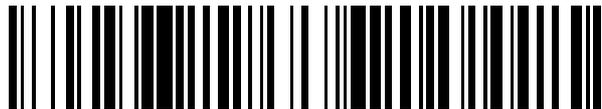


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 752**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2016 PCT/US2016/061377**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17083552**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2016 E 16798929 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3374404**

54 Título: **Polímeros a base de etileno formados por polimerizaciones mediante radicales libres a alta presión**

30 Prioridad:

10.11.2015 EP 15382555

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

03.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERBEE, OTTO J.;
FLORES, JOAQUIN;
HOSMAN, CORNELIS J F y
DANG, NHI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 770 752 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

Polímeros a base de etileno formados por polimerizaciones mediante radicales libres a alta presión

Referencia a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente europea 15382555.9, presentada el 10 de noviembre de 2015.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) se produce en un reactor autoclave y/o tubular a presión y temperatura alta. Las polimerizaciones mediante radicales libres a alta presión se describen en las siguientes referencias: patentes de EE.UU. n.º 8445606, 4135044, 7582709 y JP050534422 (Resumen). Se pueden producir
15 productos de LDPE con diferentes propiedades, por ejemplo, diferentes niveles de ramificación de cadena larga, diferentes distribuciones de peso molecular y diferentes densidades, al aplicar diferentes configuraciones de reactor, tales como múltiples inyecciones de flujo de alimentación basadas en etileno y múltiples zonas de reacción. Las resinas de revestimiento por extrusión típicamente requieren altos niveles de ramificación de cadena larga y una amplia distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés), y tales resinas típicamente se polimerizan mediante
20 temperaturas altas máximas o de control. Por otro lado, las resinas de MWD estrecha (que tienen un bajo nivel de ramificación de cadena larga), requeridas para aplicaciones de película, típicamente se polimerizan a temperaturas más bajas. La operación a temperaturas máximas altas o bajas afectará considerablemente el nivel de conversión y la producción de polímeros de las plantas tubulares de LDPE. Típicamente, las resinas de amplia distribución del peso molecular se polimerizan a costos más bajos, mientras que las resinas de MWD estrecha se polimerizan a costos más altos.

Existente la necesidad de nuevos procesos de polimerización que se puedan usar para preparar polímeros a base de etileno que tengan niveles constantes y/o altos de ramificación de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés), pero que la MWD varíe de niveles estrechos a niveles más amplios. Existe una necesidad adicional de tales procesos que resultan en altos niveles de conversión. Estas necesidades han sido cubiertas por la siguiente invención.

25 Compendio de la invención

Un proceso para formar un polímero a base de etileno, en presencia de al menos un radical libre, donde dicho proceso comprende al menos lo siguiente:

polimerizar una mezcla que comprende etileno en una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción, y que comprende al menos tres corrientes de alimentación de etileno; y

30 en donde la relación de ($R_{LCB\#40\%}$), en porcentaje, del contenido de LCB del "primer 40 % en peso del polímero total formado" al "contenido de LCB total en el polímero final" es $\leq 29\%$; y

35 en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más Agentes de Transferencia de Cadena (CTA, por sus siglas en inglés) alimentados a la primera zona de reacción, es de 20 % en moles a 70 % en moles, en base a los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la polimerización en donde un polímero a base de etileno es un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado.

Breve descripción de los dibujos

40 La Figura 1 representa un diagrama de flujo del proceso que contiene un reactor tubular, y se utiliza para las polimerizaciones comparativas CP1, CP1.1, CP2 y CP3. La Figura 2 representa un diagrama de flujo del proceso que contiene un reactor tubular, y se utiliza para las polimerizaciones comparativas CP4 a CP8, y las polimerizaciones de la invención IP4.1, IP5.1, IP6.1, IP6.2, IP6.4, IP7.1 e IP8.1. La Figura 3 representa un diagrama de flujo del proceso que contiene un reactor tubular, y se utiliza para las polimerizaciones de la invención IP4.2, IP4.3, IP5.2, IP6.3, IP7.2 e IP8.2.

45 La Figura 4 representa el "nivel de LCB local frente al % en peso de polímero formado", para las polimerizaciones CP1 y CP1.1. La Figura 5 representa el "nivel local de ramificación de cadena larga frente al % en peso de polímero formado" para las polimerizaciones CP6 e IP6.2.

La Figura 6 representa los perfiles de temperatura frente a la longitud normalizada del reactor para las polimerizaciones comparativas CP1 y CP1.1. La Figura 7 representa los "perfiles de temperatura frente a la longitud normalizada del reactor" para la polimerización comparativa CP6 y la polimerización de la invención IP6.2.

50 La Figura 8 representa la "distribución del peso molecular (Mw/Mn) normalizada" en función del porcentaje de gas frontal (porcentaje molar de la alimentación total). Cada símbolo de diamante representa una serie de polimerización mediante temperaturas altas máximas; cada símbolo circular representa una serie de polimerización mediante una temperatura pico frontal baja; cada símbolo triangular representa una serie de polimerización mediante una

temperatura pico frontal baja, y una nueva distribución de CTA (de reposición) al frente del reactor, y una nueva distribución de etileno (de reposición) al lado del reactor.

Descripción detallada

5 Se han descubierto nuevos procesos de polimerización que proporcionan polímeros a base de etileno que tienen un nivel significativo de LCBf y una MWD más estrecha a un nivel de conversión constante. También se ha descubierto que las nuevas distribuciones de etileno y/o de reposición de CTA se pueden implementar sobre la(s) corriente(s) de alimentación del reactor para mejorar aún más las capacidades del producto y el proceso de la operación inventiva mencionada anteriormente.

10 Como se trató anteriormente, se proporciona un proceso para formar un polímero a base de etileno, en presencia de al menos un radical libre, donde dicho proceso comprende al menos lo siguiente:

polimerizar una mezcla que comprende etileno en una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción, y que comprende al menos tres corrientes de alimentación de etileno; y

15 en donde la relación de ($R_{LCBf40\%}$), en porcentaje, del contenido de LCB del "primer 40 % en peso del polímero total formado" al "contenido de LCB total en el polímero final" es $\leq 29\%$; y en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la primera zona de reacción, es de 20 % en moles a 70 % en moles, en base a los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la polimerización en donde un polímero a base de etileno es un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado.

20 Un proceso inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

En una realización, la configuración del reactor contiene solo tres corrientes de alimentación de etileno.

En una realización, el primer 40 % en peso del polímero total formado tiene un contenido de LCB $o \leq 28.5\%$, $\leq 28.0\%$, $o \leq 27.5\%$, $o \leq 27.0\%$, $o \leq 26.5\%$, $o \leq 26.0\%$ del contenido total de LCB del polímero total.

25 En una realización, la relación del contenido de LCB del "último 60 % en peso del polímero total formado" con respecto al "primer 40 % en peso del polímero total formado" es ≥ 4.8 , $o \geq 5.0$, $o \geq 5.2$, $o \geq 5.4$, $o \geq 5.6$.

En una realización, la cantidad combinada de monómeros y CTA alimentados a la primera zona de reacción es de 20 a 60 % en moles, o de 20 a 50 % en moles, o de 20 a 40 % en moles, de la cantidad combinada de monómeros y CTA alimentados a la polimerización.

30 En una realización, la conversión de etileno es mayor o igual que 28 %, o mayor o igual que 29 %, o mayor o igual que 30 %, o mayor o igual que 31 %.

En una realización, el etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1) y a dos o más zonas de reacción posteriores, zona n, y zona n + 1 o zona n + 2, donde $n > 1$, y en donde el etileno comprende etileno nuevo y etileno reciclado, y

en donde se cumplen al menos dos de las siguientes relaciones:

35 a) para la zona de reacción n, la relación, R_n , de "la fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a "la fracción molar de etileno nuevo alimentado a la zona de reacción n (RZn)" es ($R_n = RZ1/RZn$) de 0 a 1;

40 b) para la zona de reacción n + 1, la relación, R_{n+1} , de "la fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a "la fracción molar de etileno nuevo alimentado a la zona de reacción (RZn+1)" es ($R_{n+1} = RZ1/RZn + 1$) de 0 a 1;

c) para la zona de reacción n + 2, la relación, R_{n+2} , de "la fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a "la fracción molar de etileno fresco alimentado a la zona de reacción (RZn + 2)" es ($R_{n+2} = RZ1/RZn + 2$) de 0 a 1; y

45 en donde la "cantidad total de etileno alimentado al proceso de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno nuevo y al menos una corriente de etileno reciclado.

En una realización, el etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1), y en donde se cumplen las siguientes condiciones:

a) la primera zona de reacción no recibe etileno nuevo;

b) la segunda alimentación a base de etileno al reactor no contiene etileno nuevo;

- c) la tercera alimentación a base de etileno al reactor contiene etileno nuevo;
- d) la cuarta alimentación opcional a base de etileno al reactor contiene etileno nuevo.

En una realización, el etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1) y a dos zonas de reacción posteriores, y en donde se cumplen las siguientes condiciones:

- 5 a) la primera zona de reacción no recibe etileno nuevo;
- b) la segunda alimentación a base de etileno al reactor contiene etileno nuevo;
- c) la tercera alimentación a base de etileno al reactor contiene etileno nuevo.

En una realización, el etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1) y a una zona de reacción posterior, y

10 en donde se cumplen las siguientes condiciones:

- a) la primera zona de reacción no recibe etileno nuevo;
- b) la segunda alimentación a base de etileno al reactor contiene etileno nuevo.

En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 0 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA nuevos añadidos a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es mayor o igual que la actividad del sistema de CTA en cada alimentación de etileno posterior.

En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 20 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA alimentada a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es mayor o igual que la actividad del sistema de CTA en cada alimentación de etileno posterior.

En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 20 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA nuevos añadidos a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es igual a la actividad del sistema de CTA en la segunda alimentación de etileno.

En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 20 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA nuevos añadidos a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es mayor que la actividad del sistema de CTA en la segunda alimentación de etileno. En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 20 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA añadida a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es igual a la actividad del sistema de CTA en la tercera alimentación de etileno. En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 20 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA añadida a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es mayor que la actividad del sistema de CTA en la tercera alimentación de etileno.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I₂) de 0.10 a 20.0 g/10 min.

En una realización, la mezcla comprende además al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un alcohol, un acetato, un éster, un mercaptano, una fosfina, un fosgeno, una alfa-olefina, o una combinación de los mismos. En una realización, la mezcla comprende además al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un alcohol, un éster, un mercaptano, una fosfina, un fosgeno, una alfa-olefina, o una combinación de los mismos. En una realización, la mezcla comprende además al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un alcohol, un acetato, un éster, una alfa-olefina o una combinación de los mismos. En una realización, la mezcla comprende además al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un alcohol, un éster, una alfa-olefina o una combinación de los mismos. En una realización, la mezcla comprende además al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un alcohol, un acetato, un éster, una alfa-olefina, o una combinación de los mismos. En una realización, la mezcla comprende además al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un éster, una alfa-olefina, o una combinación de los mismos.

En una realización, el flujo de alimentación total a base de etileno a la configuración del reactor es de 30 a 400 toneladas por hora, o de 50 a 400 toneladas por hora, o de 75 a 400 toneladas por hora, o de 100 a 400 toneladas por hora. En una realización, el flujo de alimentación total a base de etileno a la configuración del reactor es de 40 a 350 toneladas por hora, o de 50 a 300 toneladas por hora.

Un proceso inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

En una realización, los únicos reactores en la configuración del reactor son reactores tubulares.

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

ES 2 770 752 T3

- En una realización, cada zona de reacción es una zona de reacción tubular.
- En una realización, el número total de zonas de reacción es igual a i , en donde i es mayor o igual que 4, o ≥ 5 , o ≥ 6 , o ≥ 7 , o ≥ 8 , o ≥ 9 , o ≥ 10 , o ≥ 20 .
- 5 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un compresor primario y al menos un compresor de refuerzo.
- En una realización, el proceso comprende solo un compresor primario.
- En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno, y además un LDPE. En una realización, el polímero a base de etileno es LDPE.
- 10 En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero a base de etileno que comprende al menos un comonomero.
- En una realización, el proceso comprende 4, 5, o 6, o más corrientes de alimentación de etileno.
- En una realización, la primera y segunda corrientes de alimentación de etileno comprende, cada una, de 20 a 95 por ciento en moles (% en moles), o de 20 a 85 % en moles, o de 20 a 75 % en moles, o de 20 a 70 % en moles, o de 20 a 65 % en moles, o de 20 a 60 % en moles, o de 20 a 55 % en moles, o de 20 a 50 % en moles, del etileno total alimentado a la polimerización del proceso.
- 15 En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es al menos 20 por ciento en moles del etileno total alimentado a la polimerización. En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de 20 a 100 por ciento en moles, o de 20 a 80 por ciento en moles, o de 20 a 75 por ciento en moles, o de 20 a 70 por ciento en moles, o de 20 a 60 por ciento en moles o de 20 a 50 por ciento en moles del etileno total alimentado a la polimerización.
- 20 En una realización, la primera, segunda y tercera corrientes de alimentación de etileno comprenden, cada una, de 20 a 50 por ciento en moles (% en moles), o de 25 a 45 % en moles, o de 30 a 40 % en moles, o de 30 a 35 % en moles del etileno total alimentado a la polimerización del proceso.
- 25 En una realización, el etileno nuevo no contiene un agente de transferencia de cadena que no sea uno o más compuestos residuales procedentes del proceso de producción/fraccionamiento de etileno.
- En una realización, la cantidad total de etileno nuevo (de reposición) se distribuye a todas las zonas de reacción. En una realización, el etileno nuevo (de reposición) solo se distribuye a la zona de reacción n , donde ($n > 1$). En una realización, el etileno nuevo (de reposición) solo se distribuye a la zona de reacción n y $n+1$, donde ($n > 1$). En una realización, el etileno nuevo (de reposición) solo se distribuye a la zona de reacción $n+1$, donde ($n > 1$).
- 30 En una realización, la cantidad total de CTA nuevos (de reposición) solo se distribuye a la primera zona de reacción. En una realización, la cantidad total de CTA nuevos (de reposición) se distribuye a todas las zonas de reacción que reciben una corriente de alimentación a base de etileno. En una realización, la cantidad total de CTA nuevos (de reposición) solo se distribuye a las dos primeras zonas de reacción. En una realización, la cantidad total de CTA nuevos (de reposición) solo se distribuye a la segunda y tercera zona de reacción.
- 35 En una realización, cada alimentación a cada zona de reacción contiene el mismo sistema de CTA. En una realización, cada alimentación a cada zona de reacción contiene un sistema de CTA diferente en composición y/o nivel.
- En una realización adicional, el sistema de CTA de cada alimentación contiene un único CTA. En una realización, no se distribuye un CTA nuevo a la primera zona de reacción.
- 40 En una realización, la polimerización se lleva a cabo a una presión elevada (presión de entrada) de al menos 1000 bares (100 MPa).
- En una realización, cada zona de reacción, independientemente, se ejecuta a una temperatura máxima inferior a 400 °C, y una presión de entrada inferior a 1000 MPa, o inferior a 500 MPa, o inferior a 400 MPa.
- 45 En una realización, la temperatura máxima de polimerización en la zona de reacción 1 es menor o igual que 260 °C, preferiblemente menor o igual que 255 °C, más preferiblemente menor o igual que 250 °C y lo más preferiblemente menor que 245 °C.
- En una realización, la temperatura máxima de polimerización en la zona de reacción 1 y la zona de reacción 2 es menor o igual que 260 °C, preferiblemente menor o igual que 255 °C, más preferiblemente menor o igual que 250 °C y lo más preferiblemente menor que 245 °C.
- 50 En una realización, la relación de la ramificación de cadena larga entre el último 60 % en peso del polímero final formado y el primer 40 % en peso del polímero final formado es mayor que 4.5, preferiblemente mayor que 5, más

preferiblemente mayor que 5.5 y lo más preferiblemente mayor que 6.

