gas, en una relación de 2:1 a 1:4, y a una de las corrientes de gas se añade oxígeno, en una cantidad de 50 a 500 ppm, y las dos corrientes de gas se comprimen por separado a la presión intermedia.

Se describen polimerizaciones y/o resinas adicionales en los siguientes documentos: U.S. 3654253; DDR120200; GB934444; y Kim et al., *Molecular Weight Distribution in Low-Density Polyethylene Polymerization; Impact of Scission Mechanisms in the Case of a Tubular Reactor*, *Chemical Engineering Science*, 59, 2004, 2039-2052.

Los procedimientos de polimerización convencionales de la técnica son muy limitados en términos de hacer productos polímeros con un intervalo ancho de distribuciones moleculares y un intervalo ancho de resistencias en estado fundido a un índice de fluidez dado. Se observa que los productos con MWD estrecha se hacen típicamente a temperaturas de polimerización reducidas y por lo tanto niveles de conversión reducidos. Como se ha descrito antes, son necesarios nuevos procedimientos de polimerización, mediante los cuales las concentraciones de CTA en el reactor se puedan variar ampliamente, e independientemente del nivel de "CTA de compensación" en el procedimiento. Además son necesarios dichos procedimientos que se puedan usar para formar polímeros basados en etileno con un intervalo amplio de distribuciones de pesos moleculares (MWD) y/o un intervalo amplio de resistencias en estado fundido, a un índice de fluidez dado. También es necesaria la producción de productos con MWD estrecha con niveles de conversión más altos. Estas necesidades se han atendido con la siguiente invención.

### Resumen de la invención

La invención proporciona un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:

alimentar etileno a una primera zona de reacción y a una o más zonas de reacción subsiguientes, y en donde para cada zona de reacción subsiguiente que recibe etileno de nueva aportación, la relación,  $R_n$  ( $n = \text{número de zonas de reacción, } n > 1$ ), de "fracción másica de etileno de nueva aportación alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a "fracción másica de etileno de nueva aportación alimentado a la n-ésima zona de reacción (RZn)" es ( $R_n = RZ1/RZn$ ) mayor que 1, o es de 0 a 0,30, y

en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y/o comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclado, de uno o más componentes que no son etileno y/o CTA(s); y

en donde la corriente de entrada a cada zona de reacción comprende menos de, o igual a, 5 ppm en peso de oxígeno, basado en el peso total del flujo de masa alimentado a la zona de reacción.

La invención también proporciona un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:

alimentar etileno a una primera zona de reacción y a una o más zonas de reacción subsiguientes, y en donde 100 por cien en peso de la cantidad total de etileno de nueva aportación alimentado al procedimiento de polimerización se alimenta a la primera zona de reacción, y

en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y/o comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclado, de uno o más componentes que no son etileno y/o CTA(s); y

en donde la corriente de entrada a cada zona de reacción comprende menos de, o igual a, 5 ppm en peso de oxígeno, basado en el peso total de los flujos de masa alimentados a la zona de reacción.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa un diagrama de flujo de polimerización para un procedimiento de polimerización comparativo.

La figura 2 representa un diagrama de flujo de polimerización para un procedimiento de polimerización de la invención.

La figura 3 representa un diagrama de flujo de polimerización para un procedimiento de polimerización comparativo, que muestra una alineación convencional de un compresor primario y un compresor elevador de presión.

- 5 La figura 4 representa un diagrama de flujo de polimerización para un procedimiento de polimerización de la invención, que muestra toda la capacidad del compresor primario a una corriente frontal.

La figura 5 representa un diagrama de flujo de polimerización para un procedimiento de polimerización de la invención, que muestra toda la capacidad del compresor primario a una corriente lateral.

- 10 La figura 6 representa un diagrama de flujo de polimerización para un procedimiento de polimerización de la invención, que muestra un elevador de presión alineado con el compresor primario A, el compresor primario A alineado con un reciclador de alta presión, y el compresor primario B alineado con una corriente lateral.

La figura 7 representa un diagrama de flujo de polimerización para un procedimiento de polimerización de la invención, que muestra una alineación del compresor primario B con una corriente frontal, y alineación del compresor elevador de presión con el reciclador de alta presión.

- 15 La figura 8 representa la "resistencia en estado fundido corregida" en función de  $\log(Z1/Z2)$ .

La figura 9 representa la distribución de pesos moleculares ( $Mw(abs)/Mn(conv)$ ) en función de  $\log(Z1/Z2)$ .

La figura 10 representa el brillo de la película en función de  $\log(Z1/Z2)$ .

La figura 11 representa la turbidez de la película en función de  $\log(Z1/Z2)$ .

- 20 En los diagramas de flujo, "SAP" se refiere a "separador de alta presión", y "SBP" se refiere a "separador de baja presión".

#### **Descripción de realizaciones de la invención**

Como se ha discutido antes, en un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento de polimerización de alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:

- 25 alimentar etileno a una primera zona de reacción y a una o más zonas de reacción subsiguientes, y en donde para cada zona de reacción subsiguiente que recibe etileno de nueva aportación, la relación,  $R_n$  ( $n =$  número de zonas de reacción,  $n > 1$ ), de "fracción másica de etileno de nueva aportación alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a "fracción másica de etileno de nueva aportación alimentado a la  $n$ -ésima zona de reacción (RZn)" es ( $R_n = RZ1/RZn$ ) mayor que 1, o es de 0 a 0,30, y

- 30 en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y/o comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclado, de uno o más componentes que no son etileno y/o CTA(s); y

- 35 en donde la corriente de entrada a cada zona de reacción comprende menos de, o igual a, 5 ppm en peso de oxígeno, basado en el peso total de los flujos de masa alimentados a la zona de reacción.

Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

En una realización,  $R_n$  es mayor que 1.

- 40 En una realización,  $R_n$  es cero.

En una realización,  $R_n$  es de 0 a 0,25, o de 0 a 0,20.

En una realización,  $R_n$  es de 0 a 0,15, o de 0 a 0,10.

En una realización, cuando no se alimenta etileno de nueva aportación (0%) a la primera zona de reacción, la "cantidad de etileno alimentado a la primera zona de reacción" deriva de al menos una corriente de etileno reciclado.

- 45 En una realización, la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y

en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena,

y en donde, cuando no se alimenta etileno de nueva aportación (0%) a la primera zona de reacción, entonces la "cantidad de etileno alimentada a la primera zona de reacción" deriva solo de la al menos una corriente de etileno reciclado.

5 En una realización, de "más de 0" a 100 por cien en peso de la cantidad total de etileno de nueva aportación alimentado al procedimiento de polimerización, se alimenta a la primera zona de reacción y/o a una zona de reacción secuencial. En una realización adicional, la primera zona de reacción es una zona de reacción tubular.

10 En una realización, de 10 a 90, o de 20 a 80, o de 30 a 70, por ciento en peso de la cantidad total de la alimentación de etileno de nueva aportación al procedimiento de polimerización, se alimenta a la primera zona de reacción y/o a una zona de reacción secuencial. En una realización adicional, la primera zona de reacción es una zona de reacción tubular.

En un segundo aspecto, la invención también proporciona un procedimiento de polimerización de alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:

15 alimentar etileno a una primera zona de reacción y a una o más zonas de reacción subsiguientes, y en donde 100 por cien en peso de la cantidad total de etileno de nueva aportación alimentado al procedimiento de polimerización se alimenta a la primera zona de reacción, y

20 en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y/o comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclado, de uno o más componentes que no son etileno y/o CTA(s); y

en donde la corriente de entrada a cada zona de reacción comprende menos de, o igual a, 5 ppm en peso de oxígeno, basado en el peso total de los flujos de masa alimentados a la zona de reacción.

Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

25 Las siguientes realizaciones se aplican tanto al primer como al segundo aspecto de la invención.

En una realización, la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena.

30 En una realización, la al menos una corriente de etileno reciclado comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclado, de uno o más componentes que no son etileno y/o CTA(s).

En una realización, la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclada, de uno o más componentes que no son etileno y/o CTA(s).

35 En una realización, el procedimiento comprende al menos un compresor primario y al menos un compresor elevador de la presión.

En una realización, la corriente de etileno del compresor elevador de la presión se alimenta solo a un flujo de compresión primario, y en donde el compresor primario tiene al menos dos flujos de compresión separados.

40 En una realización, la corriente de etileno del compresor elevador de la presión se alimenta solo a un flujo de compresión del compresor primario, y en donde el compresor primario tiene al menos dos flujos de compresión separados.

En una realización, la primera zona de reacción es una zona de reacción tubular.

En una realización, cada zona de reacción es una zona de reacción tubular.

En una realización, la primera zona de reacción es una zona de reacción de autoclave.

45 En una realización, la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena.

En una realización, la al menos una corriente de etileno reciclado se alimenta solo a una corriente de alimentación de entrada o solo a una corriente de alimentación lateral.

En una realización, la primera zona de reacción es una zona de reacción tubular.

- En una realización, la alimentación de entrada a cada zona de reacción comprende menos de, o igual, a 3 o menos de, o igual a 2, o menos de, o igual a 1 ppm en peso de oxígeno, basado en el peso total de flujos de masa alimentados a la zona de reacción.
- 5 En una realización, el etileno de nueva aportación no contiene un agente de transferencia de cadena distinto de uno o más compuestos residuales que proceden del procedimiento de producción/fraccionamiento de etileno.
- En una realización, el procedimiento de polimerización opera sin CTA "inyectado" y con solo compuesto(s) de CTA "impurezas" de la o las corrientes de alimentación ricas en etileno.
- En una realización, el procedimiento comprende solo un compresor primario.
- En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno.
- 10 En una realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno que comprende al menos un comonómero.
- En una realización, cada alimentación a cada zona de reacción contiene el mismo sistema de CTA. En una realización adicional, el sistema de CTA de cada alimentación contiene un solo CTA.
- 15 En una realización, al menos una de las alimentaciones a al menos una de las zonas de reacción contiene un sistema de CTA que es diferente de al menos uno de los sistemas de CTA a al menos otra zona de reacción.
- En una realización, al menos una de las alimentaciones a al menos una de las zonas de reacción contiene un CTA que es diferente de al menos uno de los CTA a las otras zonas de reacción.
- En una realización, cada CTA se selecciona independientemente 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 o un isocianato.
- 20 En una realización, la temperatura de polimerización máxima en cada zona de reacción es, independientemente, mayor que, o igual a 100°C, y la presión de entrada en cada zona de reacción es independientemente, mayor que o, igual a 100 MPa.
- 25 En una realización, cada una de las condiciones de polimerización en las zonas de reacción, independientemente, comprende un conjunto de temperaturas menores que 400°C, y una presión de entrada menor que 1000 MPa, o menor que 500 MPa.
- En una realización, la temperatura de polimerización máxima en cada zona de reacción es, independientemente, de 100 a 400°C.
- 30 Un procedimiento de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- La invención también proporciona un polímero basado en etileno hecho por un procedimiento de la invención.
- 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.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>.
- 35 En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fluidez de 0,1 a 20 g/10 min.
- En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm<sup>3</sup>, y un índice de fluidez de 0,1 a 20 g/10 min.
- Un polímero de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- 40 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero basado en etileno de la invención.
- En una realización, la composición comprende además otro polímero basado en etileno.
- Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.
- 45 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado de una composición de la invención. En una realización, el artículo es una resina de revestimiento de extrusión. En otra realización, el artículo es una película. En otra realización el artículo es un material aislante y/o una capa de protección alrededor

de un alambre metálico. En otra realización, el artículo es una espuma.

Un artículo de la invención puede comprender la combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

#### Polimerizaciones

5 Para un procedimiento de polimerización iniciado por radicales libres, a alta presión, se conocen dos tipos básicos de reactores. El primer tipo es un recipiente de autoclave agitado con una o más zonas de reacción (reactor de autoclave). El segundo tipo es un reactor de tubo con camisa exterior, cuyo tubo tiene una o más zonas de reacción (el reactor tubular). El procedimiento de alta presión de la presente invención para producir homopolímeros o interpolímeros de polietileno (por ejemplo, copolímeros) se puede llevar a cabo en un reactor tubular y/o de autoclave, teniendo cada uno al menos dos zonas de reacción. Por ejemplo, uno o más reactores tubulares (en serie o en paralelo); uno o más reactores tubulares y uno o más reactores de autoclave (en serie o en paralelo); uno o más reactores de autoclave (en serie o en paralelo); y uno o más reactores de autoclave y uno o más reactores tubulares (en serie o en paralelo). En una realización, la polimerización se lleva a cabo en uno o más reactores tubulares (en serie o en paralelo, y preferiblemente en serie).

15 La temperatura en cada zona de reacción del procedimiento típicamente es de 100 a 400°C, más típicamente de 120 a 360°C, e incluso más típicamente de 140 a 340°C. La presión en la entrada (la presión se puede medir usando un transductor de presión situado en la línea de la alimentación a la entrada) en cada zona de reacción del procedimiento, típicamente es de 100 a 500 MPa, más típicamente de 120 a 400 MPa, e incluso más típicamente de 150 a 350 MPa. Se describen ejemplos de sistemas de reactores adecuados en la publicación de EE.UU. n° 2003/0114607 y DD276598A3. Los procedimientos de polimerización de alta presión, comerciales, típicamente están equipados con sistemas de reciclado, con el fin de maximizar la conversión del etileno que entra en polímero, y reducir la energía de compresión. Un reciclado a alta presión típicamente opera a presiones de entrada de 5 a 60 MPa (de 50 a 600 bar), más típicamente de 12 a 50 MPa (de 120 a 500 bar) e incluso más típicamente de 20 a 40 MPa (de 200 a 400 bar).

#### 25 Iniciadores

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de polimerización por radicales libres. Los compuestos que generan radicales libres incluyen, pero no se limitan a peróxidos orgánicos, tales como perésteres, percetales, peroxicetonas y percarbonatos, peróxido de di-terc-butilo, perneodecanoato de cumilo, y perpivalato de terc-amilo. Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados de 1,1,2,2-tetrametiletano. Estos iniciadores peroxi orgánicos se pueden usar en cantidades convencionales de 0,005 a 0,2 por ciento en peso de monómeros polimerizables. Los peróxidos típicamente se inyectan como disoluciones diluidas en un disolvente adecuado, por ejemplo, en un disolvente hidrocarbonado.

En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización, y en donde el iniciador tiene una "temperatura de semivida a un segundo" mayor que 255°C, preferiblemente mayor que 260°C. En una realización adicional, dichos iniciadores se usan a una temperatura de polimerización máxima de 320°C a 350°C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo.

Los ejemplos de dichos iniciadores incluyen, pero no se limitan a TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles en Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible en United Initiators. Véanse también las publicaciones internacionales n° WO 02/14379 y WO 01/68723.

#### Agentes de transferencia de cadena (CTA)

Los agentes de transferencia de cadena o telógenos, se usan para controlar el índice de fluidez en un procedimiento de polimerización. La transferencia de cadena implica la terminación de las cadenas de polímero en crecimiento, limitando así el peso molecular final del material polímero. Un agente de transferencia de cadena típicamente es un componente (por ejemplo, una molécula orgánica) capaz de transferir un átomo de hidrógeno a una molécula de polímero en crecimiento que contiene un radical, mediante lo cual se forma un radical en el agente de transferencia de cadena, que después puede iniciar una nueva cadena de polímero. Estos agentes pueden ser de muchos tipos diferentes, desde hidrocarburos o hidrocarburos insaturados, a aldehídos, cetonas o alcoholes. Controlando la concentración del agente de transferencia de cadena seleccionado, se puede controlar la longitud de las cadenas de polímero, y por lo tanto, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular medio numérico, Mn. El índice de fluidez (MFI o I<sub>2</sub>) de un polímero, el cual está relacionado con Mn, se controla de la misma forma.

Los agentes de transferencia de cadena usados en el procedimiento de esta invención incluyen, pero no se limitan a hidrocarburos alifáticos y olefinicos, tales como pentano, hexano, ciclohexano, propeno, penteno o hexano; cetonas tales como acetona, dietilcetona o diamilcetona; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; y aldehídos alifáticos saturados, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol o butanol.

Comonómeros tales como acetato de vinilo, acrilatos de alquilo, etc., también pueden mostrar actividad de transferencia de cadena. Los copolímeros hechos con niveles altos de estos comonómeros típicamente se hacen con nivel bajo, o sin CTA. La distribución del etileno de nueva aportación y el etileno reciclado que contienen comonómero no convertido, como acetato de vinilo, podría tener un efecto similar en la MWD, como se describe en la presente memoria.

