

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 183**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 2/01** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015 PCT/US2015/066860**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2016 WO16109266**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015 E 15828433 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3240810**

54 Título: **Proceso para controlar la producción y calidad del polímero a base de etileno formado mediante polimerización por radicales libres a alta presión**

30 Prioridad:

**30.12.2014 US 201462097826 P**

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

**07.07.2020**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US y  
DOW BRASIL SUDESTE INDUSTRIAL LTDA.  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**HOSMAN, CORNELIS J.F.;  
BERBEE, OTTO J.;  
GONCALVES, SERGIO E. y  
DANG, NHI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 772 183 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso para controlar la producción y calidad del polímero a base de etileno formado mediante polimerización por radicales libres a alta presión

**Antecedentes**

5 La demanda de los clientes de LPDE (polietileno de baja densidad) se ha incrementado rápidamente con el tiempo, lo que ha resultado en una mejora continua del diseño de plantas de LDPE. La capacidad del tren de la primera generación de trenes de LDPE de alta presión oscilaba de 3 a 10 KTA, lo cual se incrementó a de 60 a 80 KTA durante la década de 1970 (G. Luft, Chem.-Ing.-Tech., Hochdruck-Polyaethylen, vol. 51 (1979), No. 10, páginas 960-969). La capacidad del tren se incrementó aún más a 200 KTA en la década de 1990 y hoy en día se diseñan y operan trenes de LDPE con capacidades superiores a 350 KTA. Mientras que, en el pasado, una planta de LDPE consistía en múltiples trenes del reactor de LDPE, por ejemplo, cuatro trenes de 50 KTA cada uno. Hoy en día, una planta de LDPE puede consistir en un único tren de 400 KTA. Se prevén trenes más grandes de 600 KTA o más. Una planta de LDPE con múltiples trenes se puede adaptar más fácilmente a los cambios en el etileno, el suministro de energía y la demanda de los clientes, mientras que la producción diaria de polímero se verá menos afectada por problemas de fiabilidad a nivel del tren. El funcionamiento de un gran tren único da como resultado menores costos de inversión y operativos; sin embargo, grandes cambios en la producción diaria de polímero debido a problemas de fiabilidad significan mayores demandas sobre la fiabilidad del etileno y el suministro de energía.

20 Es sabido que el polietileno de baja densidad (LDPE) convencional se produce con tecnología de alta presión (por ejemplo, 160 MPa a 400 MPa), ya sea en reactores autoclave y/o tubulares. Los sistemas de iniciadores, conocidos como agentes de radicales libres, se inyectan típicamente en múltiples puntos a lo largo del reactor, por lo que se crean así múltiples zonas de reacción en sistemas de reactores autoclave y/o tubulares. La polimerización generalmente tiene lugar mediante la alimentación del sistema iniciador de radicales libres a temperaturas en el intervalo de 130 °C a 360 °C.

25 Se espera que, durante el funcionamiento normal, el tren funcione en un conjunto preferido de condiciones del proceso, con el fin de maximizar la tasa de producción. Sin embargo, en algunas situaciones, es necesario reducir (o detener) la producción del tren debido a problemas internos o externos. Los problemas internos del tren podrían incluir (temporalmente) fallas en los sistemas de extrusión, granulación, compresión o transporte de gránulos, mientras que los problemas externos podrían incluir un suministro reducido de etileno por problemas en los sistemas de producción, almacenamiento o transporte de etileno. Otra razón para reducir la producción del tren podría ser una falta temporal y/o estacional de demanda de producto de LDPE. La falta de demanda podría obligar a que una planta reduzca la producción de vez en cuando y a que produzca y almacene producto antes de una interrupción prolongada del tren para asegurar el suministro de producto. Esto requeriría una inversión en la capacidad de almacenamiento para una reserva de productos de gran magnitud.

35 No es deseable cerrar un tren de alta presión, ya que provoca una pérdida de producción considerable durante una interrupción y puesta en marcha. Además, se necesita un esfuerzo adicional para poner en marcha una planta, se produce más producto de calidad inferior y aumenta el riesgo de tener inestabilidades en el proceso, como suciedad en el reactor o incluso reacciones de fuga (descomposición del etileno).

40 La publicación No. WO 2010/081685 describe un método para reducir la producción de un reactor tubular de alta presión para la homopolimerización o copolimerización de etileno, en presencia de sistemas de iniciadores de polimerización por radicales libres, con al menos dos puntos de inyección de iniciadores, donde la alimentación del sistema iniciador de polimerización por radicales libres al primer punto de inyección se desconecta, o se reduce, a un nivel tal que la temperatura de la mezcla de reacción en la primera zona de reacción no aumente más de 20 °C. Sin embargo, un gran inconveniente de la metodología propuesta es que las propiedades del polímero, por ejemplo, la ramificación de cadena larga, la ramificación de cadena corta, la distribución del peso molecular, así como la densidad, no están controladas y variarán ampliamente, lo que resulta en la producción de un producto de calidad inferior. Un producto de calidad inferior tiene al menos una característica significativa en sus propiedades fuera de la especificación del producto.

50 Sigue existiendo la necesidad de un nuevo proceso de polimerización que se pueda utilizar para reducir la producción de polímero, con una calidad constante del producto, cuando existe la necesidad de reducir la producción de un tren de LDPE debido a una disminución en la demanda de producto, a un suministro reducido de un material de alimentación, o a alguna otra restricción. También existe una necesidad importante de un nuevo proceso que pueda producir polímeros a base de etileno a alta presión que hayan mantenido las propiedades del polímero durante el período en que se reduce la producción. La siguiente invención, que está definida por las reivindicaciones adjuntas 1 a 12, cubre estas necesidades.

**55 Compendio de la invención**

La invención proporciona un proceso para preparar un polímero a base de etileno, dicho proceso comprende polimerizar etileno en presencia de al menos un sistema iniciador seleccionado entre los siguientes: a) sistema iniciador de clase 1, b) sistema iniciador de clase 2, c) sistema iniciador de clase 3, o d) una combinación de estos; a

una presión de entrada ( $P_2$ ) mayor que o igual a 1000 bar (100 MPa); y en un sistema de reactor que comprende al menos un hipercompresor y una configuración de reactor que comprende al menos un reactor, que comprende al menos una zona de reacción; y

5 en donde la producción de polímero del proceso se reduce mediante la disminución de la presión de entrada ( $P_2$ ) del reactor en al menos 200 bar en comparación con un proceso de polimerización similar, en el mismo sistema de reactor, excepto que el proceso de polimerización similar funciona a una presión de entrada más alta ( $P_1$ ), con un rendimiento diferente del hipercompresor y a una temperatura máxima diferente para al menos una zona de reacción, y opcionalmente, con una cantidad diferente del sistema de agentes de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés) que se alimenta a la configuración de reactor; y

10 en donde, para el proceso, la "Relación del consumo total del reactor de la clase de sistema(s) de iniciadores de temperatura más alta (Y)" cumple con la siguiente Ecuación D:

$$0.95 * x^{10 MPa} < Y < 1.04 * z^{10 MPa} \quad (\text{Ec. D})$$

en donde x es mayor que o igual a 0.97 y menor que o igual a 1.00; y en donde z es menor que o igual a 1.03 y mayor que o igual a 1.00; y en donde la presión de entrada ( $P_1$ ) del reactor es mayor que o igual a 1200 bar (120 MPa).