En una realización, la relación de la ramificación de cadena larga entre el primer 40 % en peso del polímero final formado y el polímero acumulado final producido es menor o igual que 30 %, preferiblemente menor o igual que 29 %, más preferiblemente menor o igual que 28 % y lo más preferiblemente menor o igual que 27.0 %.

- 5 En una realización, la distribución de peso molecular normalizada es inferior al 240 %, preferiblemente inferior al 170 %, más preferiblemente inferior al 130 % y lo más preferiblemente inferior al 70 %.

10 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y cada reactor tubular tiene una o más zonas de enfriamiento. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y cada reactor tubular está equipado con múltiples zonas de transferencia de calor, y donde el calor se intercambia entre el lado del proceso y un medio de transferencia de calor. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y el enfriamiento y/o calentamiento a cada reactor es proporcionado por agua líquida presurizada que opera en un modo de cocorriente y/o modo de contracorriente, en múltiples zonas de enfriamiento que rodean el reactor.

15 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y el enfriamiento y/o calentamiento a cada reactor es proporcionado por un fluido de transferencia de calor líquido (por ejemplo, un aceite de silicio y/o un poliglicol (p. ej., fluidos DOWTHERM)), que operan en modo de cocorriente y/o contracorriente, en múltiples zonas de enfriamiento que rodean el reactor.

En una realización, un tubo reactor de alta presión está equipado típicamente con una camisa para permitir la transferencia de calor con la ayuda del medio de transferencia de calor que fluye a través de esta camisa.

20 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y cada reactor tubular está equipado con múltiples camisas, y en donde cada camisa tiene una entrada y una salida, y en donde las respectivas entradas y salidas de todas las camisas están conectadas en serie entre sí para formar una zona de transferencia de calor. En una realización adicional, las temperaturas de entrada de las zonas de transferencia de calor son uniformes, y cada temperatura de entrada es de 20 y 240 °C. En otra realización, al menos dos temperaturas de entrada de las zonas de transferencia de calor son uniformes, y en donde cada temperatura de entrada es de 20 y 240 °C. En otra realización, cada temperatura de entrada de una zona de transferencia de calor es diferente de las temperaturas de entrada de las otras zonas de transferencia de calor, y cada temperatura de entrada es de 20 y 240 °C.

30 En una realización, el polímero a base de etileno comprende etileno y uno o más comonómeros, y preferiblemente un comonómero. Los comonómeros incluyen, pero no se limitan a alfa-olefinas, acrilatos, acetatos, metacrilatos y anhídridos, cada uno de los cuales típicamente no tiene más de 20 átomos de carbono. Los comonómeros de alfa-olefina, que tienen una funcionalidad combinada de monómero y CTA, pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o como alternativa, los comonómeros de alfa-olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos de comonómeros de alfa-olefina incluyen, pero no se limitan a propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y 4 metil-1-penteno y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, los comonómeros de alfa-olefina se seleccionan de propileno, 1-buteno y combinaciones de los mismos.

35 Iniciadores

Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros a base de etileno de la invención. Un iniciador de radicales libres, como se emplea en esta memoria, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Los iniciadores de radicales libres ejemplares incluyen peróxidos orgánicos que incluyen, pero no se limitan a peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Los iniciadores preferidos son t-butil peroxi pivalato, di-t-butil peróxido, t-butil peroxi acetato y t-butil peroxi-2-hexanoato, o mezclas de los mismos. Además, se puede usar oxígeno como iniciador. En una realización, estos iniciadores de peróxido orgánico se usan en una cantidad de 0.001 a 0.2 % en peso, basado en el peso de los monómeros polimerizables.

45 El iniciador de peróxido puede caracterizarse y clasificarse con su temperatura de semivida en determinados intervalos de tiempo. Por ejemplo, la temperatura de semivida a 0.1 h indica la temperatura a la cual un iniciador se disocia en radicales en 50 % en 0.1 h o 6 minutos. AkzoNobel muestra en su folleto "Iniciadores para altos polímeros" a temperaturas de semivida a 0.1, 1.0 y 10 h para sus iniciadores comerciales de peróxido orgánico. Debido a los tiempos de residencia típicos de menos de cinco minutos en el sistema de reactor de alta presión y menos de dos minutos en las zonas de reactor individuales, la temperatura de semivida a 0.1 h es pertinente para la clasificación y selección de iniciadores de peróxido orgánico. Los peróxidos orgánicos se pueden clasificar en las siguientes clases: Clase 1: iniciador de baja temperatura, con una temperatura de semivida a 0.1 horas que varía de 70 a 120 °C. Estos peróxidos se usan típicamente para comenzar. Clase 2: iniciador de temperatura media, con temperatura de semivida a 0.1 horas que varía de 120 a 150 °C. Clase 3: iniciador de temperatura alta, con temperatura de semivida a 0.1 horas superior a 150 °C. Se cree que el oxígeno funciona a través de la formación de hidroperóxidos orgánicos intermedios, que típicamente se descomponen a temperaturas a partir de 180 °C, por lo tanto, el oxígeno puede considerarse un iniciador de temperatura alta (Clase 3). Los peróxidos orgánicos a menudo se aplican en mezclas de iniciadores de temperaturas más bajas y más altas para iniciar y/o acelerar el desarrollo de la temperatura de la clase del iniciador

de temperatura más baja, mientras que la temperatura de control, la temperatura máxima de la zona para la zona de reacción del autoclave y la temperatura máxima pico para la zona del reactor tubular, respectivamente, está controlada y determinada por la clase del iniciador de temperatura más alta.

5 El control de temperatura de una zona de reacción es, por lo tanto, una función de la suma molar de la clase de iniciadores de la temperatura más alta, alimentada a cada zona, y puede verse afectada aún más por la eficiencia, en donde los peróxidos de temperatura más alta aplicados se disociarán o generarán radicales de polimerización. La mezcla de iniciadores, potencialmente diluidos con un disolvente, inyectados en una zona de reacción i se denomina sistema de iniciación para la zona de reacción i.

En una realización, el oxígeno se usa solo, o en combinación con otros iniciadores, como iniciador de alta temperatura.

10 En una realización, el uso y la eficiencia del iniciador se ven afectados por el denominado efecto o potencial de jaula para formar radicales de polimerización eficaces.

15 En una realización, se agrega un iniciador a al menos una zona de reacción, y el iniciador tiene una temperatura de semivida, en un segundo, mayor que 255 °C, preferiblemente mayor que 260 °C. En una realización adicional, tales 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 tales 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 de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible de United Initiators. Véanse también las publicaciones internacionales n.º WO 02/14379 y WO 01/68723.

20 En una realización, la presión de polimerización medida en la primera entrada del reactor es de 1000 bares a 4000 bares, o de 1400 a 3600 bares, o de 1800 a 3200 bares.

25 Según la etapa final de procesamiento del artículo y el uso final, se establecen diferentes objetivos de calidad del producto para cada grado de producto. El índice de fusión, la densidad y la resistencia a la fusión son los parámetros principales para describir y medir la calidad del producto y la consistencia del producto producido. El índice de fusión refleja el peso molecular promedio y puede ajustarse/controlarse a través de la variación del nivel y la composición del sistema de CTA.

30 El nivel de ramificación de cadena corta (SCB, por sus siglas en inglés) es un indicador de la densidad del producto, que generalmente se permite que varíe en determinados intervalos, por ejemplo $924 \pm 10 \text{ kg/m}^3$. El nivel de ramificación de cadena larga (LCB) afecta considerablemente la distribución del peso molecular y, en consecuencia, las propiedades viscoelásticas, por ejemplo, la resistencia a la fusión, y es importante en aplicaciones tales como película soplada y fundida, espuma, revestimiento por extrusión, etc. Las propiedades como el nivel de SCB y de LCB se ven considerablemente afectadas por la temperatura de polimerización y los niveles de presión aplicados. Además, el nivel de LCB también se ve afectado por el perfil de nivel de polímero en el sistema del reactor.

Aditivos

35 Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a estabilizadores, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, rellenos, agentes deslizantes, retardantes de fuego, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede, por ejemplo, comprender menos del 10 % del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero de la invención. En una realización, los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168. En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de la extrusión u otros procesos de fusión.

45 Una composición de la invención puede comprender adicionalmente al menos otro polímero, además de un polímero a base de etileno de la invención. Se pueden preparar combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros adecuados para mezclar con los polímeros de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para mezclar incluyen polímeros a base de propileno (tanto copolímeros de polipropileno modificador de impacto como de polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de propileno/etileno), varios tipos de polímeros a base de etileno, incluidos LDPE por radicales libres a alta presión, LLDPE (polietileno lineal de baja densidad, por sus siglas en inglés) ramificado heterogéneamente (típicamente a través de la catálisis Ziegler-Natta), PE lineal homogéneamente ramificado o sustancialmente lineal (típicamente a través de la catálisis de sitio único, incluida la catálisis de metaloceno), incluido PE de reactor múltiple (composiciones "en el reactor" de PE ramificado heterogéneamente y PE ramificado homogéneamente, como los productos descritos en las patentes estadounidenses US 6,545,088 (Kolthammer et al.); 6,538,070 (Cardwell, et al.); 6,566,446 (Parikh, et al.); 5,844,045 (Kolthammer et al.); 5,869,575 (Kolthammer et al.); y 6,448,341 (Kolthammer et al.)), etilvinilacetato (EVA), copolímeros de alcohol vinílico/etileno, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS (acrilonitrilo butadieno estireno, por sus siglas en inglés), copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS [estireno-butadieno estireno, por sus siglas en inglés] y SEBS [estireno-etileno-butileno-estireno, por sus siglas en inglés]) y poliuretanos termoplásticos. Otros polímeros a base de etileno incluyen polímeros

homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros de olefina (por ejemplo, polímeros disponibles con las denominaciones comerciales Plastómeros AFFINITY y Elastómeros ENGAGE (The Dow Chemical Company) y EXACT (ExxonMobil Chemical Co.)). Los copolímeros a base de propileno (por ejemplo, los polímeros disponibles con la denominación comercial Plastómeros y Elastómeros VERSIFY (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden un polímero de la invención.

Aplicaciones

Los polímeros, las mezclas de polímeros y las composiciones de esta invención pueden emplearse en una variedad de procesos convencionales de fabricación termoplástica para producir artículos útiles que incluyen revestimiento por extrusión sobre diversos sustratos; películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o moldeo rotacional; recubrimientos; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

Un polímero de la invención se puede usar en una variedad de películas que incluyen, pero no se limitan a películas retráctiles transparentes, películas retráctiles de embalaje, películas extensibles fundidas, películas de ensilaje, fundas estirables, selladores y láminas posteriores de pañales. Otras aplicaciones adecuadas incluyen, pero no se limitan a alambres y cables, juntas de estanqueidad y perfiles, adhesivos; componentes de calzado y autopartes interiores.

La invención también proporciona un polímero a base de etileno elaborado mediante un proceso inventivo.

En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno. En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero a base de etileno.

En una realización, el polímero a base de etileno es LDPE.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm³. En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión de 0.1 a 1000 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión de 0.1 a 100 g/10 min, o de 0.1 a 50 g/10 min, o de 0.1 a 20 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión de 0.15 a 50 g/10 min, o de 0.15 a 20 g/10 min, o de 0.15 a 15 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión de 0.2 a 20 g/10 min, o de 0.20 a 15 g/10 min, o de 0.2 a 10 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0.910 a 0.940 g/cc (1 cc = 1 cm³), y un índice de fusión de 0.1 a 1000 g/10 min.

Un polímero de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria. La invención también proporciona una composición que comprende un polímero de la invención a base de etileno. En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado una composición de la invención. En una realización, el artículo es una resina de revestimiento por extrusión. En una realización, el artículo es una película. En una realización, el artículo es un material de aislamiento y/o una capa de protección alrededor de un alambre de metal. En una 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.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, de forma implícita en el contexto o de forma habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, y todos los métodos de prueba son los vigentes a la fecha de presentación de esta solicitud.

Los términos "corriente de alimentación de etileno" o "alimentación a base de etileno" o "corriente de alimentación a base de etileno" o "alimentación de etileno", como se emplean en esta memoria, refieren a una corriente de alimentación a una zona de reacción, que contiene una cantidad mayoritaria de etileno, en base a la cantidad molar de todos los componentes en la corriente de alimentación. Opcionalmente, uno o más agentes de transferencia de cadena, comonómeros, otros componentes del proceso (como aceite lubricante, disolvente, etc.) y/o impurezas (como, por ejemplo, productos de degradación del iniciador) pueden estar presentes en la corriente de alimentación.