#### Polímeros

En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen una densidad de 0,910 a 0,940, más típicamente de 0,912 a 0,940 e incluso más típicamente de 0,915 a 0,935, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm<sup>3</sup>). En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen un índice de fluidez típico (I<sub>2</sub>) de 0,1 a 100, más típicamente de 0,15 a 50, e incluso más típicamente de 0,2 a 20, gramos por 10 minutos (g/10 min) a 190°C/2,16 kg. En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen una relación Mw/Mn de 3 a 20, o de 3,5 a 16, o de 4 a 14. En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen una resistencia en estado fundido de 0,5 a 40, o de 1 a 30 centiNewtons (cN). En una realización, los polímeros basados en etileno de esta invención tienen dos o más de estas propiedades de densidad, índice de fluidez, Mw/Mn y resistencia en estado fundido.

Los polímeros basados en etileno incluyen homopolímeros de LDPE y copolímeros de alta presión, incluyendo copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), etileno y acrilato de etilo (EEA), etileno y acrilato de butilo (EBA), etileno y ácido acrílico (EAA), etileno y vinilsilano (EVS), etileno y viniltrimetilsilano (EVTMS), y otros copolímeros hechos con comonómeros "que contienen silano", copolímeros hechos con dienos (por ejemplo, ENB) o polienos y etileno y monóxido de carbono (ECO). Se describen otros comonómeros en Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Polymer Science; Fundamentals of Free-radical Polymerization of Ethylene; Vol. 7, pág. 386-448 (1970).

#### Aditivos

Una composición de la invención puede comprender al menos un aditivo. Los aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a cargas, antioxidantes y otros estabilizantes, colorantes, extensores, agentes de reticulación, agentes de sopado y plastificantes. Además, otros polímeros naturales y sintéticos, incluyendo otros polímeros que se hacen de acuerdo con el procedimiento de la invención, y polímeros hechos por otros procedimientos, se pueden añadir a una composición de la invención.

#### Mezclas

Los polímeros de la invención se pueden mezclar con uno o más de otros polímeros, tales como, pero no limitado a polietileno de baja densidad lineal (LLDPE); copolímeros de etileno con una o más alfa-olefinas, tales como, pero no limitado a propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, penteno-1, hexeno-1 y octeno-1; polietileno de alta densidad (HDPE), tal como, por ejemplo, calidades de HDPE HD 940-970 disponibles en The Dow Chemical Company. La cantidad de polímero de la invención en la mezcla puede variar ampliamente, pero típicamente es de 10 a 90, o de 15 a 85, o de 20 a 80, por ciento en peso basado en el peso de los polímeros en la mezcla. Las mezclas de LDPE (invención)/LLDPE típicamente proporcionan buenas propiedades ópticas, y/o son útiles en la preparación de laminaciones, y/o son útiles en aplicaciones tales como películas, revestimientos de extrusión, espumas y alambres y cables.

#### Aplicaciones

Una composición de la invención se puede usar en una variedad de procedimientos de fabricación termoplástica convencional, para producir artículos útiles, que incluyen revestimientos de extrusión; películas; y artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; espumas; alambre y cable, fibras y telas tejidas y no tejidas.

#### Definiciones

Salvo que se exponga lo contrario, esté implícito en el contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en peso, y todos los métodos de ensayo son actuales en la fecha de presentación de esta descripción.

La expresión "procedimiento de polimerización a alta presión", como se usa en la presente memoria, se refiere a un procedimiento de polimerización por radicales libres, llevado a cabo a una presión elevada de al menos 100 MPa (1000 bar).

La frase "cantidad total de etileno de nueva aportación alimentado al procedimiento de polimerización", como se usa en la presente memoria, se refiere a la suma de masas de la o las alimentaciones de etileno de nueva aportación alimentadas a las "n" zonas de reacción.

La expresión "etileno de nueva aportación", como se usa en la presente memoria, se refiere a etileno proporcionado de fuente o fuentes externas y no de la fuente o fuentes de etileno reciclado interno. El etileno de nueva aportación

- 5 se usa como el "etileno de compensación" necesario para compensar el etileno consumido por la polimerización y/o perdido, por ejemplo, del purgado del procedimiento y etileno residual en el polímero. El etileno de nueva aportación típicamente se produce y suministra con una pureza alta de 99,8% en peso o más, basado en el peso total del suministro de etileno de nueva aportación. Las impurezas principales son metano y etano. Una corriente de alimentación de etileno de nueva aportación contiene solo etileno de nueva aportación como el componente etileno.
- 10 La frase "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización", como se usa en la presente memoria, se refiere a la suma de masas de todas las corrientes de alimentación ricas en etileno al reactor, que consisten en etileno como el componente principal, típicamente más de 90% en peso, y típicamente más de, o igual a 96% en peso, basado en el peso total de la alimentación, que incluyen, además de etileno, componentes que no son etileno (componentes distintos del etileno), como, por ejemplo, metano, etano, disolvente, CTA, y/o productos de disociación de peróxido.
- 15 La expresión "corriente de alimentación rica en etileno", como se usa en la presente invención, se refiere a una corriente de alimentación que comprende una cantidad mayoritaria de etileno, basado en el peso de la corriente de alimentación; por ejemplo, una corriente de alimentación de etileno de nueva aportación o una corriente de alimentación de etileno reciclado. Debido a la presencia de componentes que no son etileno (por ejemplo, metano, etano, etc.) o la adición o uso de los otros componentes (CTA, peróxido, componentes de descomposición del peróxido, disolvente, etc.), la concentración de etileno en el etileno de nueva aportación y reciclado será, típicamente, respectivamente aproximadamente 99,8% en peso y aproximadamente 97% en peso, basado en el peso de la alimentación. En el caso de comonomeros de baja reactividad, como el acetato de vinilo, la concentración de etileno se puede reducir más, y puede ser tan baja como 60 por ciento en peso.
- 20 La expresión "etileno reciclado", como se usa en la presente memoria, se refiere al etileno que se separa del polímero en los separadores de alta presión y baja presión, y el etileno reciclado comprende etileno no convertido en el reactor. Una corriente de alimentación de etileno reciclado comprende etileno reciclado.
- 25 La expresión "fracción másica", como se usa en la presente memoria, se refiere a la relación en masa de un componente en una mezcla respecto a la masa total de la mezcla. La fracción másica se puede determinar calculando las relaciones entre las cantidades de masa o flujos de masa.
- 30 La frase "fracción másica del etileno de nueva aportación alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)", como se usa en la presente memoria, se refiere a la cantidad de etileno de nueva aportación alimentado a la primera zona de reacción dividido entre la cantidad de etileno total alimentado a la primera zona de reacción.
- La frase "fracción másica del etileno de nueva aportación alimentado a la n-ésima zona de reacción (RZn)", como se usa en la presente memoria, se refiere a la cantidad de etileno de nueva aportación alimentado a la n-ésima zona de reacción dividido entre la cantidad de etileno total alimentado a la n-ésima zona de reacción.
- 35 Las expresiones "corriente de entrada" o "corriente de entrada de la zona de reacción", como se usan en la presente memoria, se refieren al flujo de masa total en la entrada de una zona de reacción, y consiste en el flujo de masa transferido desde la zona de reacción previa más corrientes de alimentación ricas en etileno opcionales.
- Las expresiones "corriente lateral" o "corriente de alimentación lateral", como se usa en la presente memoria, se refieren a la corriente de alimentación rica en etileno a zonas de reacción secuenciales.
- La expresión "corriente de alimentación de entrada frontal", como se usa en la presente memoria, se refiere a la corriente de alimentación rica en etileno alimentada a la primera zona de reacción.
- 40 La expresión "corriente de alimentación de entrada en la zona de reacción", como se usa en la presente memoria, se refiere a la corriente de alimentación rica en etileno alimentada a la zona de reacción.
- La frase "alimentación a la n-ésima zona de reacción", como se usa en la presente memoria, se refiere al "flujo de masa total a la n-ésima entrada a la zona de reacción" menos "el flujo de masa que viene de la (n-1)-ésima salida de la zona de reacción".
- 45 La expresión "zona de reacción" como se usa en la presente memoria, se refiere a una zona del reactor donde la reacción de polimerización se inicia o reinicia por la adición de radicales o componentes que se disocian en, y/o generan, radicales. Típicamente, el medio de reacción se calienta y/o enfría por un medio de transferencia de calor que fluye por la camisa exterior alrededor del reactor.
- 50 La expresión "primera zona de reacción", como se usa en la presente memoria, se refiere a la primera zona del reactor donde la polimerización se inicia primero por la adición de radicales o componentes que se disocian en, y/o generan, radicales. La primera zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de etileno de nueva aportación y/o reciclado y/o de radicales y/o de componentes que se disocian en, y/o generan, radicales.
- Las expresiones "zona de reacción subsiguiente" o "zona de reacción secuencial", como se usan en la presente memoria, se refieren a una zona de reacción que recibe etileno y polímero de una zona del reactor previa, y donde

- los radicales o componentes que se disocian en, y/o generan radicales, se añaden a la entrada de la zona del reactor subsiguiente (o secuencial). La zona de reacción subsiguiente (o secuencial) termina en el punto donde hay una nueva alimentación de etileno de nueva aportación y/o reciclado y/o de radicales y/o de componentes que se disocian en, y/o generan, radicales; sin embargo, la n-ésima zona de reacción termina en la posición de un dispositivo de control de la presión del sistema reactor. El número de zonas de reacción subsiguientes (o secuenciales) es (n-1), donde n es el número total de zonas de reacción.
- La expresión "CTA de compensación" como se usa en la presente memoria, se refiere a la corriente de alimentación de CTA necesaria para compensar el CTA convertido y/o perdido en el procedimiento de polimerización de alta presión, y típicamente es necesario para controlar o cambiar el índice de fluidez del producto.
- Las expresiones "actividad del CTA" o "coeficiente de actividad de transferencia de cadena (valor Cs)" como se usa en la presente memoria, se refiere a la relación entre la "velocidad de transferencia de cadena" y la "velocidad de propagación de la cadena". Véanse las referencias de Mortimer.
- El compresor elevador de presión es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el reciclado de baja presión que viene del SBP (separador de baja presión), y b) opcionalmente, las fugas de empaquetadura del compresor del reciclado, cada uno al nivel de presión necesario en el lado de entrada del compresor primario. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples etapas de compresión, y se puede combinar con enfriamiento intermedio. Un compresor elevador de la presión puede consistir en uno o múltiples bastidores de compresores, y se puede combinar potencialmente con bastidor(es) de compresor(es) primario(s).
- El compresor primario es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno de nueva aportación que entra, y/o b) el reciclado de baja presión que viene del compresor elevador de presión, y/o c) las fugas de empaquetadura del compresor de reciclado, cada uno al nivel de presión necesario en el lado de entrada del compresor Hyper. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples etapas de compresión, y se puede combinar con enfriamiento intermedio. El compresor primario puede consistir en uno o múltiples bastidores de compresores, y se puede combinar potencialmente con bastidor(es) de compresor(es) elevador(es) de presión.
- El compresor Hyper, o compresor secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno que viene del RAP (reciclado de alta presión), y/o b) el compresor primario, cada uno al nivel de presión necesario para alimentar el reactor a su valor de ajuste de presión de entrada. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples etapas de compresión, y se puede combinar con enfriamiento intermedio. El compresor Hyper comprende un compresor de émbolo alternativo, y puede consistir en uno o múltiples bastidores de compresores.
- La expresión "flujo de compresión separado", como se usa en la presente memoria, se refiere a los flujos de alimentación de etileno que se mantienen separados en dos o más flujos a lo largo de los compresores primario y/o Hyper. Durante las etapas de compresión, los flujos de alimentación de etileno se pueden mantener separados a lo largo de los cilindros de compresión que trabajan en paralelo, o recombinar después de cada etapa de compresión.
- El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado por monómeros que polimerizan, sean del mismo tipo o un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico de polímero abarca el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiéndose que se pueden incorporar cantidades en trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término "interpolímero, como se define más adelante.
- El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados por polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico de interpolímero incluye copolímeros (que se refieren 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.
- El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.
- La expresión "sistema de CTA" incluye un solo CTA, o una mezcla de CTA, añadido al procedimiento de polimerización, típicamente para controlar el índice de fluidez. Un sistema de CTA incluye un componente capaz de transferir un átomo de hidrógeno a una molécula de polímero en crecimiento que contiene un radical, por el cual se forma un radical en la molécula de CTA, que después puede iniciar una cadena de polímero nueva. El CTA se conoce también como telógeno o telómero. En una realización preferida de la invención, cada sistema de CTA comprende un solo CTA.

La expresión "presión de entrada del reciclado de alta presión (RAP)" se refiere al nivel de presión en el separador de alta presión (SAP).

Métodos de ensayo

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

Índice de fluidez: el índice de fluidez o  $I_2$ , (gramos/10 minutos) se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condiciones de 190°C/2,16 kg.  $I_{10}$  se mide con la norma ASTM D 1238, condiciones de 190°C/10 kg.

10 Resistencia en estado fundido (MS): La MS es una medida de la viscosidad extensional de fundidos de polímero, y representa la tensión máxima que se puede aplicar al fundido, sin rotura o rasgado del fundido. Se usa un viscosímetro capilar para extruir un hilo de polímero, y el hilo se estira mediante una pareja de rodillos, hasta que se rompe. La resistencia en estado fundido (MS) se midió usando un GOETTERT RHEOTENS unido a un reómetro capilar INSTRON. El fundido de polímero se extruyó a través de un capilar, con una relación de dimensiones (longitud del capilar/radio del capilar) de 30, y a una velocidad constante del émbolo. Por lo tanto, el fundido de polímero se sometió a una velocidad de cizalladura en la pared aparente constante. El fundido extruido posteriormente se estiró mediante una pareja de ruedas dentadas que tenían radios de 19 mm, a una distancia (H) de la salida del capilar. La velocidad rotacional de las ruedas se aumentó de forma lineal con el tiempo, mientras se controlaba la fuerza de estirado descendente (F). La resistencia en estado fundido se describió como la fuerza de estirado descendente (cN) medida cuando se rompe el hilo de polímero. Se usaron las siguientes condiciones en la medición de la resistencia en estado fundido: temperatura 220°C, velocidad del émbolo 0,2 mm/s, aceleración de la rueda 6 mm/s<sup>2</sup>, radio del capilar 1 mm, longitud del capilar 30 mm, radio del barril 6 mm, radio de la rueda 19 mm, y distancia (H) 100 mm.

15 Cromatografía de permeabilidad en geles con triple detector (TDGPC): Se llevó a cabo el análisis de 3Det-GPC a alta temperatura en un instrumento Alliance GPCV2000 (Waters Corp.) ajustado a 145°C. El caudal para la GPC era 1 ml/min. El volumen de inyección era 218,5 µl. El conjunto de columnas consiste en cuatro columnas Mixed-A (partículas de 20 µm; 7,5 x 300 mm; Polymer Laboratories Ltd).

20 La detección se hizo usando un detector IR4 de Polymer ChAR, equipado con un CH-sensor; un detector de MALS Dawn DSP Wyatt Technology (Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, CA, EE.UU.), equipado con un láser de ion argón de 30 mW que trabaja a  $\lambda = 488$  nm; y un detector de viscosidad de tres capilares Waters. El detector MALS se calibró midiendo la intensidad de dispersión del disolvente TCB. La normalización de los fotodiodos se hizo inyectando SRM 1483, un polietileno de alta densidad con peso molecular medio ponderado (Mw) de 32.100 y polidispersidad de 1,11. Se usó un incremento del índice de refracción específico ( $dn/dc$ ) de -0,104 ml/mg, para el polietileno en TCB.