15 La invención también proporciona un proceso para preparar un polímero a base de etileno, dicho proceso comprende polimerizar etileno en presencia de al menos un sistema iniciador seleccionado entre los siguientes: a) un sistema iniciador de clase 1, b) un sistema iniciador de clase 2, c) un sistema iniciador de clase 3, o d) una combinación de estos; a una presión de entrada ( $P_2$ ) del reactor mayor que o igual a 1000 bar (100 MPa); y en un sistema de reactor que comprende una configuración de reactor que comprende al menos un reactor, que comprende al menos una zona de reacción; y

20 en donde la producción de polímero del proceso se reduce mediante la disminución de la presión de entrada ( $P_2$ ) del reactor en al menos 200 bar en comparación con una polimerización similar, en la misma configuración de reactor, excepto que el proceso de polimerización similar funciona a una presión de entrada más alta ( $P_1$ ) del reactor y a una temperatura máxima diferente para al menos una zona de reacción, y opcionalmente, con una cantidad diferente del sistema de CTA que se alimenta a la configuración de reactor; y

25 en donde, para el proceso, la "Relación del consumo total del reactor de la clase de sistema(s) de iniciadores de temperatura más alta (Y)" cumple con la siguiente Ecuación D:

$$0.95 * x^{10 MPa} < Y < 1.04 * z^{10 MPa} \quad (\text{Ec. D})$$

30 en donde x es mayor que o igual a 0.97 y menor que o igual a 1.00; y en donde z es menor que o igual a 1.03 y mayor que o igual a 1.00; y en donde la presión de entrada ( $P_1$ ) del reactor es mayor que o igual a 1200 bar (120 MPa).

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa un esquema de polimerización que contiene un reactor tubular.

La Figura 2 representa los perfiles de "temperatura del reactor con respecto a la longitud del reactor" para tres polimerizaciones comparativas, CP1, CP3 y CP4.

35 La Figura 3 representa los perfiles de "temperatura del reactor con respecto a la longitud del reactor" para una polimerización comparativa, CP1, y una polimerización de la invención, IP5.

La Figura 4 muestra los niveles de ramificación de cadena larga (LCBf, por sus siglas en inglés) para polímeros preparados a partir de dos polimerizaciones comparativas (CP1, CP4) y una polimerización de la invención (IP5).

### Descripción detallada

40 Se ha descubierto que los procesos de la invención, descritos en la presente memoria, pueden usarse para controlar la producción y la calidad de los polímeros a base de etileno formados por una polimerización por radicales libres a alta presión. Estos procesos son particularmente necesarios cuando existe la necesidad de reducir la producción de polímero debido a una disminución en la demanda de producto, a un suministro reducido de uno o más materiales de alimentación, o a alguna otra restricción. Como se mencionó anteriormente, la invención proporciona un proceso para

45 preparar un polímero a base de etileno, dicho proceso comprende polimerizar etileno en presencia de al menos un sistema iniciador seleccionado entre los siguientes: a) sistema iniciador de clase 1, b) sistema iniciador de clase 2, c) sistema iniciador de clase 3, o d) una combinación de estos; a una presión de entrada ( $P_2$ ) mayor que o igual a 1000 bar (100 MPa); y en un sistema de reactor que comprende al menos un hipercompresor y una configuración de reactor que comprende al menos un reactor, que comprende al menos una zona de reacción; y

50 en donde la presión de entrada ( $P_2$ ) se reduce en al menos 200 bar en comparación con una polimerización similar,

en el mismo sistema de reactor, excepto que funciona a una presión de entrada más alta ( $P_1$ ), con un rendimiento diferente del hipercompresor y a una temperatura máxima diferente para al menos una zona de reacción, y opcionalmente, con una cantidad diferente del sistema de CTA que se alimenta a la configuración de reactor; y

5 en donde, para el proceso, la "Relación del consumo total del reactor de la clase de sistema(s) de iniciadores de temperatura más alta (Y)" cumple con la siguiente Ecuación D:

$$0.95 * x \frac{(P_1-P_2)}{10 \text{ MPa}} < Y < 1.04 * z \frac{(P_1-P_2)}{10 \text{ MPa}} \quad (\text{Ec. D})$$

en donde x es mayor que o igual a 0.97; y en donde z es menor que o igual a 1.03.

10 La invención también proporciona un proceso para preparar un polímero a base de etileno, dicho proceso comprende polimerizar etileno en presencia de al menos un sistema iniciador seleccionado entre los siguientes: a) un sistema iniciador de clase 1, b) un sistema iniciador de clase 2, c) un sistema iniciador de clase 3, o d) una combinación de estos; a una presión de entrada ( $P_2$ ) mayor que o igual a 1000 bar (100 MPa); y en un sistema de reactor que comprende una configuración de reactor que comprende al menos un reactor, que comprende al menos una zona de reacción; y

15 en donde la presión de entrada ( $P_2$ ) se reduce en al menos 200 bar en comparación con una polimerización similar, en la misma configuración de reactor, excepto que funciona a una presión de entrada más alta ( $P_1$ ) del reactor y a una temperatura máxima diferente para al menos una zona de reacción, y opcionalmente, con una cantidad diferente del sistema de CTA que se alimenta a la configuración de reactor; y

en donde, para el proceso, la "Relación del consumo total del reactor de la clase de sistema(s) de iniciadores de temperatura más alta (Y)" cumple con la siguiente Ecuación D:

20

$$0.95 * x \frac{(P_1-P_2)}{10 \text{ MPa}} < Y < 1.04 * z \frac{(P_1-P_2)}{10 \text{ MPa}} \quad (\text{Ec. D})$$

en donde x es mayor que o igual a 0.97; y en donde z es menor que o igual a 1.03.

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

Las siguientes realizaciones se aplican a cada proceso de la invención descrito anteriormente.

25 En una realización,  $P_1 > P_2$ .

En una realización, la "Relación de peróxido de alta temperatura por zona de reacción ( $Q_i$ )" cumple con la siguiente Ecuación B:

$$0.90 * a \frac{(P_1-P_2)}{10 \text{ MPa}} < Q_i < 1.1 * b \frac{(P_1-P_2)}{10 \text{ MPa}} \quad (\text{Ec. B})$$

En donde a es mayor que o igual a 0.96 y b es menor que o igual a 1.04.