El término "componentes de alimentación a base de etileno", como se emplea en esta memoria, refiere a etileno (nuevo y/o reciclado), y opcionalmente CTA (nuevo y/o reciclado), disolvente (nuevo y/o reciclado), comonómero(s) (nuevos y/o reciclados) y/u otros componentes (por ejemplo, que incluyen, pero no se limitan a aceite(s) lubricante(s), antioxidante(s), etano, metano y/o productos de disociación del iniciador nuevos y/o reciclados), añadidos a una zona de reacción en una entrada a la zona de reacción. En una realización, los componentes de alimentación a base de etileno comprenden lo siguiente: etileno (nuevo y/o reciclado), y opcionalmente CTA (nuevo y/o reciclado), disolvente (nuevo y/o reciclado), comonómero(s) (nuevo y/o reciclado) y/u otros componentes seleccionados entre los siguientes: aceite(s) lubricante(s), antioxidante(s), etano, metano y/o productos de disociación del iniciador nuevos y/o reciclados. En otra realización, los componentes de alimentación a base de etileno comprenden lo siguiente: etileno (nuevo y/o reciclado), y opcionalmente CTA (nuevo y/o reciclado), disolvente (nuevo y/o reciclado), comonómero(s) (nuevo y/o

reciclado)/o reciclado) y/u otros componentes seleccionados entre los siguientes: aceite(s) lubricante(s), antioxidante(s), etano, metano, iniciadores (por ejemplo, oxígeno) y/o productos de disociación del iniciador nuevos y/o reciclados.

5 El término "contenido de LCB" refiere a un nivel de ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos (carbonos totales) incorporados en el polímero. El contenido de LCB se calcula con la ayuda de la cinética en la "Transferencia a polímero" y la "Propagación" de etileno y, opcionalmente, los comonómeros presentes. Los comonómeros que contienen un doble enlace C=C se representan en el cálculo del nivel de LCB por 1000C por sus dos carbonos en su grupo de doble enlace. El contenido de LCB se puede dar como nivel en el polímero final (producto final LCBf), en la formación progresiva del polímero a lo largo del reactor (LCBf acumulativo) o en el polímero formado localmente como
10 función de las condiciones locales de polimerización en el reactor (LCBf local).

El término "conversión de etileno" refiere a la fracción en peso del etileno que se alimenta al reactor, que se incorpora en el polímero final producido.

15 El término "composición", como se emplea en esta memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden las composiciones, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término "polímero" refiere a un compuesto preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico "polímero" abarca el término homopolímero (que refiere a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero con el entendimiento de que se pueden incorporar restos de impurezas en la estructura del polímero), y el término "interpolímero" como se define a continuación. Pueden incorporarse restos de impurezas al polímero y/o dichos restos pueden encontrarse dentro de este. La cantidad de restos de impurezas puede incluir residuos de iniciador y otros componentes, como por ejemplo aceite lubricante, disolvente, etc., que muestran actividad de transferencia de cadena. El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico "interpolímero" incluye copolímeros (que refieren a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y
20 polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero a base de etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero y, opcionalmente, al menos un comonómero.

25 El término "interpolímero a base de etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y al menos un comonómero. El término "copolímero a base de etileno" se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y un comonómero como los únicos tipos de monómero.

El término "proceso de polimerización a alta presión", como se emplea en esta memoria, refiere a un proceso de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una presión elevada (presión de entrada) de al menos 1000 bares (100 MPa).

35 Los términos "corriente de entrada" o "corriente de entrada de la zona de reacción", como se emplea en esta memoria, refieren al flujo másico total o flujo molar total en la entrada de una zona de reacción, y consiste en el flujo másico o flujo molar transferido desde la zona de reacción previa más corrientes de alimentación ricas en etileno opcionales, más opcionalmente una corriente de alimentación de CTA, más opcionalmente una corriente de alimentación del iniciador alimentada, opcionalmente, sola o junto con otra corriente de alimentación.

40 Los términos "corriente lateral" o "corriente de alimentación lateral", como se emplean en esta memoria, refieren a la corriente de alimentación a base de etileno, la corriente de alimentación del sistema de CTA y/o el sistema iniciador, a las zonas de reacción secuencial.

45 El término "sistema de reactor", como se emplea en esta memoria, refiere a los dispositivos usados para polimerizar y aislar un polímero. Dichos dispositivos incluyen, pero no se limitan a uno o más reactores, precalentador(es) del reactor, dispositivo(s) de enfriamiento del reactor de alimentación a base de etileno, hipercompresor(es), compresor(es) primario(s) y/o compresor(es) de refuerzo.

El término "configuración de reactor", como se emplea en esta memoria, refiere a uno o más reactores, y opcionalmente uno o más precalentadores de reactor, usados para polimerizar un polímero. Tales reactores incluyen, pero no se limitan a reactor(es) autoclave, reactor(es) tubular(es) y combinaciones de reactores autoclave y tubulares.

50 Los términos "presión de entrada" o "presión de entrada del reactor", como se emplean en esta memoria, refieren al nivel de presión en la entrada de la primera zona de reacción.

55 El término "zona de reacción", como se emplea en esta memoria, refiere a una zona del reactor donde la reacción de polimerización se inicia o reinicia mediante la adición de componentes o radicales libres que se disocian y/o generan radicales libres. Típicamente, el medio de reacción se calienta y/o enfría a través de un medio de transferencia de calor que fluye a través de una camisa alrededor del reactor. Una zona de reacción también puede comenzar con la

adición de etileno nuevo y/o reciclado, y/o componentes o radicales libres que se disocian y/o generan radicales libres.

El término "primera zona de reacción", como se emplea en esta memoria, refiere a la primera zona del reactor donde la polimerización se inicia mediante la adición de radicales y/o componentes que se disocian y/o generan radicales. La primera zona de reacción termina en el punto en que hay una nueva alimentación de radicales, y/o componentes que se disocian y/o generan radicales, y, opcionalmente, comonomero(s) y/o etileno nuevo(s), reciclado(s).

La frase "temperatura máxima para una zona de reacción" o "temperatura pico", como se emplea en esta memoria, refiere a la temperatura más alta medida en una zona de reacción, por ejemplo, en una zona de reacción del autoclave (típicamente, indicada como zona de temperatura máxima), y en una zona de reacción tubular (típicamente observada como temperatura pico/máxima).

El hipercompresor (Hiper.), o compresor secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) los componentes a base de etileno que provienen del HPR (reciclaje de alta presión, por sus siglas en inglés), y/o b) los componentes a base de etileno que provienen del compresor Primario, cada uno a un nivel de presión requerido para alimentar el reactor a su presión de entrada. Esta compresión puede tener lugar en una o varias etapas de compresión, y puede combinarse con enfriamiento intermedio. El hipercompresor comprende un compresor de émbolo alternativo, y puede consistir en uno o varios bastidores del compresor.

El término "rendimiento del hipercompresor" o "rendimiento del compresor secundario", como se emplea en esta memoria, refiere a la cantidad neta de componentes de alimentación a base de etileno comprimidos y alimentados a la configuración del reactor. El rendimiento del hipercompresor es una función del volumen de compresión y la densidad de los componentes a base de etileno en el lado de succión. Las condiciones de presión y temperatura en el lado de succión del hipercompresor definirán la densidad de los componentes a base de etileno que van a ser comprimidos.

El término "nuevo", cuando se emplea en la presente memoria, en referencia a un componente de alimentación a base de etileno (es decir, "etileno nuevo", "CTA nuevo"), refiere al reactivo proporcionado por una o varias fuentes externas, y no proporcionado internamente por una o varias fuentes recicladas. Por ejemplo, en una realización, se usa etileno nuevo como "etileno de reposición" requerido para compensar el etileno consumido por la polimerización y/o perdido a través de, por ejemplo, la purga de etileno del proceso y el etileno residual en el polímero.

El término "reciclado", cuando se emplea en la presente memoria, en referencia a un reactivo (es decir, "etileno reciclado", "CTA reciclado"), refiere al reactivo no reaccionado separado del polímero en el o los separadores de alta presión y/o el o los separadores de baja presión y devuelto/comprimido al reactor.

Los términos "alimentación", "flujo de alimentación" o "corriente de alimentación", como se emplean en la presente memoria, refieren a componentes nuevos y/o reciclados (por ejemplo, etileno, iniciador, CTA y/o disolvente) añadidos a una zona de reacción en una entrada.

El término "fracción molar", como se emplea en esta memoria, refiere a la relación molar de un componente en una mezcla con respecto a los moles totales de los componentes de la mezcla. La fracción molar se puede determinar mediante el cálculo de las proporciones de cantidades molares o flujos molares.

La frase "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)", como se emplea en esta memoria, refiere a la cantidad molar de etileno nuevo alimentado (a través de una corriente frontal) a la primera zona de reacción dividida por la cantidad molar de etileno más comonomero(s) opcional(es), más CTA(s) opcional(es) alimentado(s) (a través de una corriente frontal) a la primera zona de reacción.

La frase "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la enésima zona de reacción (RZn)", como se emplea en esta memoria, refiere a la cantidad molar de etileno nuevo alimentado (a través de una corriente lateral) a la enésima zona de reacción dividida por la cantidad molar de etileno más comonomero(s) opcional(es) más CTA(s) opcional(es) alimentados (a través de una corriente lateral) a la enésima zona de reacción.

El término "sistema de CTA" incluye un único CTA, o una mezcla de CTA, agregado al proceso de polimerización, típicamente para controlar el índice de fusión. 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 luego puede iniciar una nueva cadena de polímero. El CTA también se conoce como telógeno o telómero.

Los términos "actividad de CTA" o "coeficiente de actividad de transferencia de cadena (valor Cs)" tal como se emplean en esta memoria, refieren a la relación entre la "velocidad de transferencia de cadena" con respecto a la "velocidad de propagación de etileno". Consulte las referencias de Mortimer proporcionadas en la sección experimental a continuación.

Los términos "Z1 y Zi", como se emplean en esta memoria, se determinan como se indica a continuación. La "concentración molar de la zona del reactor de un CTA_j en una zona del reactor i ([CTA]_{ij})" se define como la "cantidad molar total de ese CTA alimentado (excluyendo una transferencia desde una zona de reacción previa) a las zonas del

reactor k=1 a k=i" dividida por la "cantidad molar total de etileno alimentado (excluyendo una transferencia desde una zona de reacción previa) en las zonas del reactor 1 a i". Obsérvese que $i \geq 1$. Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación AC.

$$[CTA]_i = \frac{\sum_{k=1}^i n_{CTA,ik}}{\sum_{k=1}^i n_{etk}} \quad (\text{Ec. AC}).$$

- 5 En la ecuación AC, $j \geq 1$, $n_{CTA,jk}$ es la "cantidad de moles de CTA j recién inyectada en la zona k del reactor (donde $k=1$ a i)", y n_{etk} es la "cantidad de moles de etileno recién inyectados en la zona del reactor k (donde $k=1$ a i)".

- 10 La "actividad de transferencia de un CTA (sistema) en una zona del reactor i (Z_i)" se define como la "suma de la concentración molar de la zona del reactor de cada CTA en la zona del reactor" multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena (C_s) - véase la Ecuación BC. La constante de actividad de transferencia de cadena (C_s) es la relación de velocidades de reacción K_s/K_p , a una presión de referencia (1360 atm) y una temperatura de referencia (130 °C). Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación BC, donde n_{comp_i} es el número total de CTA en la zona del reactor i. Obsérvese que $i \geq 1$, y $n_{comp_i} \geq 1$.

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp_i}} [CTA]_{ij} \cdot C_{s,j} \quad (\text{Ec. BC}).$$

- 15 Los valores de la constante de transferencia de cadena (C_s) para algunos agentes de transferencia de cadena se muestran a continuación en la Tabla A, que muestra las constantes de transferencia de cadena (C_s) derivadas por Mortimer a 130 °C y 200 °C, y a 1360 atm, para los agentes de transferencia de cadena mostrados.

Tabla A: Valores C_s medidos por Mortimer a 130 °C, o 200 °C, y 1360 atm, en las referencias 1-3 y Energías de Activación derivadas

Componente	Cs a 130 °C, 1360 atm		Cs a 200 °C, 1360 atm		ΔE_a	
	valor	dev	valor	dev	cal/mol	dev
Metano	0	± 0.0002				
Etano	0.0006	± 0.0005				
Propano	0.00302	± 0.0003	0.00652	± 0.00002	4200	± 300
Isobutano	0.0072	± 0.0003	0.0136	± 0.0005	3500	± 600
n-decano	0.012	± 0.001				
Propileno	0.0122	± 0.0008	0.02	± 0.0006	2700	± 800
Buteno-1	0.047	± 0.002	0.057	± 0.004	1100	± 1000
PA	0.33	± 0.01	0.283	± 0.004	-800	nd

- 20 El término " $R_n = RZ1/RZn$ ", como se emplea en esta memoria en referencia a la zona de reacción n, refiere a la relación de la "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a la "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la zona de reacción n (RZn)". Para la polimerización de homopolímeros de etileno, los valores de RZ1 y RZn se determinan de la siguiente manera: véanse las Ecuaciones AE y BE.

$$RZ1 = \frac{n_{nuevo,et,1}}{n_{nuevo,et,1} + n_{et,1}} \quad (\text{Ec. AE})$$

$$RZn = \frac{n_{nuevo,et,n}}{n_{nuevo,et,n} + n_{et,n}} \quad (n \geq 2) \quad (\text{Ec. BE}),$$

donde

$n_{nuevo,et,1}$ es el flujo molar de etileno nuevo (del compresor Primario) alimentado a la zona de reacción 1 [mol/h]

$n_{nuevo,et,n}$ es el flujo molar de etileno nuevo (del compresor Primario) alimentado a la zona de reacción n [mol/h],

5 $n_{et,1}$ es el flujo molar de etileno del reciclaje de HPR alimentado a la zona de reacción 1 [mol/h], $n_{et,n}$ es el flujo molar de etileno del HPR alimentado a la reacción n.

El término "sistema iniciador" incluye un único iniciador, o una mezcla de iniciadores, cada uno típicamente disuelto en un disolvente (por ejemplo, un disolvente de hidrocarburo) agregado al proceso de polimerización.

10 El término "punto de inyección", como se emplea en esta memoria, refiere a la ubicación de entrada de un dispositivo (usado en un proceso de polimerización) donde se agrega una corriente de alimentación al dispositivo.

El término "condiciones de alimentación", como se emplea en esta memoria, refiere a los flujos en moles de los componentes alimentados al reactor, por ejemplo etileno, CTA, iniciadores y/o comonomero(s).