25 La calibración convencional de la GPC se hizo con 20 patrones de PS estrechos (Polymer Laboratories Ltd.) con pesos moleculares en el intervalo de 580-7.500.000 g/mol. Los pesos moleculares de los picos de los patrones de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando

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

30 con  $A = 0,39$ ,  $B = 1$ . El valor de A se determinó usando un HDPE de referencia, un homopolímero de polietileno lineal con Mw de 115.000 g/mol. El material de referencia de HDPE también se usó para calibrar el detector IR y el viscosímetro, suponiendo 100% de recuperación de masa y una viscosidad intrínseca de 1,873 dl/g. Se usó 1,2,4-triclorobenceno destilado de "calidad de Baker Analyzed" (J.T. Baker, Deventer, The Países bajos), que contenía 200 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Merck, Hohenbrunn, Alemania), como disolvente para la preparación de muestra, así como para los experimentos de 3Det-GPC. El HDPE SRM 1483 se obtuvo del Instituto nacional de normas y tecnología de EE.UU. (Gaithersburg, MD, EE.UU.). Las disoluciones de LDPE se prepararon disolviendo las muestras con agitación suave durante 3 horas a 160°C. Los patrones de PS se disolvieron en las mismas condiciones durante 30 minutos. La concentración de muestra para los experimentos de 3Det-GPC era 1,5 mg/ml, y las concentraciones de poliestireno eran 0,2 mg/ml.

35 Un detector de MALS mide la señal dispersa de los polímeros o partículas en una muestra con diferentes ángulos de dispersión  $\theta$ . La ecuación básica de dispersión de la luz (de M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *Anal. Chem.* 75, 4279 (2003)) se puede escribir como

$$\sqrt{\frac{Kc}{R_{\theta}}} = \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{1}{M} Rg^2 \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (2),$$

5 donde  $R_0$  es la relación de Rayleigh de exceso,  $K$  es una constante óptica, que entre otras cosas, depende 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, requiere la extrapolación al ángulo cero (véase también P.J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* 272, 1 (1993)). Esto se hace mediante la representación gráfica de  $(Kc/R_0)^{1/2}$  en función del  $\sin^2(\theta/2)$  en el llamado diagrama de Debye. El peso molecular se puede calcular a partir del corte con la ordenada, y el radio de giro a partir de la pendiente inicial de la curva. Se usan los métodos de Zimm y Berry para todos los datos. Se supone que el segundo coeficiente del virial es despreciable. Las cifras de viscosidad intrínseca se calculan a partir tanto de la viscosidad como de las señales del detector de concentración, tomando la relación de la viscosidad específica y la concentración en cada corte de elución. Se usa el programa ASTRA 4,72 (Wyatt Technology Corp.) para recoger las señales del detector IR, el viscosímetro, y el detector de MALS. El procesamiento de datos se hace con macros de EXCEL de Microsoft escritos en el propio laboratorio.

15 Los pesos moleculares calculados, y la distribución de pesos moleculares se obtienen usando una constante de dispersión de la luz derivada de uno o más de los patrones de polietileno mencionados y un coeficiente de concentración del índice de refracción,  $dn/dc$ , de 0,104. En general, la respuesta del detector de masas y la constante de dispersión de la luz deben determinarse a partir de un patrón lineal con un peso molecular mayor que aproximadamente 50.000 Daltons. La calibración del viscosímetro se puede llevar a cabo usando métodos descritos por el fabricante, o alternativamente, usando los valores publicados de patrones lineales adecuados, tales como los Materiales Patrones de Referencia (SRM) 1475a, 1482a, 1483, o 1484a. Las concentraciones cromatográficas se supone que son suficientemente bajas para eliminar los efectos del 2º coeficiente del virial (efectos de la concentración en el peso molecular).

20 Fabricación de película por soplado. Las condiciones de fabricación de película por soplado se dan en la tabla A. El espesor de las películas sopladas se midió con un micrómetro.

Tabla A: Condiciones de fabricación de película por soplado

Parámetro	
Tipo de extrusora de película por soplado	un solo tornillo
Diámetro del tornillo (mm)	9 (L/D =30)
Tamaño de la boquilla (mm)	30
Relación de soplado (BUR)	2,5
Rendimiento (kg/h)	1
Espesor de la película $\mu\text{m}$ ((micrómetros))	40
Abertura de la boquilla (mm)	1,0
Perfil de temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ )	
Barril 1	175
Barril 2	185
Tipo de extrusor de película de soplado	De un tornillo
Diámetro del tornillo (mm)	9 (L/D =30)
Tamaño de la boquilla (mm)	30
Barril 3	200
Zona de boquilla	200
Velocidad del tornillo (rpm)	45
Zona de solidificación (mm)	< 5
Velocidad lineal de la película (m/min)	3,6

25

## Experimental

En todos los ejemplos de polimerización (comparativos y de la invención), se usó propionaldehído como el agente de transferencia de cadena.

## Ejemplo comparativo A1

5 La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. En cada zona de reacción, se usó agua presurizada para el enfriamiento y/o calentamiento del medio de reacción, haciendo circular este agua por la camisa externa del reactor. Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistía en la corriente de salida de la zona de reacción previa y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadida. El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron por los  
10 reciclados de alta presión y baja presión, y se comprimieron y distribuyeron por los compresores elevador de presión, primario e Hyper (secundario) de acuerdo con el diagrama de flujo 1 (véase la figura 1). Se alimentaron peróxidos orgánicos en cada zona de reacción.

Después de alcanzar el primer pico de temperatura (temperatura máxima) en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con ayuda de agua presurizada. A la salida de la zona de reacción 1, el medio de reacción se  
15 enfrió más inyectando una corriente de alimentación rica en etileno (nº 20), fría (< 120°C), de nueva aportación, y la reacción se reinició por alimentación de un peróxido orgánico. Este procedimiento se repitió al final de la segunda zona de reacción para permitir la polimerización adicional en la tercera zona de reacción. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción era 1,00:0,75:0,25. El agente de transferencia de cadena presente en cada entrada de zona de reacción procedía de los flujos de reciclado de baja  
20 presión y de alta presión (nº 13 y nº 15), así como de la corriente de CTA de compensación de nueva aportación inyectada nº 7 y/o corriente nº 6. En este ejemplo comparativo, la relación en peso del "CTA de compensación" entre las corrientes nº 7 y nº 6 era 1,00.

El flujo de etileno y la distribución de CTA se describen en las tablas 1A y 1B, mientras que las condiciones del procedimiento y propiedades del polímero obtenido, y datos de la película, se dan en las tablas 3A y 3B. Los valores  
25 de R2 y R3 son cada uno 0,44. Los valores de Z1/Z2 y Z1/Z3 son cada uno 1,24

## Ejemplo de la invención A2

La polimerización se llevó a cabo en reactor tubular con tres zonas de reacción, como se ha descrito antes. El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor, se reciclaron por los reciclados de alta presión  
30 y baja presión del compresor elevador de presión, y se comprimieron y distribuyeron por los compresores primario e Hyper (secundario) de acuerdo con el diagrama de flujo 2 (véase la figura 2).

En cada zona de reacción, la reacción se inició con peróxidos orgánicos. Después de alcanzar el primer pico de temperatura en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con agua presurizada. A la salida de la primera  
35 zona de reacción, el medio de reacción se enfrió más inyectando una corriente de alimentación rica en etileno, fría, de nueva aportación (nº 20), y la reacción se inició de nuevo por alimentación de peróxido orgánico en la zona de reacción. Este procedimiento se repitió al final de la segunda zona de reacción para permitir la polimerización adicional en la tercera zona de reacción.

La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción era 1,00:0,75:0,25. El agente de transferencia de cadena presente en cada entrada del reactor procedía de los flujos de reciclado de baja y alta presión (nº 13 y nº 15), así como de la corriente de CTA de compensación de nueva  
40 aportación inyectada nº 7 y/o corriente nº 6. En este ejemplo de la invención, la relación en peso del "CTA de compensación" de las corrientes nº 7 y nº 6 era 0,98. El flujo de etileno y la distribución de CTA se describen en las tablas 2A y 2B, mientras que las condiciones del procedimiento y propiedades del polímero obtenido, y datos de la película, se dan en las tablas 3A y 3B. Los valores de R2 y R3 son cada uno 2,28. Los valores de Z1/Z2 y Z1/Z3 son cada uno 0,81

## Ejemplo comparativo A0:

La polimerización se realizó de acuerdo con la descripción del ejemplo comparativo A1 anterior, con los siguientes cambios. En este ejemplo comparativo, la relación en peso del CTA de compensación de las corrientes nº 7 y nº 6, es 2,19. Los valores de R2 y R3 son cada uno 0,44. Los valores de Z1/Z2 y Z1/Z3 son cada uno 1,29

## Ejemplo comparativo B1:

50 La polimerización se realizó de acuerdo con la descripción anterior del ejemplo comparativo A1, con los siguientes cambios. En este ejemplo comparativo, la relación en peso del CTA de compensación, de las corrientes nº 7 y nº 6 es 9,5. Los valores de R2 y R3 son cada uno 0,44. Los valores de Z1/Z2 y Z1/Z3 son cada uno 1,35

## Ejemplo de la invención B2:

La polimerización se realizó de acuerdo con la descripción anterior del ejemplo A2 de la invención, con los siguientes

cambios. En este ejemplo de la invención, la relación en peso del CTA de compensación de las corrientes nº 7 y nº 6 es 0,17. Los valores de R2 y R3 son cada uno 2,28. Los valores de Z1/Z2 y Z1/Z3 son cada uno 0,75 Como se ha discutido antes, los resúmenes de las condiciones de polimerización se dan en las tablas 1A, 1B, 2A, 2B y 3A. Las propiedades del polímero y los datos de la película se dan en la tabla 3B.

5 Cálculo del nivel de CTA de compensación

La tabla 4A se usa para calcular los niveles de CTA de compensación en las tablas 1B y 2B (nivel de compensación del propionaldehído). La tabla 4 proporciona los valores de Cs medidos por Mortimer (véase las referencias 1-5 indicadas más adelante en la tabla 4A). Los valores en negrilla e itálica son los valores de Cs calculados basado en la energía de activación y el volumen de activación (datos de Mortimer). Estos valores de Cs se calculan en las condiciones promedio de las polimerizaciones tubulares.

10

Tabla 4A: Valores de Cs

Agente de transferencia	Temperatura, °C	Presión, MPa (atm)	Cs
Propionaldehído (Tpe=49°C)	130	137,8 (1360)	0,33
	200	137,8 (1360)	0,283
	130	241,2 (2380)	0,23
	<b>245</b>	<b>233,1 (2300)</b>	<b>0,17</b>
Acetona (Tpe=56°C)	130	137,8 (1360)	0,0168
	200	137,8 (1360)	0,0282
	130	241,2 (2380)	0,048
	<b>245</b>	<b>233,1 (2300)</b>	<b>0,08</b>

1. G. Mortimer; *Journal of Polymer Science*: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; vol 4, pág. 881-900 (1966). 2. G. Mortimer; *Journal of Polymer Science*: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Parte IV. Additional study at 1360 atm and 130°C; vol 8, pág. 1513-1523 (1970). 3. G. Mortimer; *Journal of Polymer Science*: Parte A-1; *Chain transfer in ethylene polymerization*. Parte V. The effect of temperature; vol 8, pág. 1535-1542 (1970). 4. G. Mortimer; *Journal of Polymer Science*: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization. Parte V. The effect of pressure; vol 8, pág. 1543-1548 (1970). 5. G. Mortimer; *Journal of Polymer Science*: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depletable transfer agents; vol 10, pág. 163-168 (1972).

Conversión del CTA y pérdidas

Nivel de conversión del CTA en el reactor = conversión de etileno \* Cs; y nivel de conversión del etileno = 28,85 %

15 Nivel de conversión del CTA en el reactor: propionaldehído: 4,9%; y acetona: 1,4%

Las pérdidas adicionales del agente de transferencia de cadena son por el gas de purgado (0,22%), CTA residual en el polímero y por condensación en la sección del compresor elevador de presión. Las últimas dos pérdidas son función de la presión de vapor del componente.

20 Estas pérdidas adicionales se calculan por ASPEN y en total son: propionaldehído: 0,5%; y acetona: 1%. ASPEN representa programas de simulación de procedimientos AspenTech (disponible en AspenTech).

Los siguientes parámetros del procedimiento se han estimado con ASPEN: la distribución del CTA en los reciclados de alta presión y baja presión, la pérdida de CTA como residuo en el polímero, y la condensación de CTA en el compresor elevador de presión y compensación del disolvente hidrocbonato usado como el diluyente peróxido, en el compresor elevador de presión.

25 Las estimaciones para la pérdida total por paso del procedimiento (incluyendo conversión en el reactor) se dan como: propionaldehído: 5,4 %; y acetona: 2,4%.

Además, ASPEN predice que la concentración de propionaldehído en el reciclado de baja presión (RBP) es dos veces mayor que la concentración de propionaldehído en el reciclado de alta presión (RAP).

30 Diagramas de flujo alternativos - Efectos de la distribución de etileno de nueva aportación en la distribución de CTA en el reactor

Las tablas 5-8 proporcionan una comparación de la distribución de etileno de nueva aportación y de CTA para los diferentes diagramas de flujo mostrados en las figuras 1-7.

5 La tabla 9 muestra la distribución para componentes que no son etileno en las corrientes de alimentación al reactor. Donde los componentes que no son etileno consisten típicamente en componentes añadidos como metano, etano, CTA, disolvente, etc., y/o componentes formados, tales como productos de disociación de peróxido, tales como, por ejemplo, terc-butanol, acetona y CO<sub>2</sub>. Debido a la baja velocidad de purgado y sus bajas conversiones, estos componentes se acumularán, y pueden llevar el contenido de etileno por debajo de 97% en peso. La acumulación de estas impurezas, encontradas en la o las corrientes de etileno reciclado, afectarán al procedimiento de polimerización disminuyendo la concentración de etileno e introduciendo componentes que presentan actividad de transferencia de cadena. El impacto general, la disminución de la concentración de etileno y la actividad de transferencia de cadena de algunos de los componentes, es similar a los resultados obtenidos usando un sistema de CTA. La tabla 9 muestra el impacto de la distribución de etileno de nueva aportación para niveles de pureza de 97% en peso y 99,8% en peso del etileno reciclado y de nueva aportación, respectivamente, en el contenido de etileno en las corrientes de alimentación.

15

Tabla 1A: Distribución de etileno para la comparación, A0, A1 y B1 Diagrama de flujo

Descripción de las corrientes de 1 y 2	corriente nº	unidades	Comparativo Fórmula de cálculo	A0	A1	B1
Capacidad de etileno total	A	t/h	como se mide	56,1	56,0	56,1
Conversión de etileno	B	% en peso	como se mide	28,9%	29,1%	29,0%
Etileno en la salida inferior del SAP	C	% en peso	estimado	20%	20%	20%
Velocidad de gas de purgado	nº 16	t/h	como se mide	0,1	0,1	0,1
Producción de polímero	nº 12	t/h	=A*B	16,2	16,3	16,3
Compensación de etileno de nueva aportación	nº 1	t/h	=nº 12+nº 16	16,3	16,4	16,4
Etileno en la salida del reactor	nº 10	t/h	=A*(1-B)	39,9	39,7	39,8
Reciclado de baja presión (entrada compresor elevador de presión)	nº 13	t/h	=C/(1-C)*nº 12	4,06	4,07	4,07
flujo de RAP	nº 15	t/h	=A-nº 12-nº 13	35,9	35,6	35,8
Compresor primario B, flujo total	nº 3	t/h	=(nº 1+nº 13)/2	10,2	10,2	10,2
Compresor primario B, etileno de nueva aportación en nº 3	nº 3(FE)	t/h	=nº 1/2	8,16	8,20	8,19
Compresor primario A, flujo total	nº 2	t/h	=(nº 1+nº 13)/2	10,2	10,2	10,2
Compresor primario A, etileno de nueva aportación en nº 2	nº 2(FE)	t/h	=nº 1/2	8,16	8,20	8,19
RAP + Compresor primario A, flujo total	nº 18	t/h	=nº 15+nº 2-nº 16	45,9	45,8	45,9
RAP + Compresor primario A, etileno de nueva aportación	nº 18(FE)	t/h	=nº 2(FE)	8,16	8,20	8,19
Flujo frontal de Hyper	nº 9	t/h	A/2	28,1	28,0	28,1
Etileno de nueva aportación frontal de Hyper en nº 9	nº 9(FE)	t/h	=nº 9/nº 18*nº 18(FE)	5,0	5,0	5,0
Flujo lateral de Hyper	nº 8	t/h	=A/2	28,1	28,0	28,1
Etileno de nueva aportación lateral de Hyper en nº 8	nº 8(FE)	t/h	=nº 3(FE)+(nº 8-nº 3)/nº 18*nº 18(FE)	11,3	11,4	11,4
RX-1: Flujo de etileno total	nº 9	t/h	=nº 9	28,1	28,0	28,1
RX-1: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 9	nº 9(FE)	t/h	=nº 9(FE)	5,0	5,0	5,0
RZ-1: Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	I	fracción en peso	=nº 9(FE)/nº 9	0,178	0,179	0,178
RX-2: Flujo de etileno total	nº 20 (75% de nº 8)	t/h	=0,75*nº 8	21,1	21,0	21,0
RX-2: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 20	nº 20(FE)	t/h	=0,75*nº 8(FE)	8,5	8,5	8,5
RZ-2: Etileno de nueva aportación/etileno total	L	fracción en peso	=nº 8(FE)/nº 8	0,40	0,41	0,41
Valor de R2 (RZ1/RZ2)	M		=I/L	0,44	0,44	0,44
RX-3, Flujo total de etileno	nº 21 (25% de nº 8)	t/h	=0,25*nº 8	7,0	7,0	7,0
RX-3, Flujo de etileno de nueva aportación en nº 21	nº 21(FE)	t/h	=0,25*nº 8(FE)	2,8	2,8	2,8
RZ-3, Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	O		=nº 8(FE)/nº 8	0,40	0,41	0,41
Valor de R3 (RZ1/RZ3)	P		=I/O	0,44	0,44	0,44