30 En una realización, la configuración de reactor comprende al menos un reactor tubular, al menos un reactor autoclave o un reactor tubular seguido de un reactor autoclave.

En una realización, el polímero a base de etileno es un polietileno de baja densidad (LDPE).

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 un copolímero a base de etileno.

35 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0.1 a 100 g/10 min. En una realización adicional, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 0.15 a 80 g/10 min, adicionalmente de 0.2 a 60 g/10 min.

Un polímero a base de etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

40 Una composición de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

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

Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la

presente memoria.

#### Proceso

5 Para producir un polímero a base de etileno altamente ramificado se usa típicamente un proceso de polimerización iniciado por radicales libres a alta presión. Se conocen dos tipos diferentes de reactores de polimerización iniciada por radicales libres a alta presión. En el primer tipo, se usa un recipiente de autoclave agitado que tiene una o más zonas de reacción. De forma adecuada, pero no taxativa, el reactor autoclave puede tener dimensiones con un diámetro interno que varía de 0.1 a 1 m y una relación L/D que varía de 1 a 20. El reactor autoclave normalmente tiene varios puntos de inyección para alimentaciones de iniciador y/o monómero. En el segundo tipo, se usa como reactor un tubo con camisa que tiene una o más zonas de reacción. De forma adecuada, pero no taxativa, las longitudes del reactor pueden ser de 100 a 4000 metros (m), o de 500 a 3500 m. El nivel de presión en un reactor de alta presión está controlado por una válvula de control (válvula de descenso) en la salida del reactor. Es típico que un reactor tubular use un pulso o golpe de presión periódico para eliminar o reducir la capa de pared mediante un aumento temporal en la velocidad del proceso.

15 El comienzo de una zona de reacción, para cualquier tipo de reactor, se define típicamente por la inyección lateral del iniciador de la reacción, etileno, CTA (o telómero), o comonómero(s), y cualquier combinación de estos. Se puede llevar a cabo un proceso de alta presión en reactores autoclave o tubulares que tienen una o más zonas de reacción, o en una combinación de reactores autoclave y tubulares, cada uno de los cuales comprende una o más zonas de reacción.

20 Un proceso de polimerización a alta presión hace uso de diversos dispositivos de compresión para presurizar y alimentar las corrientes de reciclado a base de etileno y de alimentación a base de etileno, que incluyen los siguientes: un compresor de refuerzo (C. de ref.), un compresor primario (C. prim.) y un hipercompresor (hiper) o compresor secundario.

25 La relación desde la presión de descarga a la presión de succión determina la cantidad de etapas de compresor utilizadas. La temperatura de descarga de gas es uno de los factores limitativos que determinan la relación de presión de la etapa. Además, las temperaturas de descarga máximas permitidas son en función de las temperaturas de funcionamiento aceptables del material de sellado utilizado, incluidos los anillos de pistón, los anillos de varilla, las juntas tóricas y las juntas de estanqueidad. Por otra parte, una temperatura de succión alta disminuirá los caballos de fuerza de la compresión (Compressor Handbook, Hanlon 2001) y la temperatura de succión más alta disminuirá la densidad del etileno, lo que dará como resultado un rendimiento del etileno más bajo (cálculos de ASPEN y PC SAFT).  
30 La combinación de una presión de succión más baja y una temperatura de succión más alta será muy efectiva para reducir el rendimiento del etileno, al tiempo que se mantendrá la relación de compresión y no se excederá la carga del motor y las restricciones de carga mecánica.

35 En una realización, el sistema de reactor comprende un hipercompresor. En una realización, la tasa de rendimiento del hipercompresor es mayor que o igual a 30 toneladas métricas por hora, adicionalmente mayor que o igual a 50 toneladas métricas por hora, adicionalmente mayor que o igual a 70 toneladas métricas por hora, adicionalmente mayor que o igual a 100 toneladas métricas por hora  $\geq 100$ . En una realización, la tasa de rendimiento del hipercompresor es de 30 a 400 toneladas métricas por hora. En una realización, la capacidad del hipercompresor es de 40 000 kg/h a 400 000 kg/h. En una realización, la presión de descarga máxima del hipercompresor es de 150 MPa a 450 MPa.

40 En una realización, el sistema del reactor comprende un compresor primario. En una realización, la tasa de rendimiento del compresor primario es de 10 a 150 toneladas métricas por hora.

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

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

En una realización, el proceso de la invención tiene lugar en una configuración de reactor que comprende un reactor tubular.

50 En una realización, el proceso de la invención tiene lugar en una configuración de reactor que comprende un reactor tubular y un reactor autoclave. En una realización adicional, el reactor tubular se encuentra en una ubicación posterior con respecto al reactor autoclave.

En una realización, la presión de entrada ( $P_2$ ) es mayor que o igual a 1100 bar (110 MPa). En otra realización, la presión de entrada ( $P_2$ ) es mayor que 1100 bar (110 MPa).

55 En una realización, la presión de entrada ( $P_2$ ) es mayor que o igual a 1200 bar (120 MPa). En otra realización, la presión de entrada ( $P_2$ ) es mayor que 1200 bar (120 MPa), adicionalmente mayor que 1250 bar (125 MPa),

adicionalmente mayor que 1300 bar (130 MPa).

En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 10 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

5 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 20 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 30 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 40 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

10 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 50 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 60 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

15 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 70 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 80 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 90 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

20 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 100 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

En una realización, la presión de entrada del reactor ( $P_2$ ) se reduce en al menos 100 bar.

En una realización, la presión de entrada del reactor ( $P_2$ ) se reduce en al menos 150 bar. En una realización, la presión de entrada del reactor ( $P_2$ ) se reduce en al menos 200 bar.

25 En una realización, la presión de entrada del reactor ( $P_2$ ) se reduce en al menos 250 bar.

En una realización, la presión de entrada del reactor ( $P_2$ ) se reduce en al menos 300 bar.

En una realización, la presión de entrada del reactor ( $P_2$ ) se reduce al menos 350 bar.

En una realización, la presión de entrada del reactor ( $P_2$ ) se reduce en al menos 400 bar.

En una realización, la presión de entrada del reactor ( $P_2$ ) se reduce al menos 500 bar.

30 En una realización, el proceso de la invención comprende además una etapa de despresurización, o el denominado golpe, que se repite al menos dos veces, y en donde la etapa de despresurización comprende agrandar la abertura de una válvula de control de presión y luego reducir la abertura a la posición utilizada durante las condiciones de polimerización originales, y en donde la válvula de control de presión está ubicada en el extremo de un reactor de la configuración de reactor. Típicamente, la etapa de despresurización, realizada mediante el uso de la válvula de control de presión ocurre en el lapso de 0.5 a 2 segundos. El golpe se aplica para mejorar la transferencia de calor en el reactor y para eliminar la acumulación de polímero o la acumulación de suciedad en la pared del reactor.