15 El término "velocidad del proceso en la reacción i", como se emplea en esta memoria, es el flujo volumétrico del proceso o componente a base de etileno dividido por el área de sección transversal del tubo del reactor, usado en una zona de reacción, y se calcula de la siguiente manera:

$$v_i = \frac{4 \times \phi_i}{\pi d_i^2} \quad [\text{m/s}] \quad (\text{Ec. VA}),$$

donde ϕ_{vo} [m³/s] es el flujo volumétrico de los componentes totales (incluyendo monómero, comonomero, CTA, impurezas, etc.) alimentado a la zona de reacción i, calculado mediante la división del flujo másico total alimentado a la reacción i a la densidad del flujo; y d_i [m] es el diámetro interno del tubo de la zona del reactor i.

20 El término "velocidad promedio del proceso en la zona de reacción i" refiere a la velocidad del proceso promediada a lo largo de la zona de reacción i.

Métodos de ensayo

25 *Índice de fusión* - El índice de fusión, o I2, se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190 °C/2.16 kg, y se indica en gramos eluidos por 10 minutos. El I10 se mide de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190 °C/10 kg, y se indica en g/10 min.

13C RMN para ramificación

30 *Preparación de la muestra:* cada muestra de polímero se prepara para 13C RMN mediante la añadidura de aproximadamente 2.7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que contiene 0.025 M Cr(AcAc)₃ como agente de relajación, a 0.25 g de muestra en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm. La muestra se disuelve y se homogeneiza mediante el calentamiento del tubo y su contenido a 150 °C mediante el uso de un bloque de calentamiento y una pistola de calor. Los datos se recopilan mediante un espectrómetro Bruker de 400 MHz, equipado con una criosonda de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquieren a través de 1280 a 2560 transitorios por archivo de datos, un retraso de repetición de pulso de 6 segundos, ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento sincronizado inverso con una temperatura de muestra de 120 °C. Todas las mediciones se realizan en muestras que no giran en modo bloqueado. Se permite que las muestras se equilibren térmicamente durante siete minutos antes de la recolección de datos. Los desplazamientos químicos de ¹³C RMN están referenciados internamente a la tríada EEE a 30.0 ppm.

40 El LDPE contiene muchos tipos de ramificaciones; por ejemplo, ramificaciones de etilo, 1,3-dietilo, en un carbono cuaternario (gem-dietilos), C4, C5 y más largos, y si se usa buteno o propileno, se observan ramificaciones aisladas de C2 (de buteno) o C1 (metilo, de propileno). Todos los niveles de ramificación se determinan al integrar el espectro de aproximadamente 40 ppm a 5 ppm, y establecer el valor integral en 1000, luego se integran los picos asociados con cada tipo de ramificación, como se muestra en la Tabla A1 a continuación. Las integrales de pico representan la cantidad de cada tipo de ramificación por 1000C en el polímero. La última columna en la Tabla A1 describe el carbono asociado con cada intervalo integral. Se proporciona una medición directa de las ramificaciones C6+ en LDPE, donde
45 las ramificaciones largas no se distinguen de los "extremos de la cadena". Este valor representa un nivel de ramificación que se define de manera diferente que en LLDPE, HDPE y otros polímeros lineales. Se utiliza el pico de 32.2 ppm, que representa el tercer carbono del extremo de todas las cadenas o ramificaciones de 6 o más carbonos.

A fin de obtener el número de ramificaciones C6+ mediante el mecanismo de ramificación de cadena larga, el número C6+ medido debe corregirse por la presencia de ambos grupos terminales de la cadena principal en las moléculas de LDPE y el uso potencial de alfa-olefinas con carbono números ≥ 8 .

Tabla A1: intervalos integrales de tipo de ramificación y ^{13}C RMN utilizados para la cuantificación

Tipo de ramificación	Pico(s) integrado(s)	Identidad de el o los picos de carbono integrados.
1,3 dietil	aproximadamente 10.5 a 11.5 ppm	Metilos en ramificación 1,3 dietilo
C2 sobre carbono cuaternario	aproximadamente 7.5 a 8.5 ppm	Ramificaciones de 2 etilo sobre un carbono cuaternario, metilos
C1	aproximadamente 19.75 a 20.50 ppm	C1, metilos
C4	aproximadamente 23.3 a 23.5 ppm	Segundo CH_2 en una ramificación de 4 carbonos, contando el metilo como el primer C
C5	aproximadamente 32.60 a 32.80 ppm	Tercer CH_2 en una ramificación de 5 carbonos, contando el metilo como el primer C
C6 o más largo (o C6+)	Aproximadamente 32.1 a 32.3 ppm	El tercer CH_2 en cualquier ramificación de 6 o más carbonos de longitud

5

Experimental

Esquema de flujo utilizado para CP1, CP1.1, CP2 y CP3

La Figura 1 muestra un esquema de flujo generalizado de un sistema de reactor de polimerización de alta presión simulado que contiene un reactor tubular, donde todos los componentes de un hipercompresor se envían a la primera zona (frontal) de reacción del reactor, que representa la configuración del reactor de "Todo el gas frontal". La corriente (1) es el etileno nuevo de reposición, que se comprime junto con la salida del compresor de refuerzo mediante el compresor primario a la corriente (2). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje de alta presión (18) para formar la corriente (3) y se distribuye por las entradas de succión del sistema de compresor secundario (Hiper.). El hipercompresor presuriza la corriente de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). La corriente (4), que representa la alimentación de reposición (nueva) del sistema de CTA en esta configuración de reactor, podría alimentarse en la(s) entrada(s), etapas intermedias o salida del hipercompresor. El sistema de CTA puede consistir en uno o varios componentes, y puede incluir diferentes composiciones. La corriente (6) representa una alimentación de comonomero opcional que se puede alimentar en la(s) entrada(s), etapas intermedias, salida(s) del hipercompresor. La temperatura de descarga del hipercompresor es típicamente entre 60 y 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura de 130 a 180 °C.

En el reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de un sistema o sistemas de iniciación de radicales libres inyectados, y/o activados, en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto establecido, mediante la regulación de la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado varias etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa en el separador de alta presión (HPS, por sus siglas en inglés). El HPS separa la mezcla de reacción en una corriente rica en etileno (15), que contiene pequeñas cantidades de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (11), que se envía al LPS (separador de baja presión, por sus siglas en inglés) para una separación adicional. La corriente de etileno (15) se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas y/o inertes.

El polímero separado en el LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno eliminado en el LPS se alimenta al compresor de refuerzo (ver corriente (13)), donde, durante la compresión, los condensables tales como disolvente, aceite lubricante y otros componentes, se recogen y se eliminan a través de la corriente (14). La salida del compresor de refuerzo se combina con la corriente de etileno de reposición (1), y el compresor Primario lo comprime aún más.

Esquema de flujo para CP4 a CP8, IP4.1, IP5.1, IP6.1, IP6.2, IP6.4, IP7.1, IP8.1

La Figura 2 muestra un esquema de flujo generalizado de un sistema de reactor de polimerización de alta presión simulado que contiene un reactor tubular. El HPR (corriente 17) se combina con el flujo primario (corriente 2) que posteriormente se divide en corriente (4) y (5) a través de la línea (18) y (19) y se alimenta a la succión del

hipercompresor. En estas operaciones, una parte del flujo de descarga del hipercompresor se envía a la primera zona de reacción (frontal) del reactor (corriente 9), y el flujo restante (corriente 8) se envía a las zonas de reacción (corrientes laterales) ubicadas aguas abajo de la primera zona de reacción. Como se muestra en **¡Error! Fuente de referencia no encontrada.**, hay dos corrientes de alimentación a base de etileno (corrientes 20 y 21) en el lateral del reactor.

5 La corriente (6) y/o (7) representan la alimentación de reposición (nueva) del sistema de CTA. La reposición del CTA puede, en principio, distribuirse libremente sobre las corrientes de compresión principales alimentadas y/o distribuidas sobre la corriente lateral (8) y la corriente frontal (9). Las corrientes de reposición de CTA (6) y/o (7) pueden alimentarse en la(s) entrada(s), etapas intermedias, salida(s) del hipercompresor y/o entrada(s) de las zonas de reacción. El flujo de comonomero se puede alimentar a la succión del hipercompresor a través de la corriente 6 y/o 7. Todas las partes
10 restantes del sistema del reactor se describieron anteriormente para la Figura 1.

Esquema de flujo de IP4.2, IP4.3, IP5.2, IP6.3, IP7.2 e IP8.2

La Figura 3 muestra un esquema de flujo generalizado de un sistema de reactor de polimerización de alta presión simulado que contiene un reactor tubular, donde todos los componentes de un hipercompresor se dividen en tres corrientes de alimentación a base de etileno hacia el reactor. La corriente (1) es el etileno nuevo de reposición, que se comprime junto con la salida del compresor de Refuerzo mediante el compresor Primario a la corriente (2). La corriente
15 (2) se envía a (19). La corriente 19 se envía a la corriente (19a) y el etileno restante desde (19) se envía a través de la línea (3a) a (19b). Alternativamente, el etileno de la corriente (3b) podría enviarse a la corriente (19c). La corriente de reciclaje de alta presión (18) se alinea con la corriente 19c y el etileno restante desde (18) se envía a través de la línea 3b a la línea (19b). El hipercompresor comprime las corrientes 19c, 19b y 19a a la presión de entrada del reactor y se envían respectivamente a través de 9, 20 y 21 a la entrada de la primera, segunda y tercera zona de reacción. La corriente (4), que representa la alimentación de reposición (nueva) del sistema de CTA en esta configuración de reactor, podría alimentarse en la(s) entrada(s), etapas intermedias o en la salida de la corriente de hipercompresión 19c. El sistema de CTA puede consistir en uno o varios componentes, y puede incluir diferentes composiciones.

La corriente (6) representa una alimentación de comonomero opcional que se puede alimentar en la(s) entrada(s), en etapas(s) intermedia(s), salida(s) del hipercompresor. Opcionalmente, (4) y (6) también se pueden alinear con (19b) y/o (19a). La temperatura de descarga del hipercompresor es típicamente entre 60 y 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción típicamente se precalienta a una temperatura de 130 a 180 °C, mientras que el etileno, alimentado a una alimentación lateral al reactor, se alimenta a la temperatura de descarga del hipercompresor, o se enfría antes de alimentar al reactor. Todas las partes restantes del sistema del reactor se describieron anteriormente para la Figura 1.
25
30

Simulaciones de polimerización

Goto et al. describen un modelo de simulación de polimerización con un esquema de reacción y cinética aplicados. (Goto et al.; Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981 (Título: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally)). Otros marcos de modelado de reactores y productos están disponibles a través de ASPEN PLUS de Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, EUA; y PREDICI del Dr. Wulkow, Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemania. Las respuestas del proceso y del producto predichas por estos marcos de modelado están determinadas por los parámetros del reactor, el esquema de reacción y los parámetros cinéticos aplicados. El esquema de reacción y los parámetros cinéticos aplicados se describen a continuación.
35

Las simulaciones de polimerización se lograron con Goto, modelo de simulación de LDPE, como se indicó anteriormente. Los datos cinéticos utilizados por Goto et al. se obtuvieron de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a alta presión, realizados a diferentes temperaturas, presiones y concentraciones de polímeros, como se describe en las siguientes referencias: K. Yamamoto, M. Sugimoto; *Rate constant for long chain-branch formation in free-radical polymerization of ethylene*; J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), pp. 1067-1080 (1979). Goto et al. describen las etapas de reacción elementales de la siguiente forma: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) retromordida o formación de SCB, iv) transferencia al polímero o formación de LCB, v) eliminación beta de radicales secundarios que conducen a la formación de vinilo, y vi) eliminación beta de radicales terciarios que conducen a la formación de vinilideno.
40
45

Los datos cinéticos para las reacciones principales se muestran en la Tabla 1, donde k_0 es el factor preexponencial o de frecuencia; E_a es la energía de activación que refleja la dependencia de la temperatura; y ΔV es el volumen de activación que refleja la dependencia de la presión. Todas las constantes cinéticas son de Goto et al. excepto los valores de k_0 , E_a y ΔV para la retromordida, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (según lo analizado por la técnica C13 RMN) en polietileno de alta presión, en función de las condiciones de presión y temperatura.
50

55

Tabla 1: Constantes cinéticas para reacciones principales

Reacción	ko	Ea	ΔV
Unidades	m ³ / h/kmol	cal/mol	cc/mol
Propagación	5.63E + 11	10520	-19.7
Terminación	3E + 11	3000	13
Retromordida	2.6E + 12	12130	-14
Transferencia a polímero	1.75E + 12	14080	4.4
Eliminación Beta de radicales secundarios	5.82E + 11	15760	-22.6
Eliminación Beta de radicales terciarios	8.51E + 10	14530	-19.7

En una polimerización por radicales libres a alta presión (presión de entrada ≥ 100 MPa), la ramificación se puede formar mediante las siguientes reacciones predominantes: a) reacciones de retromordida, que son reacciones intramoleculares, que conducen a ramificaciones de etilo y butilo, b) reacciones que incorporan alfa-olefinas en la molécula de polímero, y tales alfa-olefinas se usan como agentes de transferencia de cadena (por ejemplo; propileno, 1-buteno, etc.); c) reacciones que implican transferencia al polímero que dan como resultado una ramificación de polímero con una longitud de carbono que depende del número de inserciones de etileno antes de que termine dicha ramificación. Por ejemplo, la transferencia intermolecular de hidrógeno conduce a la terminación de una molécula de polímero en crecimiento y a la reactivación de una molécula de polímero "muerta" o inactiva. Para las reacciones que implican la transferencia al polímero ("c" arriba), teóricamente, dicha reacción podría conducir a una longitud de ramificación que varía desde ramificaciones de etilo y butilo hasta 1000 carbonos y más. La formación de ramificaciones de etilo y butilo por esta reacción solo ocurre a un nivel muy bajo e insignificante, típicamente menos de 0.1 por 1000 carbonos. Se forma una ramificación de cadena larga a partir de la transferencia intermolecular de hidrógeno ("c" arriba), y conduce a una ampliación de la distribución del peso molecular del polímero final. Para las reacciones conformes al punto "b" anterior, la incorporación de una alfa-olefina no da como resultado la ampliación de la distribución del peso molecular del polímero final. ¹³C RMN se puede utilizar para medir el nivel de ramificación de cadena larga (LCB), definido como C6 o superior; sin embargo, se pueden hacer correcciones al espectro de RMN para la presencia de cualquier alfa-olefina (CTA) con un número de carbono de ocho o superior, mediante la comparación de los espectros de las muestras de polímeros hechas con y sin la presencia de alfa-olefina superior. La cinética desarrollada por *Goto et al.* y *Yamamoto et al.* se centra en la relación de las condiciones del proceso, tales como la temperatura, la presión y la concentración del polímero (que se expresa como unidades de etileno incorporadas), en los parámetros cinéticos de la transferencia intermolecular de hidrógeno ("transferencia a polímero") y el impacto del nivel de transferencia intermolecular de hidrógeno sobre la distribución del peso molecular del polímero final.

Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se proporcionan en la Tabla 2. Las constantes cinéticas se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas en el valor Cs (ks/kp) según lo determinado por Mortimer (consulte las *Referencias* a continuación), y la cinética de propagación de etileno determinada por *Goto et al.* (véase Tabla 1).

Tabla 2: Constantes cinéticas para CTA seleccionados

Componente	Transferencia de cadena al modificador			Relaciones de reactividad	
	kao m ³ /hr/kgmol	Ea cal/mol	ΔV cc/mol	r ₁ (k ₁₁ / k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ / k ₂₁)
Propileno (CTA)	2.20E + 11	13220	-16.7	3.10	0.77
Propionaldehído (CTA)	1.07E + 11	9720	-8.4	0.00	0.00
Isobutano (CTA)	3.51E + 11	14020	-16.7	0.00	0.00

El propileno además de su funcionalidad de CTA también actuará como un comonomero, lo que dará como resultado ramificaciones de metilo adicionales. Estas ramificaciones de metilo adicionales típicamente disminuirán la densidad del polímero en 0.001 a 0.004 g/cc. Además, la actividad del comonomero aumentará el nivel de consumo por paso del reactor, por lo que se debe agregar más propileno para compensar el consumo como CTA y comonomero.

Referencias

- General: G. Luft, *Chem.-Ing.-Tech., Hochdruck-Polyaethylen*, vol. 51 (1979) n.º. 10, páginas 960-969. Eficiencia de peróxido: T. van der Molen et al., *Ing. Chim. Ital, "Light-off" temperature and consumption of 16 initiators in LDPE production*, vol. 18, N.º 1-2, febrero de 1982, páginas 7-15. Los datos del esquema de reactividad del comonomero y actividad de transferencia de cadena se describen en los siguientes documentos: P.Ehrlich, G.A. Mortimer, *Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene*, *Adv. Polymer Sci.*, Vol. 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Vol. 4*, páginas 881-900 (1966); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Part IV. Additional study at 1360 atm and 130°C; Vol. 8*, páginas 1513-1523 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature; Vol. 8*, páginas 1535-1542 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure*, vol. 8, páginas 1543-1548 (1970); y G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depleteable transfer agents*, vol. 10, páginas 163-168 (1972) Consulte el modelo de simulación de LDPE en S. Goto et al.; *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 36, 21-40, 1981* (Título: *Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally*).

Sistema iniciador

La Tabla 3 muestra que la temperatura y la presión tienen una influencia significativa, a través de la energía de activación (E_a) y el volumen de activación (ΔV), en las velocidades de propagación y las velocidades de terminación de radicales. La eficiencia del peróxido se ve afectada por la relación

$$K_p / K_t^{1/2},$$

y por lo tanto aumentará con mayor temperatura y/o mayor presión, y disminuirá con menor temperatura y/o menor presión. Por ejemplo, Theo van der Molen et al. (Consulte las **Referencias** más arriba), muestran en su artículo "Light-off temperature and consumption of 16 initiators in LDPE production", que el consumo de iniciadores para alcanzar determinado nivel de temperatura en un reactor de LDPE de alta presión se ve considerablemente afectado por la presión de funcionamiento. Por lo tanto, reducir la presión de funcionamiento, sin aumentar la cantidad del sistema iniciador, conducirá a una zona máxima o temperatura(s) pico más bajas y un nivel de conversión de monómero más bajo para un sistema de reactor dado y viceversa.

Tabla 3: Temperatura de semivida en diferentes momentos de cada peróxido orgánico^(*)

	Sistema iniciador(**)	Nombre químico	Temperatura de semivida [°C]
			0.1 [hora]
Clase 1	TRIGONOX 25	Peroxi-pivalato de terc-butilo	94
	TRIGONOX 21	Peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo	113
Clase 2	TRIGONOX F	Peroxiacetato de terc-butilo	139
	TRIGONOX 201	Peróxido de di-terc-amilo	150
Clase 3	TRIGONOX 101	2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil) hexano	156
	TRIGONOX T	Peróxido de terc-butil cumilo	159
	TRIGONOX B	Peróxido de di-terc-butilo	164
	TRIGONOX 145-E85		164

Nota: (*): folleto de Akzo Nobel; (**): TRIGONOX es un nombre comercial de AKZONOBEL.

Descripción de simulaciones del reactor tubular

La Tabla 4 y la Tabla 5 presentan las configuraciones del reactor y las condiciones del proceso para polimerizaciones inventivas y comparativas. Los tipos de CTA utilizados en las simulaciones para controlar el índice de fusión tienen una actividad de CTA (C_s) de 0.001 a 0.33. Las polimerizaciones se simulan para un reactor tubular de alta presión que opera típicamente a una presión de entrada del reactor de 280 MPa (2800 bar), mediante la utilización de un rendimiento a base de etileno de 60 toneladas métricas/hora. El flujo a base de etileno que proviene del hipercompresor

se distribuye por 100/0/0/0 (CP1, CP1.1, CP2 y CP3), o 40/40/20/0 (CP4, CP5, IP4.1, IP4.2, IP4.3, IP5.1 e IP5.2) o 25/25/50/0 (CP6, CP7, IP6.1, IP6.2, IP6.3, IP6.4, IP7.1 e IP7.2) o 60/20/20/0 (CP8, IP8.1 e IP8.2), lo que indica que el flujo de etileno se envió completamente a la zona de reacción frontal o se distribuyó en diferentes proporciones en las tres primeras zonas de reacción. Una configuración de reactor tubular comprende hasta varios miles de metros de longitud total para cuatro o más zonas de reacción. En este estudio de simulación, la longitud del reactor varía de 1300 a 1400 metros, y el reactor comprende cuatro zonas de reacción. El diámetro interno de los tubos del reactor varía para mantener una velocidad de proceso promedio deseada de 12 a 14 m/s, proporcionando así un buen sistema de flujo para la mezcla y la transferencia de calor, así como una caída de presión aceptable en el reactor y sobre este. La caída de presión sobre el reactor se mantiene a alrededor de 500 bares en todas las simulaciones.

Los sistemas iniciadores comprenden un iniciador o una mezcla de iniciadores y se inyectan en el reactor en diferentes ubicaciones, para crear múltiples zonas de reacción, y así crear un perfil de temperatura de cuatro zonas de reacción. La semivida de cada peróxido utilizado en las simulaciones se enumera en la Tabla 3.

Típicamente, se han usado mezclas de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, (TBPO, por sus siglas en inglés) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP, por sus siglas en inglés); sin embargo, con bajas temperaturas de inicio y/o reinicio, se añadió peroxipivalato de terc-butilo (TBPIV, por sus siglas en inglés) o, en el caso de una temperatura máxima más baja, 270 °C o inferior, DTBP se reemplazó por peracetato de terc-butilo (TBPA, por sus siglas en inglés).

Las temperaturas del agua, para enfriar o calentar las zonas de reacción, se operan con una temperatura de entrada de 155 °C en modo contracorriente. Alternativamente, las temperaturas del agua se pueden operar en otras configuraciones uniformes o no uniformes. Las zonas de enfriamiento pueden funcionar en modo de cocorriente y/o contracorriente.

Las simulaciones se han realizado con una temperatura de entrada de la primera zona de reacción de 150 °C. El propionaldehído (PA) y el isobutano, que tienen una actividad (Cs) de 0.33 y 0.001 y una conversión de alrededor del 10 % y 1 % por paso del reactor, respectivamente, se usan como un agente de transferencia de cadena (CTA).

Ramificación de cadena larga en el primer 40 % en peso del polímero final formado y en el último 60 % en peso del polímero final formado

El término "frecuencia de ramificación de cadena larga (LCBf, por sus siglas en inglés)" como se emplea e esta memoria refiere a la relación, descrita a continuación, relacionada con las etapas de transferencia al polímero, que conduce a ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de C (o 500 unidades de etileno) convertidas en polietileno. Típicamente, LCBf es el número promedio del polímero completo. Esta relación puede determinarse mediante RMN o calcularse mediante simulaciones. Los números utilizados en la presente memoria se derivan de simulaciones. La LCBf derivada de simulaciones es la relación de transferencia al polímero a la velocidad de reacción de R_{LCB} y la velocidad de propagación R_p , y la relación se multiplicó por 500. $R_{LCB} = k_{LCB} * [Rad] * [Pol]$ y $R_p = k_p * [Rad] * [Etileno]$. La relación R_{LCB} / R_p solo indicaría la frecuencia de formación de LCB por una unidad de etileno convertida. Para obtener la LCBf total de todo el polímero, la relación debe integrarse sobre la temperatura, la presión y el perfil de conversión del reactor utilizado. Esto normalmente se realiza en un software de simulación como Predici de CiT o programas similares, que pueden resolver ecuaciones diferenciales.

El contenido de LCB se obtiene del modelo de simulación de polimerización basado en el modelo Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. (MPCL), y descrito por Goto (Goto et al., *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 36, 21-40 (1981), que puede extraerse a lo largo del reactor desde la salida de la simulación del proceso. La LCB en el primer 40 % en peso de polímero formado ($LCBf_{40\%}$) se deriva (por ejemplo, mediante una interpolación lineal) en la posición de 40 % en peso de polímero sobre el polímero acumulado total producido (polímero total producido en la salida del reactor).

La cantidad de polímero en la posición de 40 % en peso del polímero total ($M_{P40\%}$) se muestra en la Ecuación 1 a continuación.

$$M_{P40\%} = M_{Ptotal} \times 0.4 \quad [\text{kg/hr}] \quad (\text{Ec. 1}),$$

donde $M_{p total}$ es la cantidad total de polímero acumulado producido al final (salida) del reactor. La LCBf en esta posición se determina a partir de la salida de simulación del proceso y se considera en la $LCBf_{40\%}$.

La LCBf en el 60 % en peso de polímero restante se calcula mediante (Ec. 2) a continuación.

$$LCBf_{60\%} = \frac{LCBf_{polímero final} - 0.4 \times LCBf_{40\%}}{0.6} \quad [1/1000C] \quad (\text{Ec. 2}),$$

La relación entre el primer $LCB_{40\%}$ sobre el polímero total y $LCB_{60\%}$ sobre $LCB_{40\%}$ se simplifican en (Ec. 3) y (Ec. 4)

a continuación.

$$R_{LCB40\%} = \frac{LCBf_{40\%}}{LCB_{polimero\ final}} \times 100\% \quad [\%] \quad (Ec. 3),$$

$$\frac{R_{LCBf60\%}}{LCBf_{40\%}} = \frac{LCBf_{60\%}}{LCBf_{40\%}} \quad [\%] \quad (Ec. 4),$$

5 Ejemplo para el cálculo de $LCBf_{40\%}$ (realizado para el ejemplo IP6.1). Las salidas de simulación del proceso (cinética de Goto - ver Tabla 1) en la posición del reactor donde se forman diferentes % en peso de polímero. El 37.9 % del peso de polímero formado tiene una LCBf de 0.88/1000C. El 42.5 % del peso de polímero formado tiene una LCBf de 0.90/1000C. El polímero final formado tiene una LCBf de 3.08/1000C.

$$LCBf_{40\%} = \frac{40\% - 37.9\%}{42.5\% - 37.9\%} \times (0.90/1000C - 0.88/1000C) + 0.88/1000C = 0.89/1000C$$

$$R_{LCBf40\%} = \frac{LCBf_{40\%}}{LCBf_{final}} \times 100 = \frac{0.89}{3.08} = 28.8\%$$

$$10 \quad LCBf_{60\%} = \frac{LCBf_{final} - 0.4 \times LCBf_{40\%}}{0.6} = \frac{3.08/1000C - 0.4 \times 0.89/1000C}{0.6} = 4.54/1000C$$

$$\frac{R_{LCBf60\%}}{R_{LCBf40\%}} = \frac{4.54/1000C}{0.89/1000C} = 5.11$$

Distribución del peso molecular (MWD) normalizada

15 La distribución del peso molecular (que representa la relación entre $(dw/d\log M)$ y $\log M$) es un parámetro importante utilizado en los diseños de polimerización, el desarrollo del proceso, la mejora y la operación. Es necesario determinar los tipos de polímeros producidos (MWD estrecha o amplia) que proporcionan las propiedades deseadas del producto. Los datos de la MWD normalizada se pueden obtener mediante el uso del paquete de software comercial PREDICI (con licencia del Dr. M. Wulkow, Computing in Technology, GmbH, Pater-Klbe-Straße 7, D-26180 Rastede, Alemania), para construir MWD a partir de la cinética de polimerización (cinética Goto en este estudio), mediante la resolución de ecuaciones de equilibrio de la población de polímeros. Los datos que se requieren para PREDICI son la cinética de Goto utilizada y el monómero y/o comonómero, los flujos de iniciador y CTA, los perfiles de temperatura y presión, así como el tiempo transcurrido, todo lo cual se puede obtener de la simulación del proceso. El paquete de software PREDICI se puede utilizar para generar datos de la MWD normalizada. La MWD de cada polímero se ha calculado y posteriormente se normalizó con la MWD de CP1 (comparativo - 100/0/0/0), siguiendo (Ec. 5):

$$MWD_{normalizada} = \frac{MWD_{ejemplo}}{MWD_{CP1}} \times 100\% \quad (Ec. 5),$$

25 Polimerizaciones comparativas para reactores tubulares: CP1, CP1.1 y CP2 a CP8

30 Las simulaciones de polimerización comparativa CP1, CP1.1, CP2 y CP3 se han realizado para la configuración del reactor 100/0/0/0 (donde la corriente de alimentación a base de etileno se envía completamente a la primera zona de reacción). El diámetro del tubo interno del reactor es de 54 mm, lo cual proporciona una velocidad de proceso promedio de aproximadamente 13.6 m/s en toda la longitud del reactor. El nivel de conversión se mantiene en un nivel objetivo mediante el ajuste de las dos últimas temperaturas máximas en CP1.1. Se han simulado CTA con diferentes actividades, a saber: $Cs=0.33$ y $Cs=0.01$. Estos CTA se simularon con niveles generales de conversión o de reposición de 10 % y 1 % respectivamente. La mayoría de las simulaciones se llevaron a cabo para productos con un índice de fusión de 1 dg/min, excepto para CP2 que se simuló para un índice de fusión del producto de 10 dg/min. Para CP1, CP1.1, CP2 y CP3, todo CTA, de reposición y reciclado, se alimenta a la primera zona de reacción. Las conversiones de etileno en los ejemplos comparativos e inventivos son respectivamente 31.9 % (1MI, $Cs=0.33$), 33.9 % (10MI, $Cs=0.33$) y 31.5 % (1MI, $Cs=0.01$). Se puede consultar información más detallada en la Tabla 4 y la Tabla 5.