Tabla 1B: Distribución de CTA para comparación, A0, A1 y B1

Diagrama de flujo	corriente nº	unidades	Comparativo	A0	A1	B1
Descripción de las corrientes de 1 y 2			Fórmula de cálculo			
Conversión de CTA	R	% en peso	por Mortimer y ASPEN	5,4%	5,4%	5,4%
CTA en flujo frontal	nº 7	kg/h	=nº 7 (medido)	14,0	10,5	18,0
CTA en flujo lateral	nº 6	kg/h	=nº 6 (medido)	6,4	10,5	1,9
CTA total	S	kg/h	=(nº 6+ nº 7)/R	377,8	388,9	368,5
CTA en salida del reactor	nº 10(CTA)	kg/h	=S*(1-R)+nº 16(CTA)+ nº 12(CTA)+ nº 14	359,8	370,3	351,0
CTA en gas de purgado	nº 16(CTA)	kg/h	Calculado	0,9	0,9	0,9
Conc. de CTA en entrada de RAP	factor X	kg CTA/t etileno	Xa	8,178	8,457	7,989
Conc. of CTA en entrada de RBP		kg CTA/t etileno	2Xa	16,356	16,914	15,978
CTA en entrada de RBP	nº 13(CTA)	kg/h	=nº 13*2Xa	66,3	68,9	65,0
CTA en entrada de RAP	nº 15(CTA)	kg/h	=nº 15*Xa	293,3	301,3	285,8
Pérdida de CTA en extrusión	nº 12(CTA)	kg/h	ASPEN	0,16	0,17	0,16
Comprobación en factor Xa			=(nº 13(CTA)+nº 15(CTA)+nº 12(CTA))/nº 10(CTA)	1,000	1,000	1,000
CTA en salida de RAP	nº 17(CTA)	kg/h	=nº 15(CTA)-nº 16(CTA)	292,4	300,4	284,9
CTA condensado en RBP	nº 14	kg/h	ASPEN	1,34	1,37	1,30
CTA en condensador primario A	nº 2(CTA)	kg/h	=(nº 13(CTA)- nº 12(CTA)- nº 14)/2	32,42	33,68	31,77
CTA en condensador primario B	nº 3(CTA)	kg/h	=(nº 13(CTA)- nº 12(CTA)- nº 14)/2	32,42	33,68	31,77
CTA en RAP + condensador primario A	nº 18(CTA)	kg/h	=nº 17(CTA)+nº 2(CTA)	324,8	334,1	316,7
CTA en flujo frontal de Hyper	nº 9(CTA)	kg/h	=nº 9/nº 18*nº 18(CTA)+nº 7	212,4	214,9	211,6
CTA en flujo lateral de Hyper	nº 8(CTA)	kg/h	=nº 3(CTA)+nº 8-nº 3)/nº 18*nº 18(CTA)+nº 6	165,2	173,8	156,8
Conc. relativa de CTA en nº 9	Z1b	g de CTA/kg de etileno	=nº 9(CTA)/nº 9	7,57	7,68	7,54
Conc. relativa de CTA en nº 8	Z2=Z3b	g de CTA/kg de etileno	=nº 8(CTA)/nº 8	5,89	6,21	5,59
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2=Z1/Z3b		=Z1/Z2=Z1/Z3	1,29	1,24	1,35

<sup>a</sup>Obtención del valor X: Aspen predice que el propionaldehído (PA) se distribuye en el SAP con un gradiente de concentración de 2 en los flujos de reciclado de RBP y RAP (diferentes CTA conducirán a diferentes gradientes de distribución). Esta obtención también se aplica a los valores de X citados en las tablas 2B, 5B, 6B, 7B y 8B.

El parámetro X se define como el parámetro de concentración para el RAP y se expresa como kg de PA por tonelada de etileno.

La cantidad de PA en la entrada de RAP se calcula por: X\*nº 15; La cantidad de PA en la entrada de RBP se calcula por: =2X\*nº 13

La pérdida de CTA por el polímero es: =nº 12(CTA)

Para el valor correcto para X la relación entre (X\*nº 15+2X\*nº 13+nº 12(CTA))/nº 10(CTA) es 1.

<sup>b</sup>Para más información sobre las relaciones Z1/Zn véanse los documentos WO 2011/075465 y PCT/US11/052525. También se aplica a las relaciones citadas en las tablas 2B, 5B, 6B, 7B y 8B.

Tabla 2A: Distribución de etileno para A2 y B2 de la invención

Diagrama de flujo	corriente nº	unidades	Invención	A2	B2
Descripción de las corrientes de 1 y 2			Fórmula de cálculo		
Capacidad de etileno total	A	t/h	como se mide	55,8	56,0
Conversión de etileno	B	% en peso	como se mide	28,8%	28,8%
Etileno en la salida inferior del SAP	C	% en peso	estimado	20%	20%
Velocidad de gas de purgado	nº 16	t/h	como se mide	0,1	0,1
Producción de polímero	nº 12	t/h	=A*B	16,1	16,1
Compensación de etileno de nueva aportación	nº 1	t/h	=nº 12+nº 16	16,2	16,2
Etileno en la salida del reactor	nº 10	t/h	=A*(1-B)	39,7	39,8
Reciclado de baja presión (entrada compresor elevador de presión)	nº 13	t/h	=C/(1-C)*nº 12	4,02	4,03
flujo de RAP	nº 15	t/h	=A-nº 12-nº 13	35,7	35,8
Compresor primario B, flujo total	nº 3	t/h	=(nº 1+nº 13)/2	10,1	10,1
Compresor primario A, etileno de nueva aportación en nº 3	nº 3(FE)	t/h	=nº 1/2	8,08	8,11
Compresor primario A, flujo total	nº 2	t/h	=(nº 1+nº 13)/2	10,1	10,1
Compresor primario A, etileno de nueva aportación en nº 2	nº 2(FE)	t/h	=nº 1/2	8,08	8,11
RAP + Compresor primario A, flujo total	nº 18	t/h	= nº 15+nº 2-nº 16	45,7	45,8
RAP + Compresor primario A, etileno de nueva aportación	nº 18(FE)	t/h	=nº 2(FE)	8,08	8,11
Flujo frontal de Hyper	nº 9	t/h	A/2	27,9	28,0
Etileno de nueva aportación frontal de Hyper en nº 9	nº 9(FE)	t/h	=nº 3(FE)+(nº 9-nº 8)/nº 18*nº 18(FE)	11,2	11,3
Flujo lateral de Hyper	nº 8	t/h	=A/2	27,9	28,0
Etileno de nueva aportación lateral de Hyper en nº 8	nº 8(FE)	t/h	=nº 8/nº 18*nº 18(FE)	4,9	4,9
RX-1: Flujo de etileno total	nº 9	t/h	=nº 9	27,9	28,0
RX-1: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 9	nº 9(FE)	t/h	=nº 9(FE)	11,2	11,3
RZ-1: Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	I	fracción en peso	=nº 9(FE)/nº 9	0,403	0,403
RX-2: Flujo de etileno total	nº 20 (75% de nº 8)	t/h	=0,75*nº 8	20,9	21,0
RX-2: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 20	nº 20(FE)	t/h	=0,75*nº 8(FE)	3,7	3,7
RZ-2: Etileno de nueva aportación/etileno total	L	fracción en peso	=nº 8(FE)/nº 8	0,18	0,18
Valor de R2 (RZ1/RZ2)	M		=I/L	2,28	2,28
RX-3, Flujo total de etileno	nº 21 (25% de nº 8)	t/h	=0,25*nº 8	7,0	7,0
RX-3, Flujo de etileno de nueva aportación en nº 21	nº 21(FE)	t/h	=0,25*nº 8(FE)	1,2	1,2
RZ-3, Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	O		=nº 8(FE)/nº 8	0,18	0,18
Valor de R3 (RZ1/RZ3)	P		=I/O	2,28	2,28

Tabla 2B: Distribución de CTA para A2 y B2 de la invención

Diagrama de flujo	corriente nº	unidades	Inventación	A2	B2
Descripción de la corriente 1 y 2			Fórmula de cálculo		
Conversión de CTA	R	% en peso	por Mortimer y ASPEN	5,4%	5,4%
CTA en flujo frontal	nº 7	kg/h	=nº 7 (medido)	10,8	3,3
CTA en flujo lateral	nº 6	kg/h	=nº 6 (medido)	11,0	19,7
CTA total	S	kg/h	=(nº 6+ nº 7)/R	403,7	425,9
CTA en salida del reactor	nº 10(CTA)	kg/h	=S*(1-R)+nº 16(CTA)+ nº 12(CTA)+ nº 14	384,5	405,6
CTA en gas de purgado	nº 16(CTA)	kg/h	Calculado	1,0	1,0
Conc. de CTA en entrada de RAP	factor X	kg CTA/t etileno	X	8,786	9,242
Conc. of CTA en entrada de RBP		kg CTA/t etileno	2X	17,572	18,484
CTA en entrada de RBP	nº 13(CTA)	kg/h	=nº 13*2X	70,6	74,5
CTA en entrada de RAP	nº 15(CTA)	kg/h	=nº 15*X	313,7	330,9
Pérdida de CTA en extrusión	nº 12(CTA)	kg/h	ASPEN	0,17	0,18
Comprobar en factor X			=(nº 13(CTA)+nº 15(CTA)+nº 12(CTA))/nº 10(CTA)	1,000	1,000
CTA en salida de RAP	nº 17(CTA)	kg/h	=nº 15(CTA)-nº 16(CTA)	312,7	330,0
CTA condensado en RBP	nº 14	kg/h	ASPEN	1,43	1,51
CTA en condensador primario A	nº 2(CTA)	kg/h	=(nº 13(CTA)- nº 12(CTA)- nº 14)/2	34,49	36,39
CTA en condensador primario B	nº 3(CTA)	kg/h	=(nº 13(CTA)- nº 12(CTA)- nº 14)/2	34,49	36,39
CTA en RAP + condensador primario A	nº 18(CTA)	kg/h	=nº 17(CTA)+nº 2(CTA)	347,2	366,4
CTA en flujo frontal de Hyper	nº 9(CTA)	kg/h	=nº 3(CTA)+(nº 9-nº 3)/nº 18*nº 18(CTA)+nº 7	180,6	182,4
CTA en flujo lateral de Hyper	nº 8(CTA)	kg/h	=nº 8/nº 18*nº 18(CTA)+nº 6	223,0	243,3
Conc. relativa de CTA en nº 9	Z1	g de CTA/kg de etileno	=nº 9(CTA)/nº 9	6,47	6,52
Conc. relativa de CTA en nº 8	Z2=Z3	g de CTA/kg de etileno	=nº 8(CTA)/nº 8	7,99	8,70
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2 = Z1/Z3		=Z1/Z2=Z1/Z3	0,81	0,75

Tabla 3A: Condiciones del procedimiento y contenido de oxígeno calculado en las entradas de las zonas de reacción

	unidades	Comp. A0	Comp. A1	Comp. B1	Inversión A2	Inversión B2
Presión de entrada del reactor	bar	2322	2327	2324	2326	2321
Temperatura de inicio RX-1	°C	151	150	151	151	151
Temperatura de reinicio RX-2	°C	148	148	148	148	149
Temperatura de reinicio RX-3	°C	219	219	220	221	222
Temperatura máxima RX-1	°C	305	305	304	304	303
Temperatura máxima RX-2	°C	303	303	303	303	303
Temperatura máxima RX-3	°C	303	303	303	302	303
Presión de entrada de RAP (SAP)	MPa (bar)	26 (260)	26,5 (265)	26,2 (262)	26,6 (266)	26,8 (268)
Peróxido orgánico usado		TBPO/DTBP	TBPO/DTBP	TBPO/DTBP	TBPO/DTBP	TBPO/DTBP
Contenido de oxígeno en el etileno de nueva aportación*	ppm en volumen	≤0,3	≤0,3	≤0,3	≤0,3	≤0,3
RX-1: Flujo de etileno de nueva aportación	t/h	5	5	5	11,2	11,3
RX-1: Flujo de masa total	t/h	28,1	28	28,1	27,9	28
RX-1: Contenido de oxígeno en la entrada	ppm en peso	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,14	≤0,14
RX-2: Flujo de etileno de nueva aportación	t/h	8,5	8,5	8,5	3,7	3,7
RX-2: Flujo de masa total	t/h	49,2	49	49,1	48,8	48,3
RX-2: Contenido de oxígeno en la entrada	ppm en peso	≤0,06	≤0,06	≤0,06	≤0,03	≤0,03
RX-3: Flujo de etileno de nueva aportación	t/h	2,8	2,8	2,8	1,2	1,2
RX-3: Flujo de masa total	t/h	56,1	56	56,1	55,8	56
RX-3: Contenido de oxígeno en la entrada	ppm en peso	≤0,02	≤0,02	≤0,01	≤0,01	≤0,01
Cálculo para el contenido de oxígeno máximo de 5,7 ppm en peso en etileno suministrado**						
RX-1: Contenido máximo de oxígeno en la entrada**	ppm en peso	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤2,3	≤2,3
RX-2: Contenido máximo de oxígeno en la entrada**	ppm en peso	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤0,4	≤0,4
RX-3: Contenido máximo de oxígeno en la entrada**	ppm en peso	≤0,3	≤0,3	≤0,3	≤0,12	≤0,12

\*Contenido de oxígeno en el suministro de etileno como control y medido por el proveedor de etileno (datos en línea, medido en ppm en volumen basado en la composición del gas del etileno suministrado. "0,3 ppm en volumen" es igual a "0,34 ppm en peso (basado en la composición de gas del etileno suministrado)).

\*\*El contenido de oxígeno máximo permitido en la especificación del suministro de etileno es 5 ppm en volumen igual a 5,7 ppm en peso.

Temperatura de inicio RX-1: Temperatura a la que se inicia la reacción por alimentación de iniciadores que generan radicales. Temperatura máxima: la temperatura más alta en una zona de reacción, que se enfría con agua presurizada.

Temperatura de reinicio: Temperatura a la que se reinicia la reacción por alimentación de iniciadores que generan radicales. La temperatura de reinicio es función de la temperatura de salida de la zona de reacción previa y la temperatura y la cantidad de corriente de alimentación añadida opcional.

TBPO: peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (peróxido orgánico)

DTBP: peróxido de di-terc-butilo (peróxido orgánico)

Tabla 3B: Propiedades del polímero y de la película

	unidades	Comp. A0	Comp. A1	Comp. B1	Invencción A2	Invencción B2
Índice de fluidez	g/10 min	0,73	0,73	0,71	0,70	0,69
Densidad:	g/cm <sup>3</sup>	0,9237	0,9235	0,9234	0,9230	0,9234
MWD calculada como Mw(abs.)/Mn(conv.)		8,49	8,48	8,29	8,94	9,45
Resistencia en estado fundido (MS), 220°C	cN	8,7	8,9	8,7	9,6	10,3
Resistencia en estado fundido (MS-corr) para MI=0,75, 220°C	cN	8,5	8,7	8,2	8,9	9,5
Brillo de la película (60°)	%	82,3	79,5	81,9	72,8	68,5
Brillo de la película (20°)	%	36,3	28,4	34,0	23,9	20,3
Turbidez de la película (externa + interna)	%	8,9	10,0	9,0	11,0	12,4
valor R2, R3		0,44	0,44	0,44	2,28	2,28
Z1/Z2 (=Z1/Z3)		1,29	1,24	1,35	0,81	0,75
log(Z1/Z2)		0,11	0,09	0,13	-0,09	-0,13

Resistencia en estado fundido corregida: La resistencia en estado fundido (MS) se corrige por ajuste para el índice de fluidez objetivo. La corrección se hace por la relación lineal inversa. Por ejemplo, MS medido = 7,5. El índice de fluidez medido es 0,8, mientras que el índice de fluidez objetivo es 0,75.