35 En una realización, la etapa de despresurización se realiza al menos una vez, en un intervalo de tiempo de 10 segundos a 10 minutos de polimerización; de este modo, dentro de cada intervalo de tiempo (10 segundos - 10 minutos) tiene lugar al menos una etapa de despresurización. En una realización adicional, el intervalo de tiempo es preferiblemente menor que 5 minutos, más preferiblemente menor que 3 minutos y lo más preferiblemente menor que 2 minutos. En otra realización, el intervalo de tiempo es preferiblemente mayor que o igual a 10 segundos, más preferiblemente mayor que o igual a 30 segundos y lo más preferiblemente mayor que o igual a 1 minuto.

45 En una realización, la etapa de despresurización se completa en un lapso de 10 segundos, más preferiblemente de 6 segundos, y lo más preferiblemente de 4 segundos.

En una realización, la etapa de despresurización se completa en un lapso de 5 segundos, más preferiblemente de 3 segundos y lo más preferiblemente de 1.5 segundos.

- En una realización, la etapa de despresurización se completa en un lapso de 2 segundos, más preferiblemente de 1 segundo, y lo más preferiblemente de 0.5 segundos.
- 5 En una realización, la etapa de despresurización hace que la presión de entrada del reactor se vea reducida temporalmente en al menos 30 bar, adicionalmente en al menos 50 bar, adicionalmente en al menos 60 bar y adicionalmente en al menos 80 bar.
- En una realización, la etapa de despresurización hace que la presión de entrada del reactor se vea reducida temporalmente en al menos 100 bar, adicionalmente en al menos 120 bar, adicionalmente en al menos 150 bar y adicionalmente en al menos 200 bar.
- En una realización, el proceso de la invención se realiza sin una etapa de despresurización.
- 10 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 100 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada más de 5 °C, en comparación con la temperatura de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- 15 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 30 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada en más de 5 °C, en comparación con la temperatura de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- 20 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 50 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada en más de 5 °C, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- 25 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 70 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada en más de 5 °C, en comparación con la temperatura de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- 30 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 40 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada en más de 10 °C, en comparación con la temperatura de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- 35 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 60 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada en más de 10 °C, en comparación con la temperatura de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 80 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada en más de 10 °C, en comparación con la temperatura de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- 40 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 40 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada en más de 15 °C, en comparación con la temperatura de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- 45 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 60 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada en más de 15 °C, en comparación con la temperatura de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- 50 En una realización, la presión de entrada del hipercompresor se ve reducida en más de 80 bar, en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar, mientras que la temperatura de entrada del hipercompresor se ve incrementada en más de 15 °C, en comparación con la temperatura de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.
- 50 A menudo se usa un CTA para controlar el peso molecular. En una realización, se añade un CTA o más a un proceso de polimerización de la invención. Los CTA típicamente comprenden al menos uno de los siguientes grupos: alcanos, aldehídos, cetonas, alcohol, éter, ésteres, mercaptano o fosfina. En una realización adicional, un CTA comprende al menos un grupo de un alcano, un hidrocarburo insaturado, una cetona, un aldehído, un alcohol o éter. Preferiblemente, un CTA se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, cetonas,

- 5 aldehídos, alcoholes, éteres, ésteres, mercaptanos o fosfinas. Más preferiblemente, un CTA se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos saturados, hidrocarburos insaturados, cetonas, aldehídos, alcoholes y éteres. Los ejemplos de CTA incluyen, pero no se limitan a propileno, isobutano, n-butano, 1-buteno, metiletilcetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR-C, ISOPAR-E e ISOPAR-H (ExxonMobil Chemical Co.), e isopropanol. En una realización, la cantidad de CTA utilizada es de 0.03 a 10 por ciento en peso en función del peso de la mezcla de reacción total.
- 10 En una realización, en la que se agrega CTA a la polimerización (proceso de la invención), la relación de la concentración del CTA en la alimentación de la zona de reacción  $i$ , en donde  $i \geq 2$  y la zona de reacción  $i$  se encuentra en una ubicación posterior con respecto a la zona de reacción 1, respecto a la concentración del CTA en la alimentación de la zona de reacción 1 es mayor que o igual a 1.0, o mayor que 1.5, o mayor que 2.0. En una realización adicional, la concentración del CTA en la alimentación de la zona de reacción 1 es mayor que 1.0, o mayor que 1.5, o mayor que 2.0.
- 15 En una realización, en la que se agrega CTA a la polimerización (proceso de la invención), la relación de la concentración del CTA en la alimentación de la zona de reacción  $i$ , en donde  $i \geq 2$  y la zona de reacción  $i$  se encuentra en una ubicación posterior con respecto a la zona de reacción 1, respecto a la concentración del CTA en la alimentación de la zona de reacción 1 es menor que 1.0, o menor que 0.8, o menor que 0.6, o menor que 0.4.
- 20 En una realización, el proceso incluye un circuito de reciclado de alta presión y baja presión para mejorar la eficiencia del etileno, ya que el etileno solo se convierte o consume parcialmente por pasada a través del reactor. Típicamente, el nivel de conversión por pasada a través del reactor es de 10 % a 40 %, con niveles de conversión para reactores tubulares en el extremo superior de dicho intervalo y niveles de conversión para reactores autoclave en el extremo inferior de dicho intervalo.
- 25 En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor tubular, como se describe en la publicación de patente internacional WO 2013/059042. Esta publicación de patente utiliza un reactor de zonas múltiples y describe ubicaciones alternativas de alimentación de etileno nuevo para controlar la relación de etileno respecto a CTA y, por lo tanto, las propiedades del polímero. Se puede agregar etileno nuevo simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación deseada de etileno respecto a CTA. De manera similar, se puede seleccionar cuidadosamente la incorporación de puntos de adición de CTA nuevo para controlar las propiedades del polímero, como se describe en la publicación de patente internacional WO 2013/078018. Se puede agregar CTA nuevo simultáneamente en múltiples ubicaciones para lograr la relación de CTA respecto a etileno deseada.
- 30 En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor autoclave.
- En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor combinado autoclave y tubular. En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor tubular. En una realización, la polimerización tiene lugar en un sistema de reactor que consiste en múltiples reactores paralelos autoclave, autoclave-tubulares y/o tubulares. En una realización, la polimerización tiene lugar en dos reactores.
- 35 En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con múltiples, o al menos dos, zonas de reacción.
- En una realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción  $i$  ( $i \geq 2$ ) y en donde la zona de reacción  $i$  se encuentra en una ubicación posterior con respecto a la zona de reacción 1. En una realización,  $i$  es de 2 a 5, o de 2 a 6, o de 2 a 7, o de 2 a 8. En una realización,  $i = 2$ .
- 40 En una realización, se alimenta etileno a la primera zona de reacción, en donde el etileno con el que se alimenta la primera zona de reacción es al menos el 10 por ciento del etileno total con el que se alimenta la polimerización. En una realización, el etileno con el que se alimenta la primera zona de reacción es del 10 al 100 por ciento, o del 20 al 80 por ciento, o del 25 al 75 por ciento, o del 30 al 70 por ciento, o del 40 al 60 por ciento del etileno total con el que se alimenta la polimerización.
- 45 En una realización, la cantidad de corrientes de alimentación a base de etileno al sistema de reactor es de 1 a 8, o de 1 a 6, o de 1 a 4, o de 1 a 3, o de 1 a 2, o solo 1.
- En una realización, la cantidad de corrientes de alimentación a base de etileno a un reactor en el sistema de reactor es de 1 a 6, o de 1 a 5, o de 1 a 4, o de 1 a 3, o de 1 a 2, o solo 1.
- 50 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, 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,
- 55 1-deceno y 4 metil-1-penteno y combinaciones de estos. Preferiblemente, los comonómeros de alfa-olefina se seleccionan de propileno, 1-buteno y combinaciones de estos.