40 En el CP1, el etileno se polimeriza a temperaturas máximas altas de 290, 290, 290 y 290 °C respectivamente, lo que da como resultado un contenido de LCBf de 3.13/1000C en el producto final. El contenido de $LCB_{40\%}$ es de 0.79/1000C, proporcionando un $R_{LCBf40\%}$ del 25.3 %.

La distribución del peso molecular (MWD) normalizada es del 100 %, es decir

$$MWD_{normalizada} = \frac{MWD_{CP1}}{MWD_{CP1}} \times 100\% = 100\%$$

La MWD de CP1 se usa para calcular los valores de MWD normalizada presentados en la Tabla 6.

5 En el CP1.1, la polimerización se simula con las dos primeras temperaturas pico a 240 °C, mientras que los dos picos restantes se aumentan a 318 °C y 318 °C, para alcanzar el nivel de conversión del CP1. Es interesante notar que el primer 40 % del polímero producido, tiene un nivel de LCB_{f40%} significativamente menor que el valor correspondiente del CP1. El 60 % restante de polímero tiene, por lo tanto, un aumento de LCB_{f60%} ya que adicionalmente se incrementa el nivel general de LCB. Este nivel mayor de LCB da como resultado una MWD ligeramente más amplia (104 % frente a 100 %). Los desarrollos del nivel de LCB en el polímero formado localmente a lo largo de la longitud del reactor y los perfiles de temperatura se pueden ver en la Figura 4 y la Figura 6.

10 El efecto del índice de fusión (10MI) y la actividad del CTA (Cs=0.01) sobre las propiedades del polímero se tratan en CP2 y CP3. Se muestra claramente que un MI más alto reduce la MWD (el ejemplo de CP2 tiene una MWD normalizada del 82 %), mientras que se obtiene un polímero de MWD mucho más amplia al operar con un CTA de baja actividad (el ejemplo de CP3 tiene una MWD normalizada del 160 %).

15 Los ejemplos de CP4 a CP8 presentan las polimerizaciones tubulares de alta presión con corrientes de alimentación a base de etileno alimentadas tanto al frente como al lado del reactor. CP4 (40/40/20/0) muestra el 40 % de flujo enviado al frente, el siguiente 40 % y el 20 % restante del flujo total enviado al lado del reactor (zona de reacción dos y tres, respectivamente), mientras que el CTA (de reposición y reciclaje) es una relación proporcional con los flujos de alimentación de etileno distribuidos sobre las zonas de reacción que dan como resultado una concentración de alimentación de CTA igual a lo largo del reactor. En los casos comparativos, se han aplicado temperaturas máximas altas para todas las zonas de reacción, a saber: 290, 290, 290 y 290 °C. La longitud del reactor se ha elegido para obtener/igualar el 31.9 % de conversión (para Cs = 0.33 y 1MI), el 31.5 % (para Cs=0.01 y 1MI) o el 33.9 % (para Cs=0.33 y 10MI). Cabe señalar que, debido a la diferente distribución del flujo sobre el reactor, el diámetro interno del tubo se ha ajustado para cada caso, para mantener una velocidad de proceso promedio de alrededor de 13 m/seg en cada zona de reacción y para mantener un buen sistema de flujo y transferencia de calor. Se ha aplicado un enfoque similar para CP6, CP7 (configuración del reactor de 25/25/50/0) y CP8 (configuración del reactor 60/20/20/0).

20 A partir de los valores de la MWD normalizada de CP1, CP8, CP4 y CP6, se puede concluir que en las mismas condiciones de proceso, la disminución del flujo a base de etileno enviado a la primera zona de reacción aumenta significativamente los valores para LCB_{f40%}; sin embargo, el valor para 40/40/20/0/ es menor que los valores para las configuraciones 60/20/20/0/ y 25/25/50/0/. Los valores de la MWD normalizada muestran una tendencia de aumento constante (100 %, 128 %, 140 % y 164 %) que van progresivamente desde la configuración 100/0/0/0 a la 25/25/50/0. Esta tendencia en la MWD normalizada no está respaldada por el nivel de LCB en el polímero final o por los valores de la LCB_{f40%}. Nuevamente, el aumento del índice de fusión reduce la MWD, véase CP7. Pasar a un CTA de baja actividad amplía la MWD, véase CP5.

35 Tabla 4: Configuraciones del proceso y condiciones de operación

Distribución de alimentación de etileno % en moles ^A	Ejemplo	Temperatura CI	Temperatura pico/máxima	Temp. de Inicio/reinicio	Conversión	Presión de entrada del reactor	Diámetro interno del reactor	Longitud del reactor
		[°C]	[°C]	[°C]		[bar]	[mm]	[m]
100/0/0/0	CP1	N/A	290/290/290/290	150/251/256/262	31.9	2800	54/54/54/54	374/323/374/337 (longitud total 1408)
	CP1.1	N/A	240/302/302/302	150/211/263/270	31.9	2800		
	CP2	N/A	290/290/290/290	150/244/246/253	31.9	2800		
	CP3	N/A	290/290/290/290	150/255/253/261	31.9	2800		

ES 2 770 752 T3

Distribución de alimentación de etileno % en moles A	Ejemplo	Temperatura Cl	Temperatura pico/máxima	Temp. de Inicio/reinicio	de Conversión	Presión de entrada del reactor	Diámetro interno del reactor	Longitud del reactor
		[°C]	[°C]	[°C]	[%]	[bar]	[mm]	[m]
40/40/20/0	CP4	40	290/290/290/290	150/169/241/224	31.9	2800	34/48/54/54	136/170/646/337 (longitud total 1289)
	IP4.1	40	240/240/300/300	150/141/199/233	31.9	2800		
	IP4.2(**)	40	240/240/299/299	150/140/198/231	31.9	2800		
	IP4.3(***)	40	240/240/298/298	150/140/198/230	31.9	2800		
	CP5	40	290/290/290/290	150/169/241/223	31.5	2800		
	IP5.1	40	240/240/304/304	150/141/200/236	31.5	2800		
	IP5.2(***)	40	240/240/301/301	150/140/202/233	31.5	2800		
25/25/50/0	CP6	40	290/290/290/290	150/165/168/231	31.9	2800	27/38/54/54/54	136/153/663/337 (longitud total 1289)
	IP6.1(*)	40	258/258/296/296	150/140/148/237	31.9	2800		
	IP6.2	40	240/240/302/302	150/140/141/240	31.9	2800		
	IP6.3(***)	40	240/240/300/300	150/140/140/238	31.9	2800		
	IP6.4	80	240/240/307/307	150/159/157/235	31.9	2800		
	CP7	40	290/290/290/290	150/161/166/218	33.9	2800		
	IP7.1	40	240/240/303/303	150/140/139/225	33.9	2800		
	IP7.2(***)	40	240/240/301/301	150/140/139/223	33.9	2800		
60/20/20/0	CP8	40	290/290/290/290	150/229/235/215	31.9	2800	42/48/54/54	136/136/714/337 (longitud total 1323)
	IP8.1	40	240/240/301/301	150/187/197/227	31.9	2800		
	IP8.2(***)	40	240/240/298/298	150/186/196/225	31.9	2800		

(*) Límite de la reivindicación; (**) Distribución de etileno nuevo solo hacia el lateral; (***) Distribución de CTA nuevo hacia el frente y distribución de etileno nuevo hacia el lateral; A) % molar de etileno más CTA alimentado a cada zona o zonas de polimerización observadas, y cada porcentaje molar basado en los moles totales de etileno y CTA alimentados a la polimerización. El primer porcentaje representa el % molar de etileno más el CTA alimentado a la primera zona de reacción.

Tabla 5: Agente de transferencia de cadena y distribución de etileno a cada zona de reacción

Distribución de alimentación de etileno % en moles	Ejemplo	Índice de fusión	Actividad de CTA (Cs)	RZ1	RZ2	RZ3	R2	R3	Z1/Z2 ^B	Z1/Z3 ^C
		g/10 min		[%]						
100/0/0/0	CP1	1	0.33	0.333	N/A	N/A	N/A	N/A	1	1
	CP1.1	1	0.33	0.333	N/A	N/A	N/A	N/A	1	1
	CP2	10	0.33	0.333	N/A	N/A	N/A	N/A	1	1
	CP3	1	0.01	0.333	N/A	N/A	N/A	N/A	1	1

ES 2 770 752 T3

Distribución de alimentación de etileno % en moles	Ejemplo	Índice de fusión	Actividad de CTA (Cs)	RZ1	RZ2	RZ3	R2	R3	Z1/Z2 ^B	Z1/Z3 ^C
		g/10 min		[%]						
40/40/20/0	CP4	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP4.1	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP4.2	1	0.33	0	0.416	0.833	0	0	1.25	1.34
	IP4.3	1	0.33	0	0.416	0.833	0	0	1.34	1.64
	CP5	1	0.01	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP5.1	1	0.01	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP5.2	1	0.01	0	0.416	0.833	0	0	1.26	1.54
25/25/50/0	CP6	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP6.1	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP6.2	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP6.3	1	0.33	0	0	0.666	N/A	0	1.14	1.61
	IP6.4	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	CP7	10	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP7.1	10	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
60/20/20/0	CP8	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP8.1	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
	IP8.2	1	0.33	0	0.833	0.833	0	0	1.31	1.61

B) Z1/Z2 es la relación de la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno (Z1) con respecto a la actividad del sistema de CTA en la segunda alimentación de etileno (Z2). C) Z1/Z3 es la relación de la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno (Z1) con respecto a la actividad del sistema de CTA en la tercera alimentación de etileno (Z3). La RZ1, RZ2 y RZ3 se calculan con los supuestos de que el 60 % en moles de alimentación de etileno proviene del flujo de reciclaje de alta presión (HPR). El 40 % restante proviene del primario, que incluye etileno nuevo y flujo de reciclaje a baja presión (LPR, por sus siglas en inglés). El etileno nuevo es de 33.3 % en moles, que incluye etileno convertido y perdido por el flujo de purga. Por lo tanto, el flujo de LPR es de 6.7 % en moles, que incluye etileno de LPR y fugas de juntas de estanqueidad del compresor secundario.

Tabla 6: Propiedades de polímero simulado

Distribución de alimentación de etileno % en moles	Ejemplo	SCB	LCBf final	Mw/Mn Normalizada	LCBf _{40%}	LCBf _{60%}	R _{LCBf40%}	R _{LCBf60%/LCBf40%}
		[1/1000C]	[1/1000C]	[%]	1/1000C	1/1000C		
100/0/0/0	CP1	22.91	3.13	100	0.79	4.68	25.3	5.92
	CP1.1	23.08	3.32	104	0.61	5.39	17.6	8.78
	CP2	23.58	3.89	82	0.67	6.03	17.4	8.94
	CP3	24.00	3.23	160	0.81	4.84	25.1	5.98

Distribución de alimentación de etileno % en moles	Ejemplo	SCB	LCBf final	Mw/Mn Normalizada	LCBf _{40%}	LCBf _{60%}	$R_{LCBf40\%}$	$R_{LCBf60\%/LCBf40\%}$
		[1/1000C]	[1/1000C]	[%]	1/1000C	1/1000C		
40/40/20/0	CP4	22.69	3.19	140	1.11	4.57	34.7	4.13
	IP4.1	21.90	3.07	110	0.73	4.64	23.8	6.35
	IP4.2	21.81	3.04	91	0.73	4.59	24.0	6.29
	IP4.3	21.73	3.01	80	0.73	4.53	24.3	6.19
	CP5	23.92	3.33	234	1.15	4.77	34.5	4.77
	IP5.1	23.47	3.33	204	0.76	5.04	22.7	6.66
	IP5.2	23.26	3.24	148	0.77	4.88	23.7	6.35
25/25/50/0	CP6	22.40	3.21	164	1.58	4.29	49.3	2.71
	IP6.1	21.73	3.08	127	0.89	4.54	28.9	5.11
	IP6.2	21.80	3.14	121	0.69	4.87	21.9	6.95
	IP6.3	21.65	3.09	87	0.69	4.69	22.4	6.78
	IP6.4	22.54	3.29	132	0.73	5.00	22.3	6.81
	CP7	22.52	3.37	123	1.60	4.55	47.5	2.84
	IP7.1	22.06	3.34	91	0.72	5.08	21.7	7.01
60/20/20/0	IP7.2	21.90	3.28	64	0.73	4.98	22.1	6.87
	CP8	22.91	3.13	128	1.26	4.38	40.2	4.38
	IP8.1	21.98	2.96	106	0.73	4.62	23.8	6.33
	IP8.2	21.97	2.99	78	0.73	4.50	24.3	6.18

Polimerización de la invención IP4.1 a IP4.3, IP5.1, IP5.2, IP6.1 a IP6.4, IP7.1, IP7.2, IP8.1 e IP8.2

- 5 Todos los polímeros de la invención se han simulado con la reducción de las dos primeras temperaturas pico (primer y segundo pico) a 240 °C, excepto en el caso de IP6.1 que funciona con las dos primeras temperaturas pico de 258 °C. Se ha utilizado IP6.1 para determinar un valor límite de una reivindicación. Las temperaturas de los picos restantes aumentan para mantener el nivel de conversión objetivo. Como se puede observar, el efecto combinado de alimentar corrientes de alimentación a base de etileno al lado del reactor y operar a bajas temperaturas máximas del primer pico (como se muestra en todos los casos de IP), resulta en temperaturas de reinicio significativamente más bajas de la segunda y tercera zonas de reacción.
- 10 En comparación con los polímeros producidos mediante el uso de las polimerizaciones comparativas CP4 a CP8, las propiedades de los polímeros producidos por las polimerizaciones de la invención (ejemplos de IP), por ejemplo, los primeros 40 % en peso de polímeros producidos, muestran claramente un LCBf_{40%} inferior. Los perfiles acumulados de LCBf asociados se muestran en la Figura 4 y la Figura 5. La MWD normalizada en la Tabla 6 muestra que a pesar de niveles similares de LCB en el polímero final, la reducción de las primeras temperaturas máximas resulta en un estrechamiento de la MWD para todas las configuraciones de reactores que usan flujos a base de etileno hacia el lado del reactor frente a sus respectivos casos de línea base (ejemplos de CP) que funcionan con altas temperaturas máximas.
- 15 Sorprendentemente, se ha encontrado que la secuencia, en la que se forman las LCB en el polímero, puede tener un efecto importante en la MWD final del polímero. Para hacer polímeros de MWD estrecha, o polímeros con una cierta MWD a niveles de conversión más altos, se prefiere retrasar la formación de LCB y mantener el nivel de LCB bajo en el primer 40 % en peso del polímero formado, mientras que el nivel de LCB más alto en el polímero restante formado no afectará significativamente la capacidad del proceso para producir polímeros de MWD estrecha o para producir polímeros con determinada MWD a niveles de conversión más altos.
- 20

Las siguientes observaciones pueden hacerse mediante la comparación de la línea base y la operación inventiva de las configuraciones investigadas. Para todas las operaciones de temperatura máxima alta, la MWD se amplía considerablemente cuando se envían más corrientes de alimentación a base de etileno al lado del reactor. La operación de la invención conduce a un aumento menos fuerte en la ampliación de la MWD cuando se envían más corrientes de alimentación a base de etileno al lado del reactor. Por lo tanto, se puede concluir que el efecto de mejora del estrechamiento de la MWD se vuelve más pronunciado cuando se envían más corrientes de alimentación a base de etileno al lado del reactor.