MS-correcto =  $MS_{\text{medido}} * M_{\text{medido}}/M_{\text{objetivo}} = 7,5 * 0,8/0,75 = 8$

Mw(abs.): Peso molecular medio ponderado medido por GPC absoluta

Mn(conv.): Peso molecular medio numérico medido por GPC convencional

Turbidez general: La turbidez general incluye la turbidez externa e interna y medida de acuerdo con la norma ASTM D 1003.

Turbidez externa: Efecto de turbidez causado por efectos de superficie (turbidez externa = turbidez general - turbidez interna)

Turbidez interna: Efecto de turbidez causado por el polímero interno en la película e influyen entre otros la cristalinidad del polímero (la turbidez interna se mide por deposición de película en fluido transparente (ASTM D 1003))

Brillo (60°): Brillo medido con un ángulo de 60° (ASTM D 2457 y D 523)

Tabla 5A: Cálculo del valor R para el diagrama de flujo 1 comparativo y el diagrama de flujo 2 de la invención

Diagrama de flujo	corriente nº	unidades	1 comparativo		2 invención	
			Fórmula de cálculo y resultado	seleccionado	Fórmula de cálculo y resultado	seleccionado
Descripción de las corrientes de 1 y 2	A	t/h	seleccionado	56,0	seleccionado	56,0
Capacidad de etileno total	B	% en peso	seleccionado	30,0%	seleccionado	30,0%
Conversión de etileno	C	% en peso	estimado	20%	estimado	20%
Etileno en la salida inferior del SAP	nº 16	t/h	como se mide	0,1	como se mide	0,1
Velocidad de gas de purgado	nº 12	t/h	=A*B	16,8	=A*B	16,8
Producción de polímero	nº 1	t/h	=nº 12+nº 16	16,9	=nº 12+nº 16	16,9
Compensación de etileno de nueva aportación	nº 10	t/h	=A*(1-B)	39,2	=A*(1-B)	39,2
Etileno en la salida del reactor	nº 13	t/h	=C/(1-C)*nº 12	4,20	=C/(1-C)*nº 12	4,20
Reciclado de baja presión (entrada compresor elevador de presión)	nº 15	t/h	=A-nº 12-nº 13	35,0	=A-nº 12-nº 13	35,0
Flujo de RAP	nº 3	t/h	=(nº 1+nº 13)/2	10,6	=(nº 1+nº 13)/2	10,6
Compresor primario B, flujo total	nº 3(FE)	t/h	=nº 1/2	8,45	=nº 1/2	8,45
Compresor primario B, etileno de nueva aportación en nº 3	nº 2	t/h	=(nº 1+nº 13)/2	10,6	=(nº 1+nº 13)/2	10,6
Compresor primario A, flujo total	nº 2(FE)	t/h	=nº 1/2	8,45	=nº 1/2	8,45
Compresor primario A, etileno de nueva aportación en nº 2	nº 18	t/h	= nº 15+nº 2-nº 16	45,5	= nº 15+nº 2-nº 16	45,5
RAP + Compresor primario A, flujo total	nº 18(FE)	t/h	=nº 2(FE)	8,45	=nº 2(FE)	8,45
RAP + Compresor primario A, etileno de nueva aportación	nº 9	t/h	A/2	28,0	A/2	28,0
Flujo frontal de Hyper	nº 9(FE)	t/h	=nº 9/nº 18*nº 18(FE)	5,2	=nº 3(FE)+(nº 9-nº 8)/nº 18*18(FE)	11,7
Etileno de nueva aportación frontal de Hyper en nº 9	nº 8	t/h	=A/2	28,0	=A/2	28,0
Flujo lateral de Hyper	nº 8(FE)	t/h	=nº 3(FE)+(nº 8-nº 3)/nº 18*nº 18(FE)	11,7	=nº 8/nº 18*nº 18(FE)	5,2
Etileno de nueva aportación lateral de Hyper en nº 8	nº 9	t/h	=nº 9	28,0	=nº 9	28,0
RX-1: Flujo de etileno total	nº 9(FE)	t/h	=nº 9(FE)	5,2	=nº 9(FE)	11,7
RX-1: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 9	I	fracción en peso	=nº 9(FE)/nº 9	0,19	=nº 9(FE)/nº 9	0,42
RZ-1: Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	nº 20 (75% de nº 8)	t/h	=0,75*nº 8	21,0	=0,75*nº 8	21,0
RX-2: Flujo de etileno total	nº 20(FE)	t/h	=0,75*nº 8(FE)	8,8	=0,75*nº 8(FE)	3,9
RX-2: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 20	L	fracción en peso	=nº 8(FE)/nº 8	0,42	=nº 8(FE)/nº 8	0,19
RZ-2: Etileno de nueva aportación/etileno total	M	t/h	=I/L	0,45	=I/L	2,25
Valor de R2 (RZ1/RZ2)	nº 21 (25% de nº 8)	t/h	=0,25*nº 8	7,0	=0,25*nº 8	7,0
RX-3, Flujo total de etileno	nº 21(FE)	t/h	=0,25*nº 8(FE)	2,9	=0,25*nº 8(FE)	1,3
RX-3, Flujo de etileno de nueva aportación en nº 21	O	t/h	=nº 8(FE)/nº 8	0,42	=nº 8(FE)/nº 8	0,19
RZ-3, Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	P	t/h	=I/O	0,45	=I/O	2,25
Valor de R3 (RZ1/RZ3)						

Tabla 5B: Cálculo de los valores Z y relaciones Z1/Zn para el diagrama de flujo 1 comparativo y el diagrama de flujo 2 de la invención

Diagrama de flujo Descripción de las corrientes de 1 y 2	corriente nº	unidades	1 comparativo		2 invención	
			Fórmula de cálculo y resultado	seleccionado	Fórmula de cálculo y resultado	seleccionado
Conversión de CTA	R	% en peso	seleccionado	8,0%	seleccionado	8,0%
CTA en flujo frontal	nº 7	kg/h	seleccionado	10,5	seleccionado	10,5
CTA en flujo lateral	nº 6	kg/h	seleccionado	10,5	seleccionado	10,5
CTA total	S	kg/h	$=(\text{n}^\circ 6 + \text{n}^\circ 7)/R$	262,5	$=(\text{n}^\circ 6 + \text{n}^\circ 7)/R$	262,5
CTA en salida del reactor	nº 10(CTA)	kg/h	$=S*(1-R)+\text{n}^\circ 16(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA})+\text{n}^\circ 14$	243,4	$=S*(1-R)+\text{n}^\circ 16(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA})+\text{n}^\circ 14$	243,5
CTA en gas de purgado	nº 16(CTA)	kg/h	Calculado	0,9	Calculado	1,0
Conc. de CTA en entrada de RAP	factor X	kg CTA/t etileno	X	5,605	X	5,606
Conc. of CTA en entrada de RBP		kg CTA/t etileno	2X	11,21	2X	11,21 2
CTA en entrada de RBP	nº 13(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 13*2X$	47,1	$=\text{n}^\circ 13*2X$	47,1
CTA en entrada de RAP	nº 15(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 15*X$	196,2	$=\text{n}^\circ 15*X$	196,2
Pérdida de CTA en extrusión	nº 12(CTA)	kg/h	ASPEN	0,11	ASPEN	0,11
Comprobar en factor X			$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})+\text{n}^\circ 15(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA}))/\text{n}^\circ 10(\text{CTA})$	1,000	$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})+\text{n}^\circ 15(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA}))/\text{n}^\circ 10(\text{CTA})$	1,000
CTA en salida de RAP	nº 17(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 15(\text{CTA})-\text{n}^\circ 16(\text{CTA})$	195,3	$=\text{n}^\circ 15(\text{CTA})-\text{n}^\circ 16(\text{CTA})$	195,2
CTA condensado en RBP	nº 14	kg/h	ASPEN	0,93	ASPEN	0,93
CTA en condensador primario A	nº 2(CTA)	kg/h	$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})-\text{n}^\circ 12(\text{CTA})-\text{n}^\circ 14)/2$	23,02	$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})-\text{n}^\circ 12(\text{CTA})-\text{n}^\circ 14)/2$	23,02
CTA en condensador primario B	nº 3(CTA)	kg/h	$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})-\text{n}^\circ 12(\text{CTA})-\text{n}^\circ 14)/2$	23,02	$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})-\text{n}^\circ 12(\text{CTA})-\text{n}^\circ 14)/2$	23,02
CTA en RAP + condensador primario A	nº 18(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 17(\text{CTA})+\text{n}^\circ 2(\text{CTA})$	218,3	$=\text{n}^\circ 17(\text{CTA})+\text{n}^\circ 2(\text{CTA})$	218,3
CTA en flujo frontal de Hyper1	nº 9(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 9/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 18(\text{CTA})+\text{n}^\circ 7$	145,0	$=\text{n}^\circ 3(\text{CTA})+(\text{n}^\circ 9-\text{n}^\circ 3)/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 18(\text{CTA})+\text{n}^\circ 7$	117,3
CTA el flujo lateral de Hyper2	nº 8(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 3(\text{CTA})+(\text{n}^\circ 8-\text{n}^\circ 3)/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 18(\text{CTA})+\text{n}^\circ 6$	117,3	$=\text{n}^\circ 8/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 18(\text{CTA})+\text{n}^\circ 6$	145,0
Conc. relativa de CTA en nº 9	Z1	g de CTA/kg de etileno	$=\text{n}^\circ 9(\text{CTA})/\text{n}^\circ 9$	5,18	$=\text{n}^\circ 9(\text{CTA})/\text{n}^\circ 9$	4,19
Conc. relativa de CTA en nº 8	Z2=Z3	g de CTA/kg de etileno	$=\text{n}^\circ 8(\text{CTA})/\text{n}^\circ 8$	4,19	$=\text{n}^\circ 8(\text{CTA})/\text{n}^\circ 8$	5,18
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2 = Z1/Z3		$=Z1/Z2=Z1/Z3$	1,24	$=Z1/Z2=Z1/Z3$	0,81

Tabla 6A: Cálculo del valor de R para el diagrama de flujo 3 comparativo

Diagrama de flujo	corriente nº	unidades	3 comparativo
Descripción de corrientes de 3			Fórmula de cálculo y resultado
Capacidad de etileno total	A	t/h	seleccionado 56,0
Conversión de etileno	B	% en peso	seleccionado 30,0%
Etileno en la salida inferior del SAP	C	% en peso	estimado 20%
Velocidad de gas de purgado	nº 16	t/h	como se mide 0,1
Producción de polímero	nº 12	t/h	=A*B 16,8
Compensación de etileno de nueva aportación	nº 1	t/h	=nº 12+nº 16 16,9
Etileno en la salida del reactor	nº 10	t/h	=A*(1-B) 39,2
Reciclado de baja presión (entrada compresor elevador de presión)	nº 13	t/h	=C/(1-C)*nº 12 4,20
flujo de RAP	nº 15	t/h	=A-nº 12-nº 13 35,0
Compresor primario, flujo total	nº 2	t/h	=nº 1+nº 13 21,1
Compresor primario, etileno de nueva aportación en nº 2	nº 2(FE)	t/h	=nº 1 16,90
RAP + Compresor primario, flujo total	nº 18	t/h	= nº 15+nº 2-nº 16 56,0
RAP + Compresor primario, etileno de nueva aportación	nº 18(FE)	t/h	=nº 2(FE) 16,90
Flujo frontal de Hyper	nº 9	t/h	A/2 28,0
Etileno de nueva aportación frontal de Hyper en nº 9	nº 9(FE)	t/h	=nº 9/nº 18*nº 18(FE) 8,45
Flujo lateral de Hyper	nº 8	t/h	=A/2 28,0
Etileno de nueva aportación lateral de Hyper en nº 8	nº 8(FE)	t/h	=nº 8/nº 18*nº 18(FE) 8,45
RX-1: Flujo de etileno total	nº 9	t/h	=nº 9 28,0
RZ-1: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 9	nº 9(FE)	t/h	=nº 9(FE) 8,45
RZ-1: Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	I	fracción en peso	=nº 9(FE)/nº 9 0,302
RX-2: Flujo de etileno total	nº 20 (75% de nº 8)	t/h	=0,75*nº 8 21,0
RX-2: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 20	nº 20(FE)	t/h	=0,75*nº 8(FE) 6,3
RZ-2: Etileno de nueva aportación/etileno total	L	fracción en peso	=nº 8(FE)/nº 8 0,302
Valor de R2 (RZ1/RZ2)	M		=I/L 1,00
RX-3, Flujo total de etileno	nº 21 (25% de nº 8)	t/h	=0,25*nº 8 7,0
RX-3, Flujo de etileno de nueva aportación en nº 21	nº 21(FE)	t/h	=0,25*nº 8(FE) 2,1
RZ-3, Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	O		=nº 8(FE)/nº 8 0,302
Valor de R3 (RZ1/RZ3)	P		=I/O 1,00

Tabla 6B: Cálculo de los valores de Z y relaciones de Z para el diagrama de flujo 3 comparativo

Diagrama de flujo	corriente nº	unidades	3 comparativo	
			Fórmula de cálculo y resultado	
Descripción de corrientes de 3	R	% en peso	seleccionado	
Conversion de CTA	nº 7	kg/h	seleccionado	
CTA en flujo frontal	nº 6	kg/h	seleccionado	
CTA en flujo lateral	S	kg/h	$= (n^{\circ} 6 + n^{\circ} 7) / R$	
CTA total	nº 10(CTA)	kg/h	$= S * (1-R) + n^{\circ} 16(CTA) + n^{\circ} 12(CTA) + n^{\circ} 14$	
CTA en salida del reactor	nº 16(CTA)	kg/h	Calculado	
CTA en gas de purgado	factor X	kg CTA/t etileno	X	
Conc. de CTA en entrada de RAP		kg CTA/t etileno	2X	
Conc. of CTA en entrada de RBP	nº 13(CTA)	kg/h	$= n^{\circ} 13 * 2X$	
CTA en entrada de RBP	nº 15(CTA)	kg/h	$= n^{\circ} 15 * X$	
CTA en entrada de RAP	nº 12(CTA)	kg/h	ASPEN	
Pérdida de CTA en extrusión		kg/h	$= (n^{\circ} 13(CTA) + n^{\circ} 15(CTA) + n^{\circ} 12(CTA)) / n^{\circ} 10(CTA)$	
Comprobar en factor X			1,000	
CTA en salida de RAP	nº 17(CTA)	kg/h	$= n^{\circ} 15(CTA) - n^{\circ} 16(CTA)$	
CTA condensado en RBP	nº 14	kg/h	ASPEN	
CTA en compresor primario	nº 2(CTA)	kg/h	$= n^{\circ} 13(CTA) - n^{\circ} 12(CTA) - n^{\circ} 14$	
CTA en RAP + condensador primario	nº 18(CTA)	kg/h	$= n^{\circ} 17(CTA) + n^{\circ} 2(CTA)$	
CTA en flujo frontal de Hyper1	nº 9(CTA)	kg/h	$= n^{\circ} 9 / n^{\circ} 18 * n^{\circ} 18(CTA) + n^{\circ} 7$	
CTA el flujo lateral de Hyper2	nº 8(CTA)	kg/h	$= n^{\circ} 8 / n^{\circ} 18 * n^{\circ} 18(CTA) + n^{\circ} 6$	
Conc. relativa de CTA en nº 9	Z1	g de CTA/kg de etileno	$= n^{\circ} 9(CTA) / n^{\circ} 9$	
Conc. relativa de CTA en nº 8	Z2=Z3	g de CTA/kg de etileno	$= n^{\circ} 8(CTA) / n^{\circ} 8$	
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z3		$= Z1/Z2 = Z1/Z3$	
Tabla 7A: Cálculo del valor R para el diagrama de flujo 4 de la invención y el diagrama de flujo 5 de la invención			4 invención	
Diagrama de flujo			5 invención	
Descripción de las corrientes de 4 y 5	corriente nº	unidades	Fórmula de cálculo y resultado	Fórmula de cálculo y resultado
Capacidad de etileno total	A	t/h	seleccionado	seleccionado
Conversion de etileno	B	% en peso	30,0%	30,0%
Etileno en la salida inferior del SAP	C	% en peso	20%	20%
Velocidad de gas de purgado	nº 16	t/h	como se mide	como se mide
Producción de polímero	nº 12	t/h	=A*B	=A*B
Compensación de etileno de nueva aportación	nº 1	t/h	$= n^{\circ} 12 + n^{\circ} 16$	$= n^{\circ} 12 + n^{\circ} 16$
Etileno en la salida del reactor	nº 10	t/h	=A*(1-B)	=A*(1-B)
Reciclado de baja presión (entrada)	nº 13	t/h	$= C / (1-C) * n^{\circ}$	$= C / (1-C) * n^{\circ}$
			4,20	4,20