5 Los sistemas de iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros a base de etileno de la invención. Un sistema iniciador de radicales libres, como se usa en la presente memoria, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Los ejemplos de sistemas de iniciadores de radicales libres 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 sistemas de iniciadores preferidos son t-butil peroxi pivalato, di-t-butil peróxido, t-butil peroxi acetato y t-butil peroxi-2-hexanoato, o mezclas de estos. Asimismo, 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, en función del peso de los monómeros polimerizables.

10 Los iniciadores de peróxido se pueden caracterizar y clasificar con su respectiva temperatura de semivida en determinados intervalos de tiempo. Por ejemplo, la temperatura de semivida a las 0.1 h indica la temperatura a la cual el 50 % en moles del iniciador se disocia en radicales (en 0.1 h (o 6 minutos)) a presión atmosférica.

15 AkzoNobel muestra temperaturas de semivida a las 0.1, 1.0 y 10 h (a presión atmosférica) para sus iniciadores comerciales de peróxido orgánico en su folleto ("Iniciadores para altos polímeros", junio de 2006). Debido a los tiempos de residencia típicos de menos de cinco minutos en un sistema de reactor de alta presión, y de menos de dos minutos en las zonas del reactor individuales, la "temperatura de semivida a las 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 (a presión atmosférica):

20 Clase 1: sistema iniciador de baja temperatura, con temperatura de semivida a las 0.1 horas de 70 a 120 °C. Por ejemplo, un sistema de peróxido de baja temperatura. Estos peróxidos se usan típicamente para comenzar una polimerización. Algunos ejemplos de iniciadores clase 1 se muestran en la Tabla A a continuación.

Clase 2: sistema iniciador de temperatura media, con temperatura de semivida a las 0.1 horas de 120 a 150 °C. Por ejemplo, un sistema de peróxido de temperatura media. Algunos ejemplos de iniciadores de clase 2 se muestran en la Tabla A a continuación.

25 Clase 3: sistema iniciador de alta temperatura, con temperatura de semivida a las 0.1 horas por encima de 150 °C. Por ejemplo, un sistema de peróxido de alta temperatura. Algunos ejemplos de iniciadores de clase 3 se muestran en la Tabla A a continuación.

Los ejemplos de algunos peróxidos se enumeran en la Tabla A a continuación.

Tabla A

Clase	Sistema iniciador	Nombre químico	Temperatura de semivida [°C]		
			0.1 [h]	1 [h]	10 [h]
Clase 1	TRIGONOX 25 (TBPIV)	Peroxipivalato de terc-butilo	94	75	57
	TRIGONOX 21 (TBPO)	Peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo	113	91	72
Clase 2	TRIGONOX F (TPA)	Peroxiacetato de terc-butilo	139	119	100
	TRIGONOX 201	Peróxido de di-terc-amilo	150	128	108
Clase 3	TRIGONOX 101	2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexano	156	134	115
	TRIGONOX T	Peróxido de terc-butil cumilo	159	136	115
	TRIGONOX B (DTBP)	Peróxido de di-terc-butilo	164	141	121
	TRIGONOX 145-E85		164	141	120

30 Se cree que el oxígeno funciona a través de la formación de hidroperóxidos orgánicos intermedios, que típicamente se descompondrán a temperaturas a partir de 180 °C, por lo tanto, el oxígeno se puede considerar un iniciador de alta temperatura (Clase 3).

35 A menudo se emplean peróxidos orgánicos en mezclas de sistemas de iniciadores de temperaturas más bajas y más altas para dar inicio y/o acelerar el desarrollo de la temperatura de la clase de iniciador de temperatura más baja, mientras que la clase de iniciador de temperatura más alta controla y determina la temperatura de control, la temperatura máxima de la zona para la zona de reacción de autoclave y la temperatura pico máxima para la zona de reactor tubular, respectivamente.

El control de temperatura de una zona de reacción es, por lo tanto, en función de la suma molar de la clase de

iniciadores de temperatura más alta, que se alimentan a cada zona, y pueden verse afectados adicionalmente por la eficiencia, en la cual los peróxidos de temperatura más alta empleados se disociarán y/o generarán radicales de polimerización.

5 La mezcla de iniciadores únicos o múltiples, 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, por ejemplo iniciadores clase 1, clase 2 y/o clase 3.

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 (véanse las *Referencias*).

10 En una realización, se agrega un iniciador a al menos una zona de reacción, y el iniciador tiene una temperatura de semivida, al segundo, mayor que 255 °C, preferiblemente mayor que 260 °C. En una realización adicional, tales iniciadores se usan a una temperatura de polimerización pico de 320 °C a 350 °C. En una realización adicional, el sistema iniciador comprende al menos un grupo de 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- -triperxonano; Clase 3) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano; Clase 3), ambos disponibles a través de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano; Clase 3) disponible a través de United Initiators. Véanse también las publicaciones internacionales No. WO 02/14379 y No. WO 01/68723.

En una realización, el al menos un sistema iniciador comprende un peróxido.

20 En una realización, el al menos un sistema iniciador comprende un iniciador seleccionado entre los siguientes: peroxipivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexano, peróxido de terc-butil cumilo, peróxido de di-terc-butilo, o TRIGONOX 145-E85.