La influencia de la temperatura de inyección de gas frío (CI, por sus siglas en inglés) en las propiedades del polímero se ha estudiado en el IP6.4 (temperatura de CI de 80 °C). En comparación con el caso de IP6.1 (temperatura CI de 40 °C), IP6.4 proporciona un reinicio más alto de la segunda zona de reacción y mayores temperaturas máximas en las dos últimas zonas de reacción, lo que resulta en un nivel de $LCB_{f40\%}$ más bajo, pero mayor nivel de LCB en polímero final y una MWD más amplia. El IP4.2 muestra un ejemplo con una distribución de todo el etileno nuevo proveniente del compresor primario a las corrientes laterales del reactor. Esta distribución reduce la MWD normalizada de 110 % a 91 %. Finalmente, la combinación de la distribución anterior del etileno nuevo a las corrientes laterales del reactor con la distribución de todo el CTA de reposición a las corrientes frontales del reactor reduce aún más la MWD normalizada del 91 % al 80 %. Se encontraron tendencias similares para las configuraciones 25/25/50/0 y 60/20/20/0.

Se observan beneficios similares de la disminución inventiva de la primera temperatura pico y distribuciones favorables de etileno nuevo y/o CTA para la MWD normalizada, cuando se fabrican polímeros a diferentes MI o con CTA de diferente actividad (ver IP7.1 y 7.2 para 10MI, e IP5.1 e IP5.2 para CTA con Cs de 0.01). Los perfiles de temperatura de los ejemplos comparativos e inventivos se muestran en la Figura 6 y la Figura 7.

Capacidad del producto

El impacto de la relación de separación a base de etileno y las condiciones del proceso en las propiedades del producto (MWD normalizada) se muestran en la Figura 8. Sorprendentemente, se ha descubierto que la polimerización de la invención, mediante el uso de un primer pico de temperatura más bajo, en combinación con una distribución de flujo de alimentación a base de etileno sobre dos corrientes de alimentación mejora la capacidad de producir polímeros de MWD estrecha a un nivel de conversión dado. Este efecto se demuestra en la Figura 8 mediante los puntos de datos de etiqueta de diamante y círculo abierto. Este hallazgo inventivo puede mejorarse aún más mediante la aplicación de una distribución favorable de etileno nuevo y/o CTA nuevo para reducir aún más la MWD del producto polimérico, mientras se mantiene un alto nivel de conversión. Sorprendentemente, la configuración de la invención con el pico frontal y las temperaturas de reiniciación más bajas muestra valores de MWD normalizadas más altos que la configuración 40/40/20/0 y 60/20/20 que tienen temperaturas de reinicio más altas cuando se opera en condiciones similares (presión, distribución y tipo de CTA, primer pico de temperatura y nivel de conversión).

Compendio

Se ha descubierto que la reducción de las primeras temperaturas máximas conduce a la capacidad de producir productos de MWD estrecha, incluso para la configuración en la que la alimentación de etileno se distribuye en tres corrientes de alimentación de etileno. La combinación de la reducción de las primeras temperaturas máximas con distribuciones favorables de etileno nuevo y/o CTA nuevo conduce a un nivel de conversión constante, a una MWD más estrecha que para la distribución de alimentación de etileno 100/0/0/0 como se usa en CP1.

Se ha descubierto para un proceso tubular que la MWD del polímero formado puede verse influida por la formación de ramificaciones de cadena larga durante la formación del polímero a lo largo de las zonas de reacción tubulares. Los polímeros de MWD más estrecha, o los polímeros con MWD similar a niveles de conversión más altos, se pueden lograr al disminuir la relación LCB ($R_{LCBf40\%/LCBf60\%}$) del "primer 40 % en peso de polímero total formado" al "último 60 % en peso de polímero total formado", por ejemplo, esta relación ≤ 0.29 .

Además, se encontró que el descubrimiento anterior se puede combinar con otros parámetros de productos y procesos que influyen en la MWD de los polímeros a base de etileno, descritos en la presente memoria, como, por ejemplo, el nivel de LCB en el polímero final (que es el resultado de la temperatura aplicada, la presión y las condiciones de concentración del polímero), la distribución de las corrientes de alimentación a base de etileno sobre las zonas del reactor, la distribución de etileno de reposición sobre las corrientes de alimentación a base de etileno, la distribución del sistema de CTA de reposición sobre el reactor y/o corrientes a base de etileno, el tipo y la actividad de los sistemas de CTA aplicados, y el índice de fusión del polímero final.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar un polímero a base de etileno, en presencia de al menos un radical libre, dicho proceso comprende al menos lo siguiente:
- 5 polimerizar una mezcla que comprende etileno en una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción, y que comprende al menos tres corrientes de alimentación de etileno; y
- en donde la relación de ($R_{LCBf40\%}$), en porcentaje, del contenido de ramificación de cadena larga (LCB) del "primer 40 % en peso del polímero total formado" al "contenido total de LCB en el polímero final" es $\leq 29\%$;
- 10 en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la primera zona de reacción, es de 20 % en moles a 70 % en moles, en base a los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la polimerización; y
- en donde un polímero a base de etileno es un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la configuración del reactor contiene solo tres corrientes de alimentación de etileno.
3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la relación de LCB ($R_{LCBf60\%/LCBf40\%}$) del "último 60 % en peso de polímero total formado" al "primer 40 % en peso de polímero total formado" es mayor o igual que 5.0.
- 20 4. El proceso de cualquier otra reivindicación precedente, en donde la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la primera zona de reacción es de 20 a 60 % en moles, en base a los moles totales de monómeros y CTA(s) alimentados a la polimerización.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la conversión de etileno es mayor o igual que 28 %.
- 25 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1) y a dos o más zonas de reacción posteriores, zona n, y zona n+1 o zona n+2, donde $n > 1$, y en donde el etileno comprende etileno nuevo y etileno reciclado, y en donde se cumplen al menos dos de las siguientes relaciones:
- a) para la zona de reacción n, la relación, R_n , de "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a la "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la zona de reacción (RZn)" es ($R_n = RZ1/RZn$) de 0 a 1;
- 30 b) para la zona de reacción n+1, la relación, R_{n+1} , de "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a la "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la zona de reacción (RZn+1)" es ($R_{n+1} = RZ1/RZn+1$) de 0 a 1;
- c) para la zona de reacción n+2, la relación, R_{n+2} , de "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" a la "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la zona de reacción (RZn+2)" es ($R_{n+2} = RZ1/RZn+2$) de 0 a 1; y
- 35 en donde la "cantidad total de etileno alimentado al proceso de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno nuevo y al menos una corriente de etileno reciclado.
- 40 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la primera corriente de alimentación de etileno comprende del 20 al 100 % en moles del total de CTA nuevo añadido a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es mayor o igual que la actividad del sistema de CTA en cada alimentación de etileno posterior.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (12) de 0.10 a 20.0 g/10 min.
- 45 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla comprende además al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un alcohol, un acetato, un éster, una alfa-olefina o una combinación de los mismos.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero a base de etileno es un LDPE.