compresor elevador de presión) flujo de RAP	n° 15	t/h		12 =A-n° 12-n° 13	35,0	12 =A-n° 12-n° 13	35,0
Compresor primario, flujo total	n° 2	t/h		(n° 1+n° 13	21,1	=n° 1+n° 13	21,1
Compresor primario, etileno de nueva aportación en n° 2	n° 2(FE)	t/h		=n° 1/2	16,90	=n° 1/2	16,90
Salida de RAP	n° 18	t/h		=n° 15-n° 16	34,9	=n° 15-n° 16	34,9
RAP, etileno de nueva aportación	n° 18(FE)	t/h			0,00		0,00
Flujo frontal de Hyper	n° 9	t/h		A/2	28,0	A/2	28,0
Etileno de nueva aportación frontal de Hyper en n° 9	n° 9(FE)	t/h		=n° 2(FE)+(n° 9-n° 2)/n° 18*n° 18(FE)	16,9	=n° 9/n° 18*n° 18(FE)	0,0
Flujo lateral de Hyper	n° 8	t/h		=A/2	28,0	=A/2	28,0
Etileno de nueva aportación lateral de Hyper en n° 8	n° 8(FE)	t/h		=n° 8/n° 18*n° 18(FE)	0,0	=n° 2(FE)+(n° 8-n° 2)/n° 18*n° 18(FE)	16,9
RX-1: Flujo de etileno total	n° 9	t/h		=n° 9	28,0	=n° 9	28,0
RX-1: Flujo de etileno de nueva aportación en n° 9	n° 9(FE)	t/h		=n° 9(FE)	16,9	=n° 9(FE)	0,0
RZ-1: Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	I	fracción en peso		=n° 9(FE)/n° 9	0,60	=n° 9(FE)/n° 9	0,00
RX-2: Flujo de etileno total	n° 20 (75% de n° 8)	t/h		=0,75*n° 8	21,0	=0,75*n° 8	21,0
RX-2: Flujo de etileno de nueva aportación en n° 20	n° 20(FE)	t/h		=0,75*n° 8(FE)	0,0	=0,75*n° 8(FE)	12,7
RZ-2: Etileno de nueva aportación/etileno total	L	fracción en peso		=n° 8(FE)/n° 8	0,00	=n° 8(FE)/n° 8	0,60
Valor de R2 (RZ1/RZ2)	M			=I/L	#DIV/0!	=I/L	0,00
RX-3, Flujo total de etileno	n° 21 (25% de n° 8)	t/h		=0,25*n° 8	7,0	=0,25*n° 8	7,0
RX-3, Flujo de etileno de nueva aportación en n° 21	n° 21(FE)	t/h		=0,25*n° 8(FE)	0,0	=0,25*n° 8(FE)	4,2
RZ-3, Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	O			=n° 8(FE)/n° 8	0,00	=n° 8(FE)/n° 8	0,60
Valor de R3 (RZ1/RZ3)	P			=I/O	#DIV/0!	=I/O	0,00

Tabla 7B: Cálculo de los valores de Z y relaciones de Z para el diagrama de flujo 4 de la invención y el diagrama de flujo 5 de la invención

Diagrama de flujo	corriente nº	unidades	4 invención Fórmula de cálculo y resultado	5 invención Fórmula de cálculo y resultado
Descripción de las corrientes de 4 y 5				
Conversión de CTA	R	% en peso	seleccionado	seleccionado
CTA en flujo frontal	nº 7	kg/h	seleccionado	seleccionado
CTA en flujo lateral	nº 6	kg/h	seleccionado	seleccionado
CTA total	S	kg/h	$=(\text{n}^\circ 6 + \text{n}^\circ 7)/R$	$=(\text{n}^\circ 6 + \text{n}^\circ 7)/R$
CTA en salida del reactor	nº 10(CTA)	kg/h	$=S*(1-R)+\text{n}^\circ 16(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA})+\text{n}^\circ 14$	$=S*(1-R)+\text{n}^\circ 16(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA})+\text{n}^\circ 14$
CTA en gas de purgado	nº 16(CTA)	kg/h	Calculado	Calculado
Conc. de CTA en entrada de RAP	factor X	kg CTA/t etileno	X	X
Conc. of CTA en entrada de RBP		kg CTA/t etileno	2X	2X
CTA en entrada de RBP	nº 13(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 13*2X$	$=\text{n}^\circ 13*2X$
CTA en entrada de RAP	nº 15(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 15*X$	$=\text{n}^\circ 15*X$
Pérdida de CTA en extrusión	nº 12(CTA)	kg/h	ASPEN	ASPEN
Comprobar en factor X			$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})+\text{n}^\circ 15(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA}))/\text{n}^\circ 10(\text{CTA})$	$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})+\text{n}^\circ 15(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA}))/\text{n}^\circ 10(\text{CTA})$
CTA en salida de RAP	nº 17(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 15(\text{CTA})-\text{n}^\circ 16(\text{CTA})$	$=\text{n}^\circ 15(\text{CTA})-\text{n}^\circ 16(\text{CTA})$
CTA condensado en RBP	nº 14	kg/h	ASPEN	ASPEN
CTA en compresor primario	nº 2(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 13(\text{CTA})-\text{n}^\circ 12(\text{CTA})-\text{n}^\circ 14$	$=\text{n}^\circ 13(\text{CTA})-\text{n}^\circ 12(\text{CTA})-\text{n}^\circ 14$
CTA en RAP	nº 18(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 17(\text{CTA})$	$=\text{n}^\circ 17(\text{CTA})$
CTA en flujo frontal de Hyper1	nº 9(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 2(\text{CTA})+(\text{n}^\circ 9-\text{n}^\circ 2)/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 17(\text{CTA})+\text{n}^\circ 7$	$=\text{n}^\circ 9/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 17(\text{CTA})+\text{n}^\circ 7$
CTA el flujo lateral de Hyper2	nº 8(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 8/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 17(\text{CTA})+\text{n}^\circ 6$	$=\text{n}^\circ 2(\text{CTA})+(\text{n}^\circ 8-\text{n}^\circ 2)/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 17(\text{CTA})+\text{n}^\circ 6$
Conc. relativa de CTA en nº 9	Z1	g de CTA/kg de etileno	$=\text{n}^\circ 9(\text{CTA})/\text{n}^\circ 9$	$=\text{n}^\circ 9(\text{CTA})/\text{n}^\circ 9$
Conc. relativa de CTA en nº 8	Z2=Z3	g de CTA/kg de etileno	$=\text{n}^\circ 8(\text{CTA})/\text{n}^\circ 8$	$=\text{n}^\circ 8(\text{CTA})/\text{n}^\circ 8$
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2=Z1/Z3		$=Z1/Z2=Z1/Z3$	$=Z1/Z2=Z1/Z3$
			0,57	1,76

Tabla 8A: Cálculo de los valores R para el diagrama de flujo 6 de la invención y el diagrama de flujo 7 de la invención

Diagrama de flujo	corriente nº	unidades	6 invención		7 invención	
			Fórmula de cálculo y resultado	seleccionado	Fórmula de cálculo y resultado	seleccionado
Descripción de las corrientes de 6 y 7	A	t/h		56		56
Capacidad de etileno total	B	% en peso		30%		30%
Conversión de etileno	C	% en peso		20,0%		20,0%
Etileno en la salida inferior del SAP	nº 16	t/h		10%		10%
Velocidad de gas de purgado	nº 12	t/h		1680%		1680%
Producción de polímero	nº 1	t/h		16,9		16,9
Compensación de etileno de nueva aportación	nº 10	t/h		39,2		39,2
Etileno en la salida del reactor	nº 13	t/h		4,2		4,2
Reciclado de baja presión (entrada compresor elevador de presión)						
Flujo de RAP	nº 15	t/h		35,00		35,00
Compresor primario B, flujo total	nº 3	t/h		10,6		10,6
Compresor primario B, etileno de nueva aportación en nº 3	nº 3(FE)	t/h		10,6		10,6
Compresor primario A, flujo total	nº 2	t/h		10,55		10,55
Compresor primario A, etileno de nueva aportación en nº 2	nº 2(FE)	t/h		6,4		6,4
RAP + Compresor primario A, flujo total	nº 18	t/h		45,45		45,45
RAP + Compresor primario A, etileno de nueva aportación	nº 18(FE)	t/h		6,4		6,4
Flujo frontal de Hyper	nº 9	t/h		28,00		28,00
Etileno de nueva aportación frontal de Hyper en nº 9	nº 9(FE)	t/h		3,9		13,0
Flujo lateral de Hyper	nº 8	t/h		28,0		28,0
Etileno de nueva aportación lateral de Hyper en nº 8	nº 8(FE)	t/h		13,0		3,9
RX-1: Flujo de etileno total	nº 9	t/h		28,0		28,0
RX-1: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 9	nº 9(FE)	t/h		3,9		13,0
RZ-1: Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	I	fracción en peso		0,1		0,5
RX-2: Flujo de etileno total	nº 20 (75% de nº 8)	t/h		21,00		21,00
RX-2: Flujo de etileno de nueva aportación en nº 20	nº 20(FE)	t/h		9,7		2,9
RZ-2: Etileno de nueva aportación/etileno total	L	fracción en peso		0,5		0,1
Valor de R2 (RZ1/RZ2)	M			0,30		3,32
RX-3, flujo de etileno total	nº 21 (25% de nº 8)	t/h		7,00		7,00
RX-3, Flujo de etileno de nueva aportación en nº 21	nº 21(FE)	t/h		3,2		1,0
RZ-3, Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	O			0,5		0,1
Valor de R3 (RZ1/RZ3)	P			0,30		3,32

Tabla 8B: Cálculo de los valores Z y relaciones Z para la invención 6 y la invención 7

Diagrama de flujo Descripción de las corrientes de 6 y 7	corriente nº	unidades	6 invención		7 invención	
			Fórmula de cálculo y resultado	seleccionado	Fórmula de cálculo y resultado	seleccionado
Conversión de CTA	R	% en peso	seleccionado	8,0%	seleccionado	8,0%
CTA en flujo frontal	nº 7	kg/h	seleccionado	10,5	seleccionado	10,5
CTA en flujo lateral	nº 6	kg/h	seleccionado	10,5	seleccionado	10,5
CTA total	S	kg/h	$=(\text{n}^\circ 6 + \text{n}^\circ 7)/R$	262,5	$=(\text{n}^\circ 6 + \text{n}^\circ 7)/R$	262,5
CTA en salida del reactor	nº 10(CTA)	kg/h	$=S*(1-R)+\text{n}^\circ 16(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA})+\text{n}^\circ 14$	243,4	$=S*(1-R)+\text{n}^\circ 16(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA})+\text{n}^\circ 14$	243,4
CTA en gas de purgado	nº 16(CTA)	kg/h	Calculado	0,9	Calculado	0,9
Conc. de CTA en entrada de RAP	factor X	kg CTA/t etileno	X	5,605	X	5,605
Conc. of CTA en entrada de RBP		kg CTA/t etileno	2X	11,21	2X	11,21
CTA en entrada de RBP	nº 13(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 13*2X$	47,1	$=\text{n}^\circ 13*2X$	47,1
CTA en entrada de RAP	nº 15(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 15*X$	196,2	$=\text{n}^\circ 15*X$	196,2
Pérdida de CTA en extrusión	nº 12(CTA)	kg/h	ASPEN	0,11	ASPEN	0,11
Comprobar en factor X			$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})+\text{n}^\circ 15(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA}))/\text{n}^\circ 10(\text{CTA})$	1,000	$=(\text{n}^\circ 13(\text{CTA})+\text{n}^\circ 15(\text{CTA})+\text{n}^\circ 12(\text{CTA}))/\text{n}^\circ 10(\text{CTA})$	1,000
CTA en salida de RAP	nº 17(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 15(\text{CTA})-\text{n}^\circ 16(\text{CTA})$	195,3	$=\text{n}^\circ 15(\text{CTA})-\text{n}^\circ 16(\text{CTA})$	195,3
CTA condensado en RBP	nº 14	kg/h	ASPEN	0,93	ASPEN	0,93
CTA en condensador primario A	nº 2(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 13(\text{CTA})-\text{n}^\circ 12(\text{CTA})-\text{n}^\circ 14$	46,04	$=\text{n}^\circ 13(\text{CTA})-\text{n}^\circ 12(\text{CTA})-\text{n}^\circ 14$	46,04
CTA en condensador primario B	nº 3(CTA)	kg/h		0,00		0,00
CTA en RAP + condensador primario A	nº 18(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 17(\text{CTA})+\text{n}^\circ 2(\text{CTA})$	241,3	$=\text{n}^\circ 17(\text{CTA})+\text{n}^\circ 2(\text{CTA})$	241,3
CTA en flujo frontal de Hyper1	nº 9(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 9/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 18(\text{CTA})+\text{n}^\circ 7$	159,2	$=\text{n}^\circ 3(\text{CTA})+(\text{n}^\circ 9-\text{n}^\circ 3)/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 18(\text{CTA})+\text{n}^\circ 7$	103,2
CTA el flujo lateral de Hyper2	nº 8(CTA)	kg/h	$=\text{n}^\circ 3(\text{CTA})+(\text{n}^\circ 8-\text{n}^\circ 3)/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 18(\text{CTA})+\text{n}^\circ 6$	103,2	$=\text{n}^\circ 8/\text{n}^\circ 18*\text{n}^\circ 18(\text{CTA})+\text{n}^\circ 6$	159,2
Conc. relativa de CTA en nº 9	Z1	g de CTA/kg de etileno	$=\text{n}^\circ 9(\text{CTA})/\text{n}^\circ 9$	5,68	$=\text{n}^\circ 9(\text{CTA})/\text{n}^\circ 9$	3,68
Conc. relativa de CTA en nº 8	Z2=Z3	g de CTA/kg de etileno	$=\text{n}^\circ 8(\text{CTA})/\text{n}^\circ 8$	3,68	$=\text{n}^\circ 8(\text{CTA})/\text{n}^\circ 8$	5,68
Z1/Z2 = Z1/Z3	Z1/Z2 = Z1/Z3		$=Z1/Z2=Z1/Z3$	1,54	$=Z1/Z2=Z1/Z3$	0,65

Tabla 9: La distribución de componentes que no son etileno en las corrientes de alimentación del reactor

Diagrama de flujo	corriente n°	unidades	Fórmula de cálculo y resultado	3 comp.	4 inven.	5 inven.
Descripción de corrientes de 3						
Capacidad de etileno total	A	t/h	seleccionado	56,0	56,0	56,0
Conversión de etileno	B	% en peso	seleccionado	30,0	30,0	30,0
Nivel de etileno en el RAP y etileno reciclado en el RBP	M	% en peso		97,0	97,0	97,0
Nivel de etileno en el etileno de nueva aportación	N	% en peso		99,8	99,8	99,8
RX-1: Flujo de etileno total	n° 9	t/h	=n° 9	28,0	28,0	28,0
RX-1: Flujo de etileno de nueva aportación en n° 9	n° 9(FE)	t/h	=n° 9(FE)	8,45	16,9	0,0
RZ-1: Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	I	fracción en peso	=n° 9(FE)/n° 9	0,302	0,60	0,00
Nivel de etileno en la alimentación a RX-1		% en peso	=I*0,998+(1-I)*0,97	97,8	98,7	97,0
Componentes que no son etileno en la alimentación a RX-1		% en peso		2,2	1,3	3,0
RX-2: Flujo de etileno total	n° 20 (75% de n° 8)	t/h	=0,75*n° 8	21,0	21,0	21,0
RX-2: Flujo de etileno de nueva aportación en n° 20	n° 20(FE)	t/h	=0,75*n° 8(FE)	6,3	0,0	12,7
RZ-2: Etileno de nueva aportación/etileno total	L	fracción en peso	=n° 8(FE)/n° 8	0,302	0,00	0,60
Valor de R2 (RZ1/RZ2)	M		=I/L	1,00	#DIV/0!	0,00
Nivel de etileno en la alimentación a RX-2		% en peso	=L*0,998+(1-L)*0,97	97,8	97,0	98,7
Componentes que no son etileno en la alimentación a RX-2		% en peso		2,2	3,0	1,3
RX-3, Flujo total de etileno	n° 21 (25% de n° 8)	t/h	=0,25*n° 8	7,0	7,0	7,0
RX-3, Flujo de etileno de nueva aportación en n° 21	n° 21(FE)	t/h	=0,25*n° 8(FE)	2,1	0,0	4,2
RZ-3, Relación de etileno de nueva aportación/etileno total	O	fracción en peso	=n° 8(FE)/n° 8	0,302	0,00	0,60
Valor de R3 (RZ1/RZ3)	P		=I/O	1,00	#DIV/0!	0,00
Contenido de etileno en la alimentación a RX-3		% en peso	=O*0,998+(1-O)*0,97	97,8	97,0	98,7
Componentes que no son etileno en la alimentación a RX-3		% en peso		2,2	3,0	1,3
#DIV/0 = infinito						

5 La tabla 10 cita la relación de actividad del CTA en distribuciones de "CTA de compensación" extremas e igualadas para diferentes configuraciones del compresor primario y/o elevador de presión, usando un CTA con un nivel de compensación de 8 por ciento en peso, determinado por la "cantidad total de CTA de compensación alimentado por hora al reactor" dividido entre la "cantidad total de CTA alimentada por hora al reactor". Como se ve en la tabla 10, la relación Z1/Zn puede variar ampliamente por diferentes disposiciones del flujo, y esta variación se puede además maximizar por la distribución del CTA de compensación.