25 En una realización, el al menos un sistema iniciador comprende un iniciador seleccionado entre los siguientes: peroxipivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexano, peróxido de terc-butil cumilo, o peróxido de di-terc-butilo.

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

30 Según la etapa de procesamiento del artículo final y el uso final, se establecen diferentes objetivos de calidad del producto para cada grado de calidad del producto. El índice de fusión, la densidad y la elasticidad de fusión son los parámetros principales para describir y medir la calidad del producto y la uniformidad del producto producido. El índice de fusión refleja el peso molecular promedio y se puede ajustar/controlar a través de la variación del nivel y la contribución de los sistemas de CTA. El nivel de ramificación de cadena corta (SCB, por sus siglas en inglés) es un indicador de la densidad del producto, dicha densidad generalmente se controla para que se ubique dentro de determinados intervalos, por ejemplo  $0.922 \pm 0.002$  g/cc. El nivel de ramificación de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) 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, recubrimiento por extrusión, etc. Para el nivel de LCB, solo se permiten pequeñas variaciones (por ejemplo  $\pm 5$  % con respecto a la referencia) para la producción de los grados de calidad individuales. Los grados de calidad individuales pueden requerir diferentes niveles de LCB objetivo, según el nivel de elasticidad de fusión necesario en la aplicación del producto final. Mayores diferencias con el nivel de LCB objetivo darán como resultado un producto con diferencias significativas en el procesamiento y la apariencia visual (por ejemplo, brillo y opacidad) y, por lo tanto, el producto producido con estas diferencias mayores se clasificará como fuera de especificación o de calidad inferior. Propiedades como los niveles de SCB y LCB se ven considerablemente afectados por la temperatura de polimerización y los niveles de presión aplicados. Además, el nivel de LCB también se ve afectado por el perfil del nivel de polímero en el sistema de reactor.

45 En una realización, se permite que el nivel de LCB simulado para cada grado de calidad del polímero a base de etileno varíe menos de  $\pm 10.0$  % con respecto al nivel objetivo para el grado de calidad del producto. En una realización, se permite que el nivel de LCB simulado para cada grado de calidad del polímero a base de etileno varíe menos de  $\pm 8.0$  % con respecto al nivel objetivo para el grado de calidad del producto. En una realización, se permite que el nivel de LCB simulado para cada grado de calidad del polímero a base de etileno varíe menos de  $\pm 6.5$  % con respecto al nivel objetivo para el grado de calidad del producto. En una realización, se permite que el nivel de LCB simulado para cada grado de calidad del polímero a base de etileno varíe menos de  $\pm 5.0$  % con respecto al nivel objetivo para el grado de calidad del producto. En una realización, se permite que el nivel de LCB simulado para cada grado de calidad del polímero a base de etileno varíe menos de  $\pm 4.0$  % con respecto al nivel objetivo del grado de calidad del producto.

55 En una realización, se permite que el nivel de SCB simulado para cada grado de calidad del polímero a base de etileno varíe menos del 10.0 % con respecto al nivel objetivo para el grado de calidad del producto. En una realización, se permite que el nivel de SCB simulado para cada grado de calidad del polímero a base de etileno varíe menos del 8.0

5 % con respecto al nivel objetivo para el grado de calidad del producto. En una realización, se permite que el nivel de SCB simulado para cada grado de calidad del polímero a base de etileno varíe menos del 6.0 % con respecto al nivel objetivo para el grado de calidad del producto. En una realización, se permite que el nivel de SCB simulado para cada grado de calidad del polímero a base de etileno varíe menos de  $\pm 4.0$  % con respecto al nivel objetivo del grado de calidad del producto.

En una realización, el flujo total de alimentación a base de etileno a la configuración de reactor es de 20 a 400 toneladas por hora, o de 40 a 300 toneladas por hora, o de 50 a 250 toneladas por hora, o de 80 a 240 toneladas por hora, o de 100 a 220 toneladas por hora.

10 En una realización, la velocidad máxima de producción de polímero es de 10 a 125 toneladas por hora, o de 20 a 100 toneladas por hora, o de 40 a 100 toneladas por hora.

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

#### Aditivos

15 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 de deslizamiento, retardantes de fuego, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antibloqueo. La composición del polímero puede, por ejemplo, comprender menos del 10 % del peso combinado de uno o más aditivos, en función del peso del polímero de la invención.

20 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.

25 Una composición de la invención puede comprender además al menos otro polímero, además de un polímero a base de etileno de la invención. Se pueden preparar 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 ejemplos de polímeros para mezclar incluyen polímeros a base de propileno (tanto copolímeros de polipropileno modificador de impacto, como de polipropileno isotáctico, de polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de propileno/etileno), diversos tipos de polímeros a base de etileno, incluidos LDPE por radicales libres a alta presión, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) ramificado heterogéneamente (típicamente a través de la catálisis Ziegler-Natta), PE lineal o sustancialmente lineal homogéneamente ramificado (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.)), acetato de etilvinilo (EVA), copolímeros de alcohol vinílico/etileno, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, acrilonitrilo butadieno estireno (ABS, por sus siglas en inglés), copolímeros en bloque de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de estos (estireno-butadieno-estireno (SBS, por sus siglas en inglés) y estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS, 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

35 45 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, incluidos el recubrimiento por extrusión sobre diversos sustratos (por ejemplo, papel, cartón o un metal); películas de una sola capa y de múltiples capas; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; recubrimientos; fibras; y telas tejidas o no tejidas.

50 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 estirables moldeadas, películas de ensilaje, fundas estirables, selladores y láminas posteriores para 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.

55

## Definiciones

A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son en función del peso, y todos los métodos de prueba son los vigentes a la fecha de presentación de la presente solicitud.

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

10 El término "polímero" se 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 se refiere a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades mínimas de impurezas a la estructura del polímero), y el término "interpolímero", tal como se define a continuación. Pueden incorporarse cantidades mínimas de impurezas al polímero y/o dichas cantidades mínimas pueden encontrarse dentro de este.

15 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 hace referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

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

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

25 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, se refieren a una corriente de alimentación a una zona de reacción, que contiene una cantidad mayoritaria de etileno, en función de 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.

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

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

35 El término "sistema de reactor", como se emplea en esta memoria, se refiere a los dispositivos usados para polimerizar y aislar un polímero. Dichos dispositivos incluyen, pero no se limitan a uno o más reactores, precalentadores de reactor, dispositivos de enfriamiento monómero-reactor, hipercompresores, compresores primarios y/o compresores de refuerzo.

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

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

45 El término "zona de reacción", como se emplea en esta memoria, se refiere a una zona del reactor donde se inicia o reinicia la reacción de polimerización mediante la incorporación de radicales libres o componentes que se disocian en radicales libres y/o los generan. Típicamente, el medio de reacción se calienta y/o se 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 incorporación de etileno nuevo y radicales libres o componentes que se disocian en radicales libres y/o los generan.