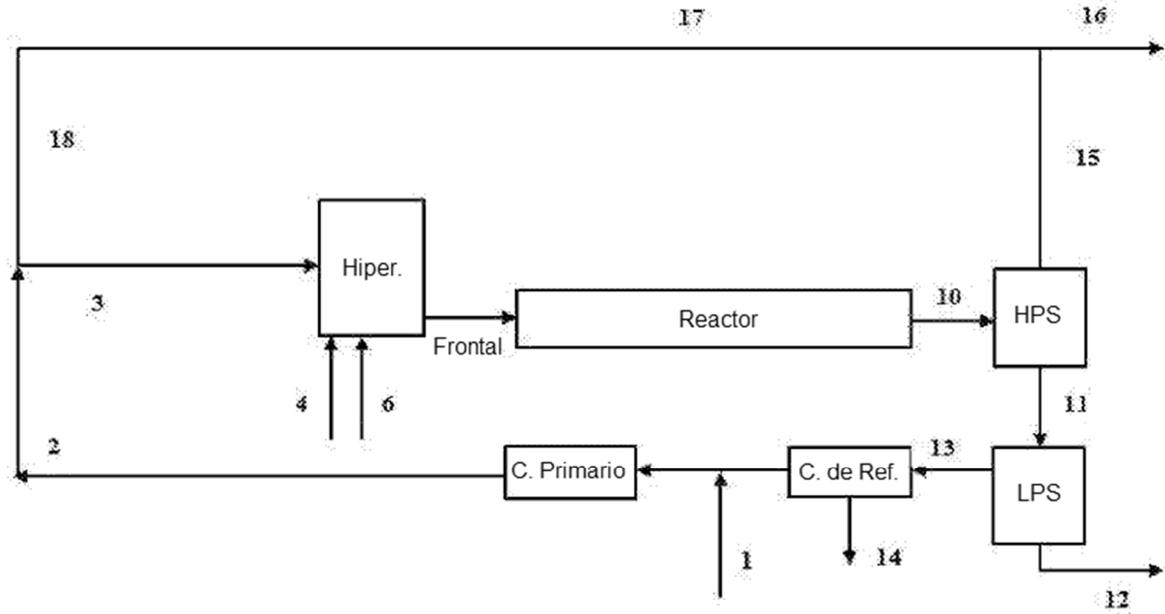


FIGURA 1

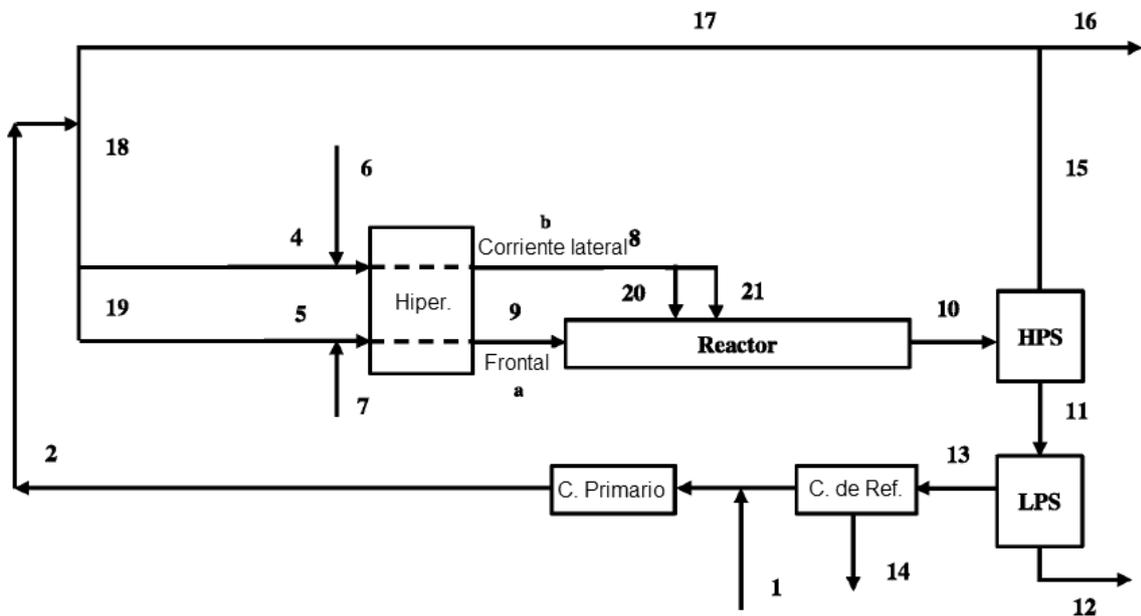


FIGURA 2

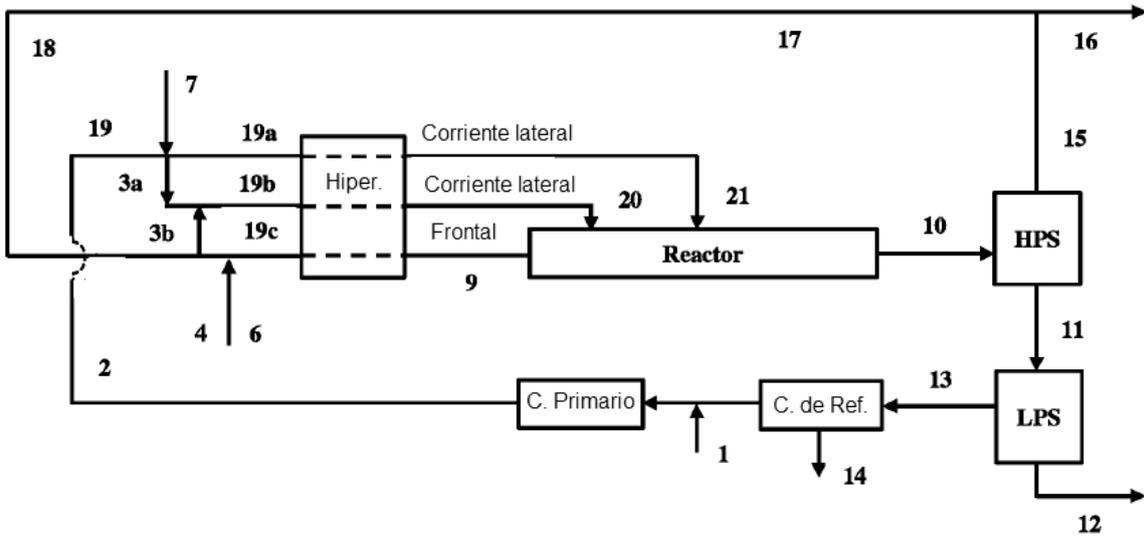


FIGURA 3

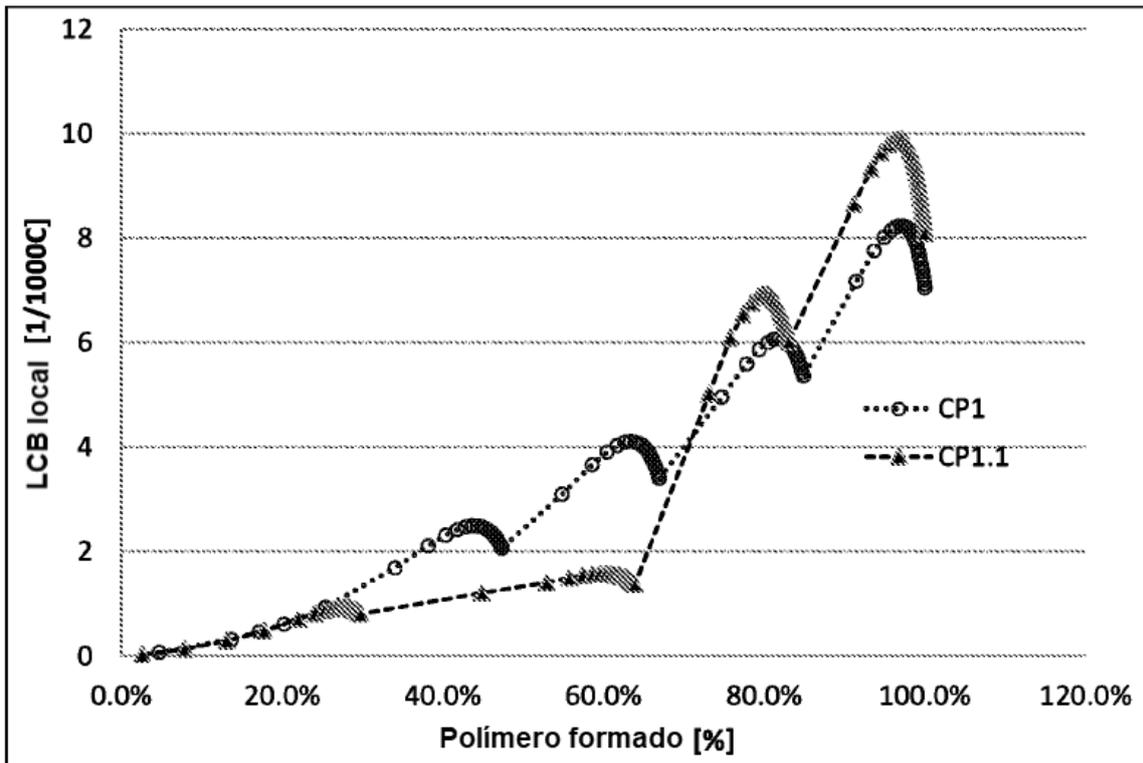


FIGURA 4

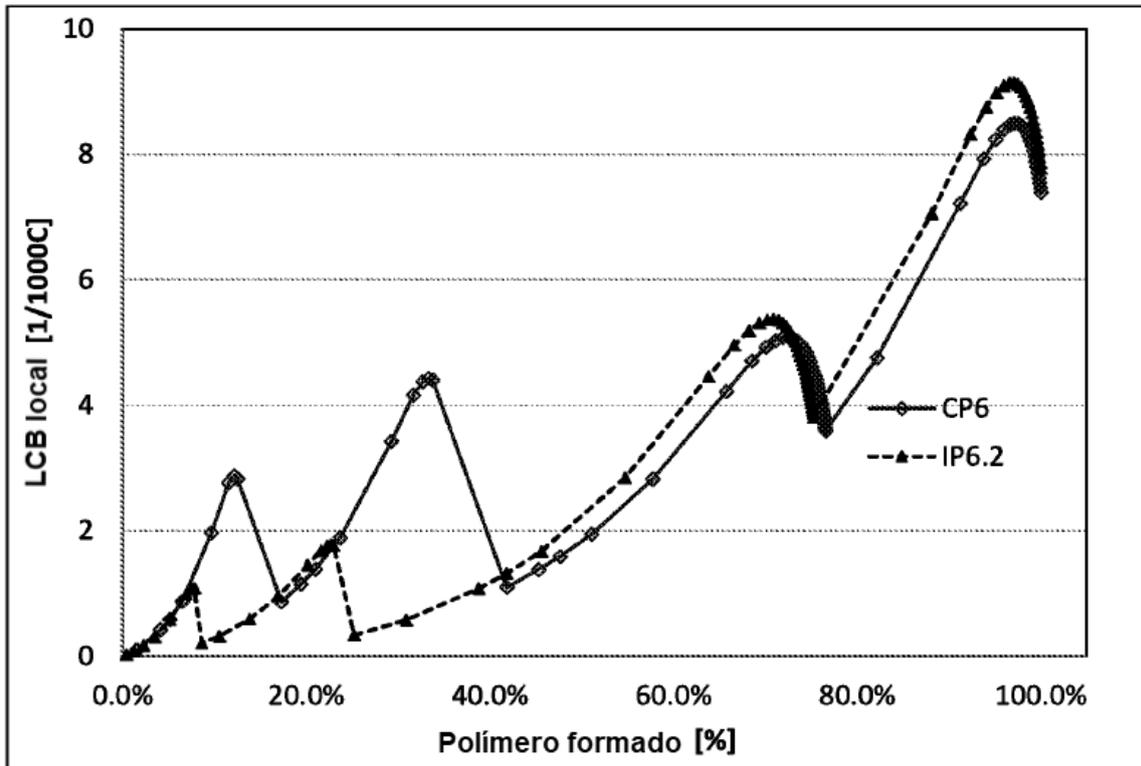


FIGURA 5

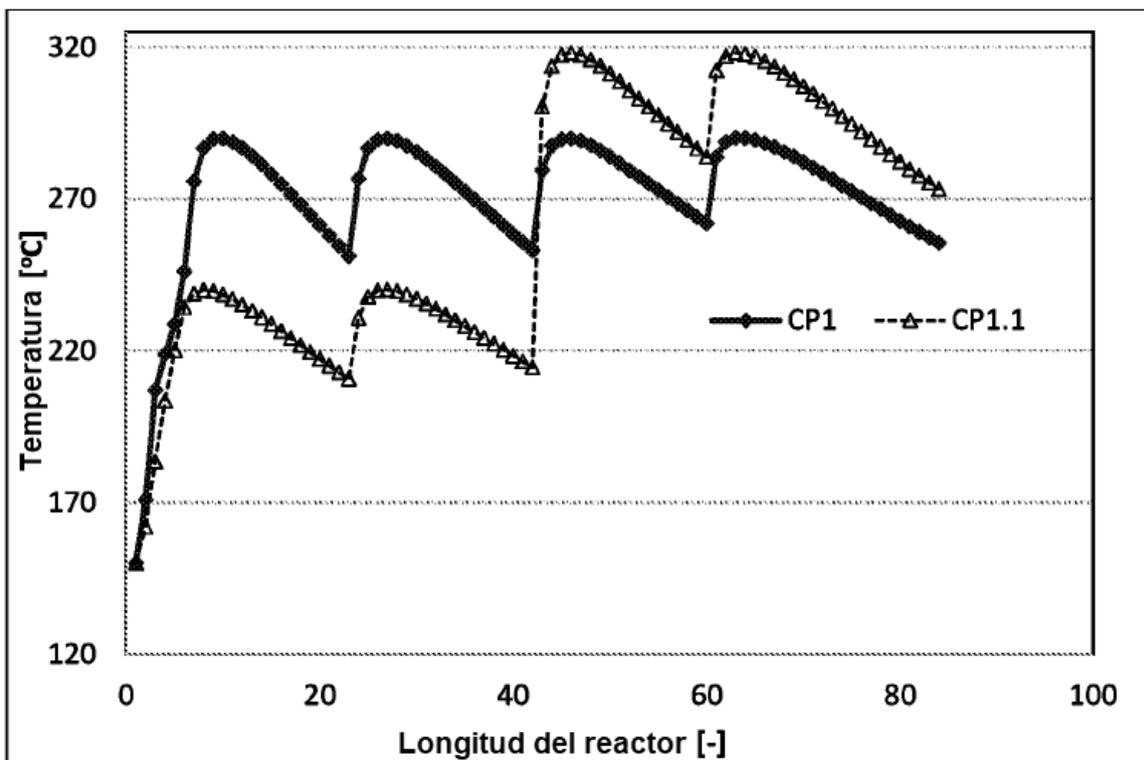


FIGURA 6

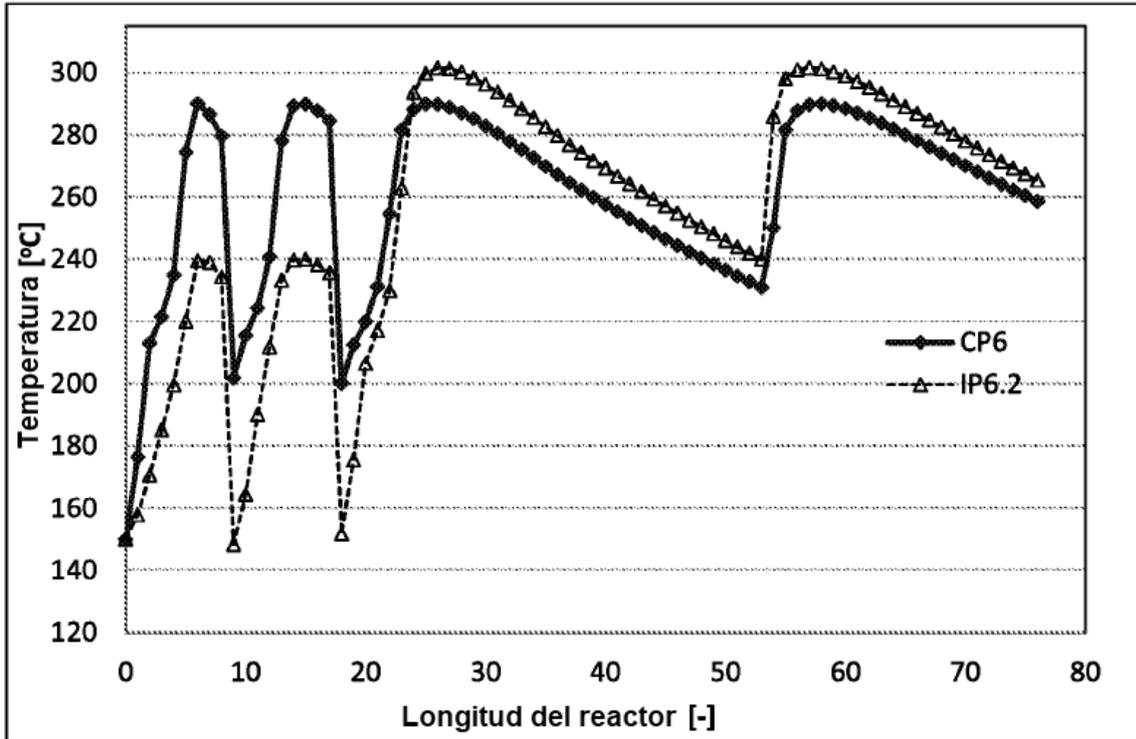


FIGURA 7

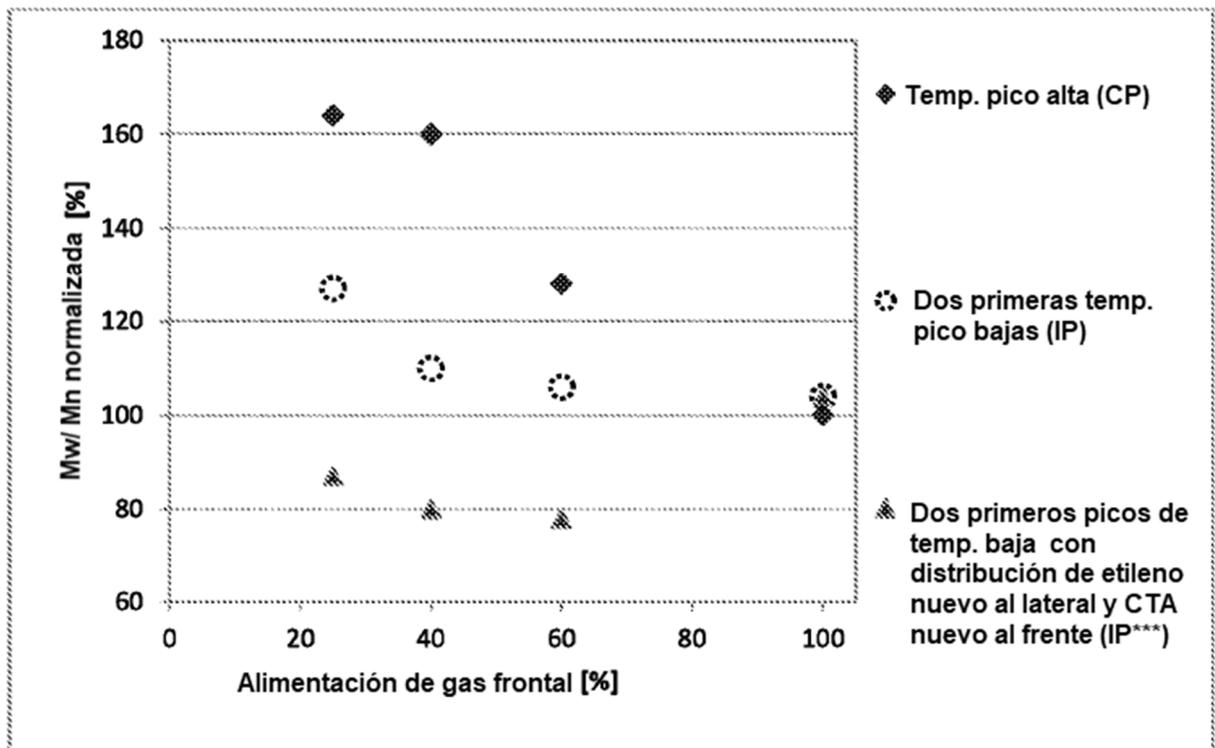


FIGURA 8