Tabla 10: Resultados del cálculo de distribución del etileno de nueva aportación y CTA para diferentes diagramas de flujo

Cálculos para las conversiones de etileno y CTA respectivamente de 30 y 8% en peso				
Diagrama de flujo	% de capacidad del compresor primario alineado	Distribución de CTA de compensación	R2=RZ1/RZ2	valor Z1/Z2, valor Z1/Z3
			R3=RZ1/RZ3; R2=R3	
1 comparativo	50% de compresor primario directamente a lateral	50/50	0,45	1,24
		100/0	0,45	1,46
		0/100	0,45	1,05
2 invención	50% de compresor primario directamente a frontal	50/50	2,25	0,81
		100/0	2,25	0,95
		0/100	2,25	0,69
3 comparativo	Alineación convencional	50/50	1,00	1,00
		100/0	1,00	1,17
		0/100	1,00	0,85
4 invención	100% de compresor primario a frontal	50/50	infinito	0,57
		100/0	infinito	0,67
		0/100	infinito	0,48
5 invención	100% de compresor primario a lateral	50/50	0	1,76
		100/0	0	2,10
		0/100	0	1,48
6 invención	50% de compresor primario a lateral y de elevador de presión a RAP	50/50	0,30	1,54
		100/0	0,30	1,83
		0/100	0,30	1,31
7 invención	50% de compresor primario a frontal y de elevador de presión a RAP	50/50	3,32	0,65
		100/0	3,32	0,76
		0/100	3,32	0,55

10 La tabla 11 muestra las relaciones máximas y mínimas calculadas de Z1/Z2 (=Z1/Z3) para diferentes distribuciones de etileno de nueva aportación para CTA con diferentes niveles de compensación (para el diagrama de flujo 3 y la combinación del diagrama de flujo 4 y 5; donde "0" significa que no se ha aplicado; y "X" significa aplicado. Para los intervalos en los valores de R véase la tabla 10.

Tabla 11

La conversión de etileno es 30% en peso				Z1/Z2 = Z1/Z3	
Diagrama de flujo	% en peso de CTA de compensación	Distribución de etileno de nueva aportación	Distribución de CTA de compensación	Valor mínimo	Valor máximo
3	2	0	X	0,96	1,04
4 y 5	2	X	0	0,55	1,83
4 y 5	2	X	X	0,52	1,92
3	16	0	X	0,72	1,38
4 y 5	16	X	0	0,60	1,67
4 y 5	16	X	X	0,42	2,39

5 Como puede verse en la tabla 11, si solo cambia la distribución del CTA de compensación, el intervalo de Z1/Zn varía de "0,96 a 1,04" para un CTA con un nivel de compensación bajo (2%), y varía de "0,72 a 1,38" para un CTA con un nivel de compensación alto (16%). Si solo cambia la distribución del etileno de nueva aportación, el intervalo de la relación de Z1/Zn varía de "0,55 a 1,83" a "0,60 a 1,67" respectivamente para CTA con niveles de compensación bajo (2%) y alto (16%). Si cambia tanto la distribución de etileno de nueva aportación como el "CTA de compensación", el intervalo de la relación Z1/Zn varía de "0,52 a 1,92" a "0,42 a 2,39," respectivamente, para CTA con niveles de compensación bajo (2%) y alto (16%). Los datos en la tabla 11 demuestran claramente que la invención proporciona lo siguiente: a) un intervalo amplio de relaciones Z1/Zn incluso para CTA poco activos; b) intervalos más amplios para las relaciones Z1/Zn cuando solo se aplica la distribución de etileno de nueva aportación, comparado con solo una distribución de "CTA de compensación"; y c) relaciones Z1/Zn únicas para sistemas de polimerización equipados con un sistema de reciclado de etileno, cuando se aplican tanto una distribución de etileno de nueva aportación como una distribución del CTA de compensación.

15 Además, como puede verse en la figura 8, las polimerizaciones de la invención (véanse los círculos blancos) permiten polímeros con resistencia en estado fundido (MS) significativamente más alta con relaciones Z1/Z2 más bajas de 0,81 ( $\log(0,81)=-0,09$ ) y 0,75 ( $\log(0,75)=-0,13$ ), comparado con las polimerizaciones comparativas (véanse los círculos negros), que formaban polímeros de menores resistencias en estado fundido a mayores relaciones Z1/Z2 de 1,29, 1,24 y 1,35 (respectivamente, los datos log son 0,11, 0,09 y 0,13). Además, se pueden usar relaciones Z1/Z2 mayores que 1,50 ( $\log(1,50)=0,18$ ), (ejemplos de la invención de la tabla 10 y tabla 11) para formar polímeros con una reducción adicional de la resistencia en estado fundido. Como puede verse en la figura 9, las polimerizaciones de la invención (véanse los círculos blancos) permiten polímeros con MWD significativamente más amplias con menores relaciones Z1/Z2 de 0,81 y 0,75, comparado con las polimerizaciones de comparación (véanse los círculos negros), que formaban polímeros con MWD más estrechas a relaciones mayores de Z1/Z2 de 1,29, 1,24 y 1,35. Además, se pueden usar relaciones Z1/Z2 mayores de 1,50 (ejemplos de la invención de la tabla 10 y tabla 11) para formar polímeros con una MWD más estrecha.

30 Como puede verse en la figura 10, las polimerizaciones de la invención (véanse los círculos blancos) permiten películas polímeras con brillo de la película significativamente menor a relaciones menores de Z1/Z2 de 0,81 y 0,75, comparado con las polimerizaciones comparativas (véanse los círculos negros), que formaban películas polímeras con mayor brillo de la película a relaciones mayores de Z1/Z2 de 1,29, 1,24 y 1,35. Además, se puede usar relaciones de Z1/Z2 mayores que 1,50 (ejemplos de la invención de la tabla 10 y tabla 11) para formar películas polímeras con un aumento adicional en el brillo de la película. Como puede verse en la figura 11, las polimerizaciones de la invención (véanse los círculos blancos) permiten películas polímeras con turbidez de la película significativamente mayor a relaciones menores de Z1/Z2 de 0,81 y 0,75, comparado con las polimerizaciones comparativas (véanse los círculos negros), que formaban películas polímeras con turbidez de la película significativamente menor a relaciones mayores de Z1/Z2 de 1,29, 1,24 y 1,35. Además, se pueden usar relaciones de Z1/Z2 mayores que 1,50 (ejemplos de la invención de la tabla 10 y tabla 11) para formar películas polímeras con una reducción adicional en la turbidez de la película. Como se muestra en la figura 8-11, la relación Z1/Zn es importante para el cambio de las propiedades del producto, tales como la MWD, resistencia en estado fundido y óptica de la película. La relación Z1/Zn se puede variar por el valor de Rn como se muestra en la tabla 10.

La presente invención también se puede describir como se presenta en las siguientes cláusulas numeradas:

1. Un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:

alimentar etileno a una primera zona de reacción y a una o más zonas de reacción subsiguientes, y en donde para

cada zona de reacción subsiguiente que recibe etileno de nueva aportación, la relación,  $R_n$  ( $n =$  número de zonas de reacción,  $n > 1$ ), de "fracción másica de etileno de nueva aportación alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a "fracción másica de etileno de nueva aportación alimentado a la  $n$ -ésima zona de reacción (RZn)" es ( $R_n = RZ1/RZn$ ) mayor que 1, o es de 0 a 0,30, y

- 5 en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclado, de uno o más componentes que no son etileno y CTA(s); y
- 10 en donde la corriente de entrada a cada zona de reacción comprende menos de, o igual a, 5 ppm en peso de oxígeno, basado en el peso total de los flujos de masa alimentados a la zona de reacción.
2. El procedimiento de la cláusula 1, en donde el procedimiento comprende al menos un compresor primario y al menos un compresor elevador de presión.
- 15 3. El procedimiento de la cláusula 2, en donde la corriente de etileno del compresor elevador de presión se alimenta solo a un flujo de compresión primario, y en donde el compresor primario tiene al menos dos flujos de compresión separados.
4. El procedimiento de cualquiera de las cláusulas previas, en donde  $R_n$  es mayor que 1.
5. El procedimiento de cualquiera de las cláusulas 1-3, en donde  $R_n$  es cero.
- 20 6. El procedimiento de cualquiera de las cláusulas previas, en donde la primera zona de reacción es una zona de reacción tubular.
7. El procedimiento de cualquiera de las cláusulas previas, en donde no se alimenta (0%) etileno de nueva aportación a la primera zona de reacción, la "cantidad de etileno alimentado a la primera zona de reacción" deriva solo de al menos una corriente de etileno reciclado.
- 25 8. El procedimiento de cualquiera de las cláusulas previas, en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y
- en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y
- 30 en donde no se alimenta (0%) etileno de nueva aportación a la primera zona de reacción, que la "cantidad de etileno alimentado a la primera zona de reacción" deriva solo de la al menos una corriente de etileno reciclado.
9. El procedimiento de cualquiera de las cláusulas previas, en donde de "más de 0" a 100 por cien en peso de la cantidad total de etileno de nueva aportación alimentado al procedimiento de polimerización, se alimenta a la primera zona de reacción y/o a una zona de reacción secuencial.
- 35 10. El procedimiento de cualquiera de las cláusulas previas, en donde el procedimiento comprende solo un compresor primario.
11. El procedimiento de cualquiera de las cláusulas previas, en donde se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización, y en donde el iniciador tiene una "temperatura de semivida a un segundo" mayor que 255°C.
- 40 12. Un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:
- alimentar etileno a una primera zona de reacción y a una o más zonas de reacción subsiguientes, y en donde 100 por cien en peso de la cantidad de alimentación de etileno de nueva aportación al procedimiento de polimerización se alimenta a la primera zona de reacción, y
- 45 en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclado, de uno o más componentes que no son etileno y CTA(s); y
- 50 en donde la corriente de entrada a cada zona de reacción comprende menos de, o igual a, 5 ppm en peso de oxígeno, basado en el peso total de los flujos de masa alimentados a la zona de reacción.

13. Un polímero basado en etileno formado a partir del procedimiento de cualquiera de las cláusulas previas.
14. Una composición que comprende el polímero basado en etileno de la cláusula 13.
15. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la cláusula 14.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:
- 5 alimentar etileno a una primera zona de reacción y a una o más zonas de reacción subsiguientes, y en donde para cada zona de reacción subsiguiente que recibe etileno de nueva aportación, la relación,  $R_n$  ( $n$  = número de zonas de reacción,  $n > 1$ ), de "fracción másica de etileno de nueva aportación alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a "fracción másica de etileno de nueva aportación alimentado a la  $n$ -ésima zona de reacción (RZn)" es ( $R_n = RZ1/RZn$ ) mayor que 1, o es de 0 a 0,30, y
- 10 en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclado, de uno o más componentes que no son etileno y CTA(s);
- 15 en donde la corriente de entrada a cada zona de reacción comprende menos de, o igual a, 5 ppm en peso de oxígeno, basado en el peso total de los flujos de masa alimentados a la zona de reacción;
- y en donde cada alimentación a cada zona de reacción contiene el mismo sistema CTA.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende al menos un compresor primario y al menos un compresor elevador de presión.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde la corriente de etileno del compresor elevador de presión se alimenta solo a un flujo de compresión primario, y en donde el compresor primario tiene al menos dos flujos de compresión separados.
- 20 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde  $R_n$  es mayor que 1.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde  $R_n$  es cero.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la primera zona de reacción es una zona de reacción tubular.
- 25 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y
- en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena.
- 30 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde de "más de 0" a 100 por cien en peso de la cantidad total de etileno de nueva aportación alimentado al procedimiento de polimerización, se alimenta a la primera zona de reacción y/o a una zona de reacción secuencial.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde de 10 a 90 por ciento en peso de la cantidad total de etileno de nueva aportación alimentado al procedimiento de polimerización se alimenta a la primera zona de reacción y/o a una zona de reacción secuencial.
- 35 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde de 20 a 80 por ciento en peso de la cantidad total de etileno de nueva aportación alimentado al procedimiento de polimerización se alimenta a la primera zona de reacción y/o a una zona de reacción secuencial.
11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde de 30 a 70 por ciento en peso de la cantidad total de etileno de nueva aportación alimentado al procedimiento de polimerización se alimenta a la primera zona de reacción y/o a una zona de reacción secuencial.
- 40 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el sistema CTA de cada alimentación contiene un único CTA.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el procedimiento comprende solo un compresor primario.
- 45 14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde se añade un iniciador a al menos una zona de reacción de la polimerización, y en donde el iniciador tiene una "temperatura de semivida a un segundo" mayor que 255°C.
15. Un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero basado en etileno, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:
- 50

## ES 2 640 122 T3

alimentar etileno a una primera zona de reacción y a una o más zonas de reacción subsiguientes, y en donde 100 por cien en peso de la cantidad de alimentación de etileno de nueva aportación al procedimiento de polimerización se alimenta a la primera zona de reacción, y

5 en donde la "cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno de nueva aportación y al menos una corriente de etileno reciclado, y en donde la al menos una corriente de etileno reciclado comprende al menos un agente de transferencia de cadena y comprende más de, o igual a, 1% en peso, basado en la cantidad total de componentes en la corriente de etileno reciclado, de uno o más componentes que no son etileno y CTA(s); y

10 en donde la corriente de entrada a cada zona de reacción comprende menos de, o igual a, 5 ppm en peso de oxígeno, basado en el peso total de los flujos de masa alimentados a la zona de reacción.

En donde cada alimentación a cada zona de reacción contiene el mismo sistema CTA.