50 El término "primera zona de reacción", como se emplea en esta memoria, se refiere a la primera zona del reactor donde se inicia la polimerización mediante la incorporación de radicales y/o componentes que se disocian en radicales y/o los generan. La primera zona de reacción termina en el punto donde se produce una nueva alimentación de radicales y/o componentes que se disocian en radicales y/o los generan y, opcionalmente, de etileno y/o

comonómero(s) nuevo(s), reciclado(s).

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

El hipercompresor (o compresor secundario) es un dispositivo que comprime una corriente de alimentación; por ejemplo, al menos uno de los siguientes: a) los componentes a base de etileno que provienen del reciclado a alta presión (HPR, por sus siglas en inglés), y/o b) los componentes a base de etileno, cada uno proveniente del compresor primario 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 se puede combinar 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", como se emplea en esta memoria, se refiere a la cantidad neta de componentes de alimentación, por ejemplo, componentes de alimentación a base de etileno, comprimidos y alimentados a la configuración de reactor. El rendimiento secundario es en función del volumen de compresión y la densidad de los componentes de alimentación, por ejemplo, los componentes a base de etileno, en el lado de succión. Las condiciones de presión y temperatura en el lado de succión del compresor secundario definirán la densidad de los componentes de alimentación, por ejemplo, los componentes a base de etileno, que han de comprimirse. El rendimiento de un hipercompresor puede variar de 30 a 400 toneladas métricas por hora.

El término "presión de entrada del hipercompresor", como se emplea en esta memoria, se refiere a la presión en el lado de succión del sistema de hipercompresor.

El término "temperatura de entrada del hipercompresor", como se emplea en esta memoria, se refiere a la temperatura en el lado de succión del sistema de hipercompresor.

El término "componentes de alimentación a base de etileno" se emplea en esta memoria para hacer referencia a etileno (nuevo y/o reciclado), y opcionalmente a CTA (nuevo(s) y/o reciclado(s)), disolvente (nuevo y/o reciclado), comonómero(s) (nuevo(s) y/o reciclado(s)) y/u otros componentes (que incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, 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(s) y/o reciclado(s)), disolvente (nuevo y/o reciclado), comonómero(s) (nuevo(s) y/o reciclado(s)) 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(s) y/o reciclado(s)), disolvente (nuevo y/o reciclado), comonómero(s) (nuevo(s) y/o reciclado(s)) 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.

El término "nuevo", cuando se emplea en esta memoria para hacer referencia a un componente de alimentación a base de etileno (es decir, "etileno nuevo", "CTA nuevo(s)"), se 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 que consume la polimerización y/o que se pierde 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 esta memoria para hacer referencia a un reactivo (es decir, "etileno reciclado", "CTA reciclado(s)"), se refiere al reactivo sin reaccionar que se separa del polímero en el o los separadores de alta presión y/o en el o los separadores de baja presión y se devuelve al reactor/comprime en el reactor.

Los términos "alimentación", "flujo de alimentación" o "corriente de alimentación", como se emplean en esta memoria, se 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 "sistema de CTA" incluye un único CTA, o una mezcla de varios CTA, que se añade 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, mediante lo 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.

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) añadido al proceso de polimerización.

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

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

El término "longitud del reactor", como se emplea en esta memoria, se refiere a la longitud del reactor, que incluye la parte precalentada, múltiples zonas de reacción y la polimerización de enfriamiento antes del descenso de presión.

- 5 Las propiedades del producto o la calidad de la resina de un producto (por ejemplo, LDPE) están determinadas por el diseño del reactor, las condiciones de alimentación y las condiciones de funcionamiento del reactor, como las condiciones de presión y de temperatura de entrada en las zonas de reacción individuales.

10 Típicamente, para cada resina de un producto (por ejemplo, LDPE) se desarrolla una receta del producto para producir dicha resina en condiciones del proceso y de producción optimizadas, al tiempo que se cumplen los objetivos en cuanto a intervalos de calidad del producto.

Típicamente, cada resina se produce según los valores de la receta del producto, mientras que el índice de fusión se controla con el flujo de alimentación de CTA y la distribución del peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés) y/o las propiedades reológicas se controlan mediante el ajuste de las condiciones de temperatura de referencia del sistema de reactor.

- 15 El término "especificación del producto", como se emplea en esta memoria, se refiere a los intervalos y al nivel de las propiedades básicas del producto requeridos, tales como, por ejemplo, índice de fusión, densidad, MWD y/o propiedades reológicas. El producto es producto vendible de primera calidad cuando se produce y analiza dentro de los intervalos requeridos de las propiedades básicas del producto especificado.

20 El término "relación de compresión", como se emplea en esta memoria, se refiere a la relación entre las presiones de descarga y de succión de una etapa de compresión y/o de un compresor.

El término "carga del motor", como se emplea en esta memoria, se refiere a la energía que necesita el compresor para comprimir el flujo de alimentación a base de etileno desde las condiciones de succión hasta las de descarga.

25 El término "relación de reducción", como se emplea en esta memoria, se refiere a la relación entre la producción de polímero (reducida) con respecto a la producción de polímero en condiciones de operación normales. La relación de reducción, o reducción de la producción de polímero, como se menciona en la sección experimental, se determina por la relación entre la producción de polímero de cada caso (o polimerización) y la producción de polímero de un caso (o polimerización) "de referencia".

30 El término "condiciones de operación normales", como se emplea en esta memoria, se refiere a las condiciones del proceso para hacer que el producto individual alcance el objetivo en lo que refiere a la producción y a las propiedades del producto.

Los términos "actividad de CTA" o "coeficiente de actividad de transferencia de cadena (valor Cs)", como se emplean en esta memoria, se 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 a continuación.

35 El compresor de refuerzo (C. de ref.) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el reciclado a baja presión proveniente del separador de baja presión (LPS, por sus siglas en inglés), y b) opcionalmente, las fugas de las juntas del compresor recicladas, cada una al nivel de presión requerido en el lado de la entrada del compresor primario. Esta compresión puede tener lugar en una o varias etapas de compresión y se puede combinar con enfriamiento intermedio. Un compresor de refuerzo puede consistir en uno o varios bastidores de compresor y se puede combinar eventualmente con uno o varios bastidores del compresor primario.

40 El compresor primario (C. prim.) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno nuevo entrante, y/o b) el reciclado a baja presión proveniente del compresor de refuerzo, y/o c) las fugas de las juntas del compresor recicladas, cada una al nivel de presión requerido en el lado de entrada del hipercompresor. Esta compresión puede tener lugar en una o varias etapas de compresión y se puede combinar con enfriamiento intermedio. El compresor primario puede consistir en uno o varios bastidores de compresor y se puede combinar eventualmente con uno o varios bastidores del compresor de refuerzo.