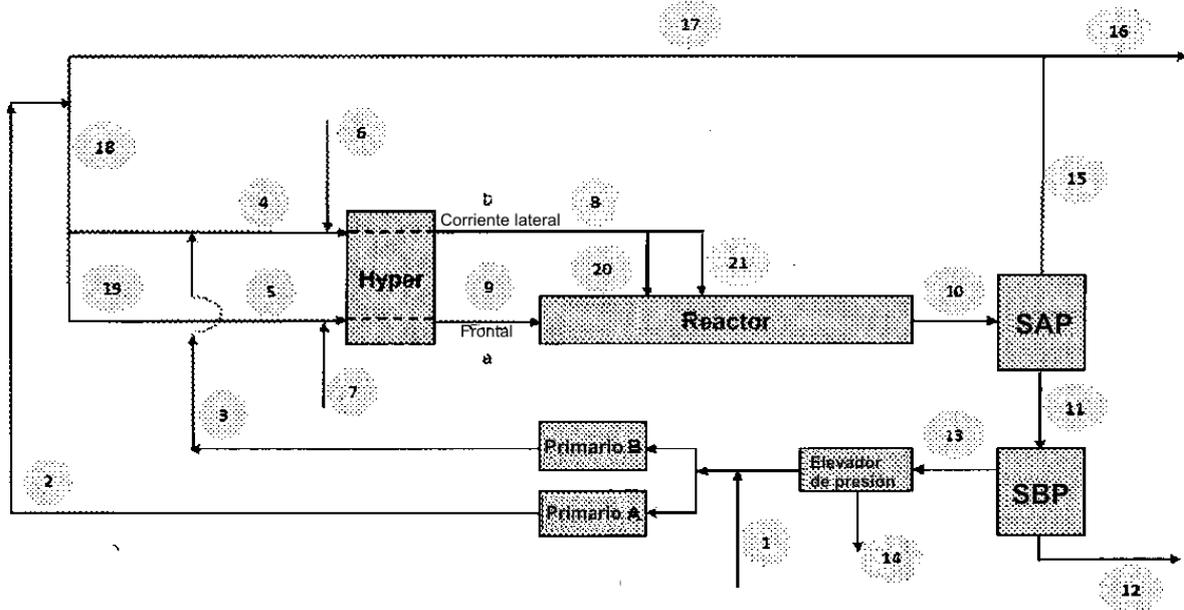


FIGURA 1

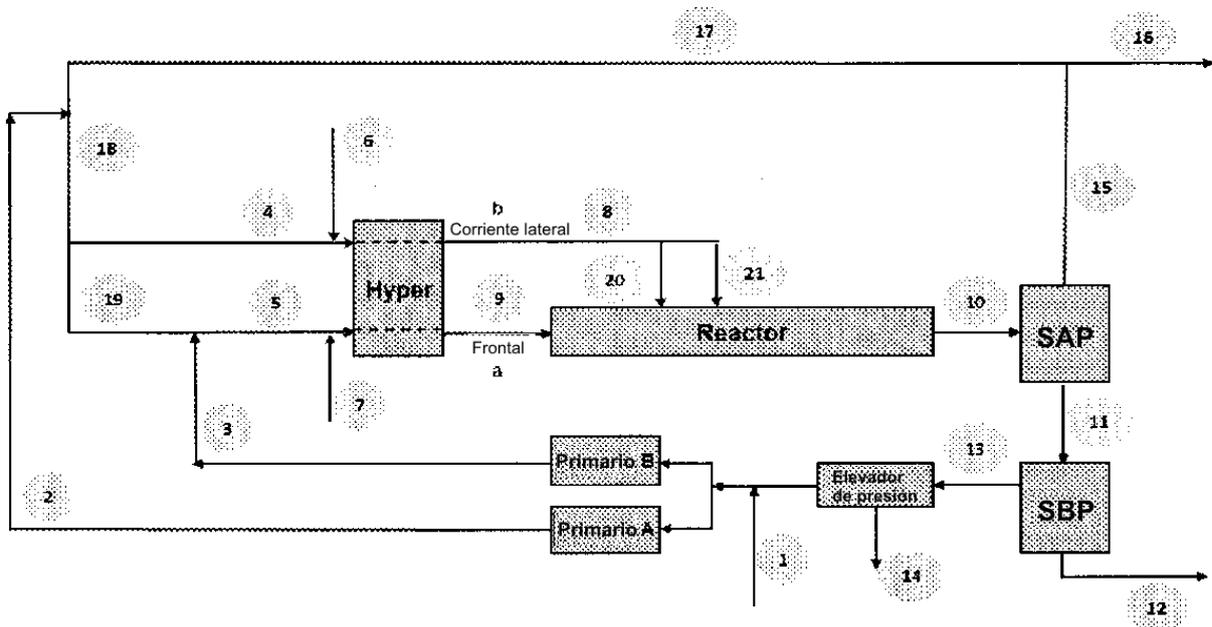


FIGURA 2





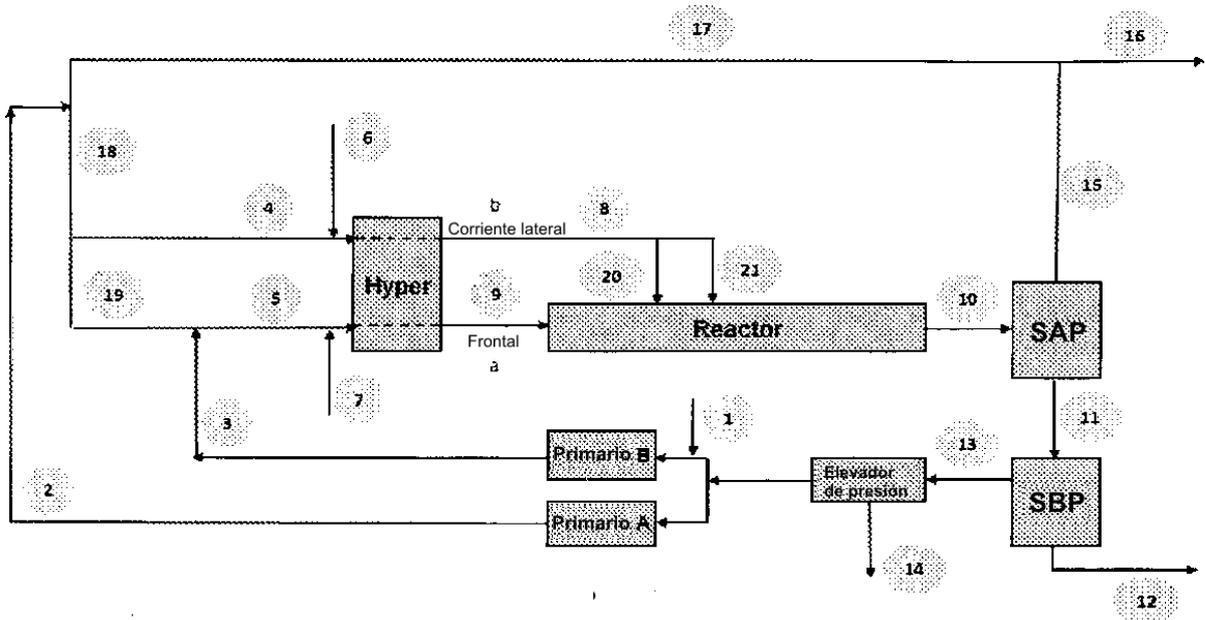


FIGURA 7

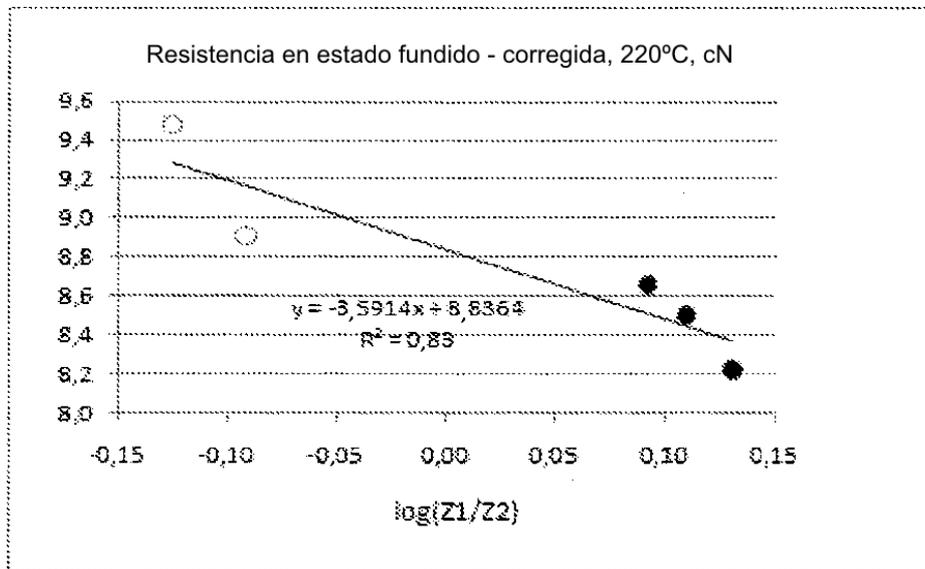


FIGURA 8

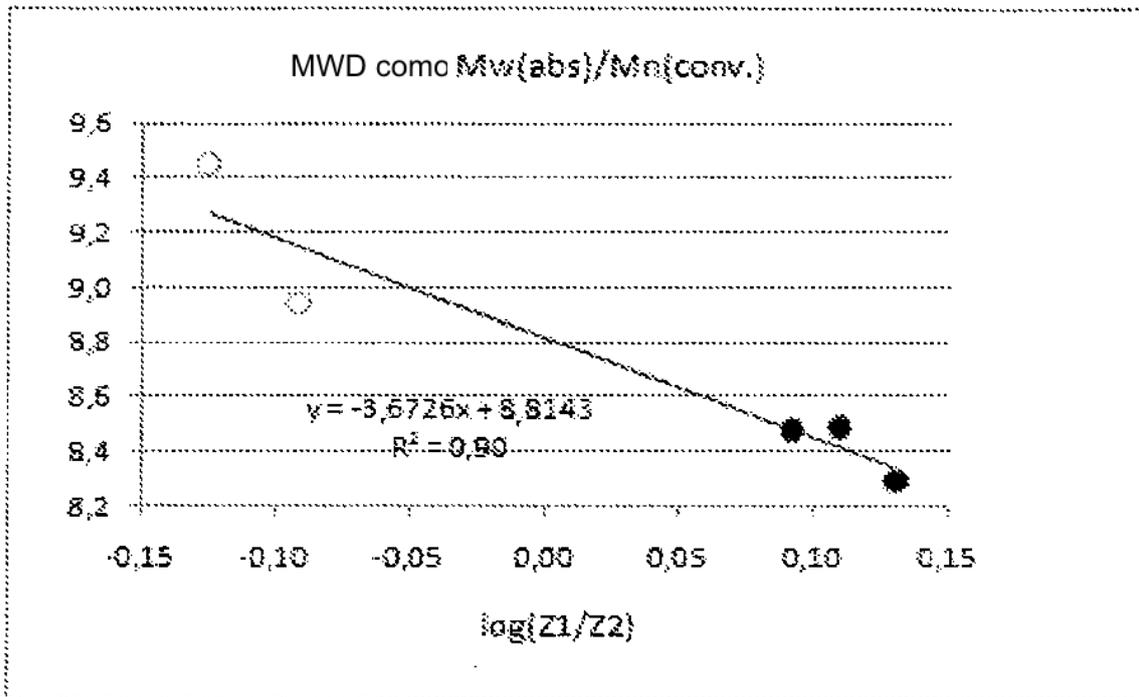


FIGURA 9

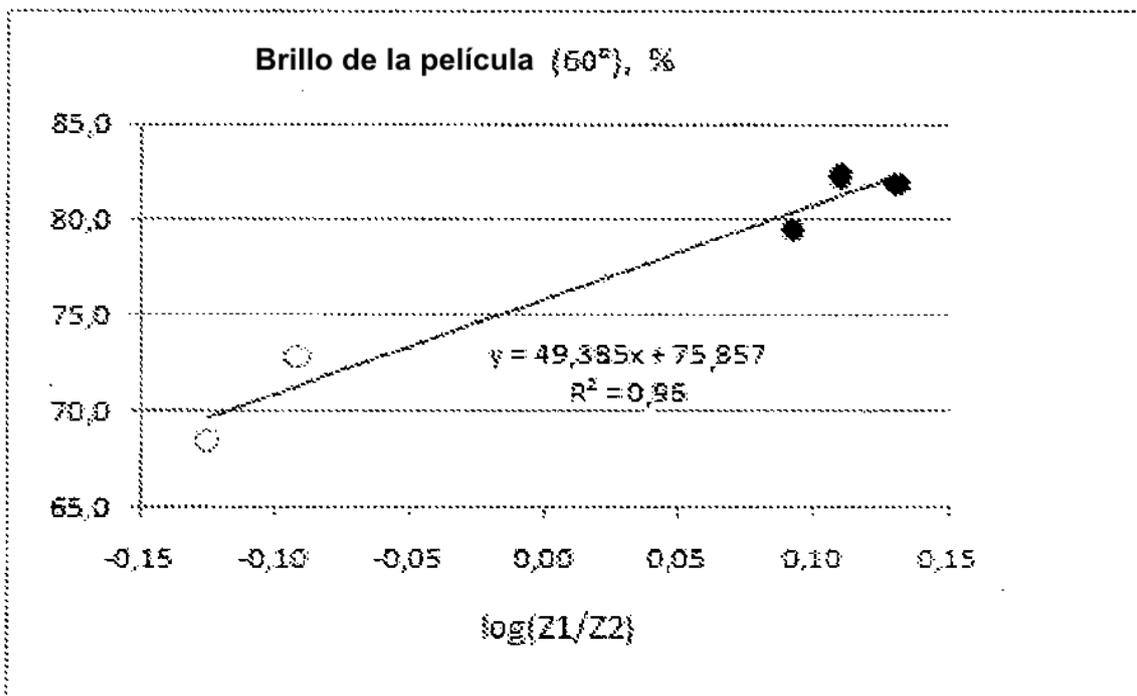


FIGURA 10

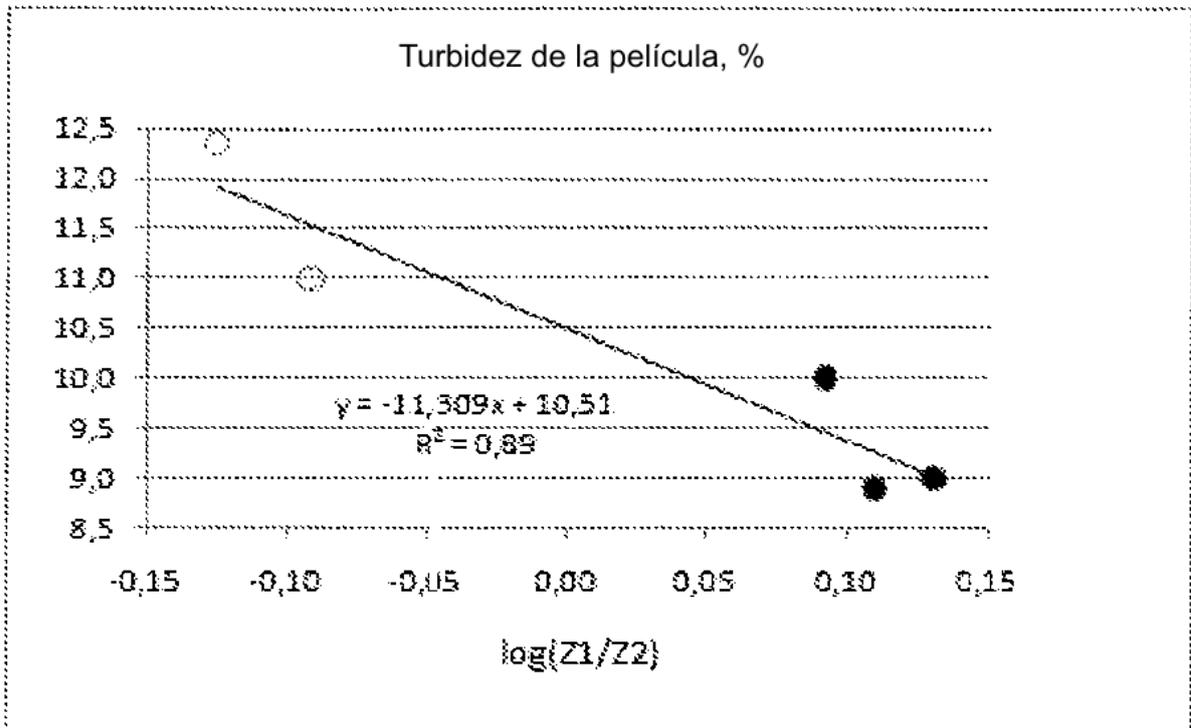


FIGURA 11