45 Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene", y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de que se describan específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sean poliméricos o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de toda enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento que no sean esenciales para el funcionamiento. El término "que consiste en" excluye todo componente, etapa o procedimiento que no se describa o enumere específicamente.

El término "frecuencia de ramificación de cadena larga" (LCBf, por sus siglas en inglés) que se emplea en esta memoria se refiere a la relación, descrita a continuación, vinculada a las etapas de transferencia al polímero, lo cual conduce a

ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de C (o 500 unidades de etileno) convertidas en polietileno. Típicamente, la LCBf es la cantidad promedio de polímero completo. Esta relación se puede determinar mediante RMN o se puede calcular mediante simulaciones. Las cantidades empleadas en esta memoria derivan de simulaciones. La LCBf que se obtiene de simulaciones es la relación de la velocidad  $R_{LCB}$  de la reacción de transferencia al polímero con respecto a la velocidad de propagación  $R_p$ , dicha relación multiplicada por 500.  $R_{LCB} = k_{LCB} \cdot [Rad] \cdot [Pol]$  y  $R_p = k_p \cdot [Rad] \cdot [Etileno]$ . 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 del polímero completo, la relación debe integrarse con los perfiles de temperatura, presión y conversión y formación de polímeros del reactor utilizado. Esto típicamente se realiza en un software de simulación como Predici de CiT o programas similares, que pueden resolver ecuaciones diferenciales.

El término "frecuencia de ramificación de cadena corta" (SCBf, por sus siglas en inglés) que se emplea en esta memoria se refiere a la relación, descrita a continuación, vinculada a la etapa de retromordida (o de formación de SCB), lo cual conduce a ramificaciones de cadena corta por 1000 átomos de C (o 500 unidades de etileno) convertidas en polietileno. Típicamente, la SCBf es la cantidad promedio de polímero completo. Esta relación se puede determinar mediante RMN o se puede calcular mediante simulaciones. Las cantidades empleadas en esta memoria derivan de simulaciones. La SCBf que se obtiene de simulaciones es la relación de la velocidad  $R_{SCB}$  de la reacción de retromordida con respecto a la velocidad de propagación  $R_p$ , dicha relación multiplicada por 500.  $R_{SCB} = k_{SCB} \cdot [Rad]$  y  $R_p = k_p \cdot [Rad] \cdot [Etileno]$ . La relación  $R_{SCB}/R_p$  solo indicaría la frecuencia de formación de SCB por una unidad de etileno convertida. Para obtener la SCBf total del polímero completo, la relación debe integrarse con los perfiles de temperatura, presión y conversión y formación de polímeros del reactor utilizado. Esto típicamente se realiza en un software de simulación como Predici de CiT o programas similares, que pueden resolver ecuaciones diferenciales.

#### Métodos de prueba

*Índice de fusión* - El índice de fusión, o I2, se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190° C/2.16 kg, y se informó en gramos eluidos por 10 minutos. El I10 se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190° C/10 kg, y se informó en gramos eluidos por 10 minutos.

#### Experimental

##### *Descripción del diagrama de flujo*

La figura 1 muestra un esquema de flujo generalizado de un proceso de polimerización a alta presión simulado que contiene un reactor tubular. La corriente (1) es el flujo de alimentación de etileno nuevo 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 reciclado a alta presión (18) y se distribuye a través de la línea (3) en las entradas de succión del hipercompresor. El hipercompresor presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). Aunque no se ilustra, el esquema de flujo podría incluir una distribución y/o combinación parcial de la corriente (2) y la corriente (18) en las entradas del hipercompresor.

La corriente (4) y/o (5) ilustran la alimentación nueva del sistema de CTA. La alimentación nueva de CTA puede, en principio, distribuirse libremente por las corrientes de compresión principales alimentadas y/o distribuidas en la corriente lateral (8) y la corriente frontal (9). Las corrientes (4) y/o (5) de alimentación nueva de CTA se pueden alimentar en la o las entrada(s), etapa(s) intermedia(s), salida(s) del hipercompresor y/o en la o las entrada(s) de las zonas de reacción. El sistema de CTA puede consistir en uno o varios componentes, y puede incluir diferentes composiciones.

La corriente (6) y/o la corriente (7) ilustran una alimentación potencial de comonomero. La alimentación de comonomero puede, en principio, distribuirse libremente por las corrientes de compresión principales alimentadas y/o distribuidas en la corriente lateral (8) y/o la corriente frontal (9). Las corrientes (6) y/o (7) de comonomero se pueden alimentar en la o las entrada(s), etapa(s) intermedia(s), salida(s) del hipercompresor, en corrientes individuales de alimentación de etileno al reactor, y/o directamente en las zonas de reacción. La temperatura de descarga del hipercompresor está típicamente en el intervalo de 60 a 100° C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura de 130 a 180 °C, mientras que el etileno de la alimentación lateral se alimenta al reactor a la temperatura de descarga del hipercompresor o se enfría antes de alimentar al reactor.

En el Reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de uno o varios sistemas iniciadores 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 separador de baja presión (LPS) 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 aún más en (12). El etileno eliminado (13) en el LPS se utiliza para

alimentar el compresor de refuerzo, donde, durante la compresión, los condensados tales como disolvente, aceite lubricante y otros componentes se recogen y eliminan a través de la corriente (14). La salida del compresor de refuerzo se combina con la corriente de etileno de reposición (1) y se comprime aún más mediante el compresor primario.

*Simulaciones de polimerización*

5 *Goto et al.* describen un modelo de simulación de polimerización con esquema de reacción y cinética aplicados, como se menciona a continuación. Otros marcos modelo de reactores y productos están disponibles a través de ASPEN PLUS de Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, EE. UU.; y a través de PREDICI del Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemania. Las respuestas del proceso y del producto previstas por estos marcos modelo 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.

10 Las simulaciones de polimerización se lograron con el modelo de simulación de LDPE de Goto, como se describe 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).*

15 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 polímero, como se describe en las siguientes referencias: *K. Yamamoto, M. Sugimoto; Rate constant for long chain-chain branch formation in free-radical polymerization of ethylene; J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), págs. 1067-1080 (1979).* *Goto et al.* describen las etapas de reacción elementales de la siguiente manera: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) retromordida o formación de SCB, iv) transferencia a polímero o formación de LCB, v) eliminación beta de radicales secundarios que conducen a la formación de vinilo, y vi) eliminación beta de radicales terciarios que conducen a la formación de vinilideno.

20 Consulte la Tabla 1 para ver los datos cinéticos de las reacciones principales, donde  $k_0$  es el factor preexponencial o de frecuencia;  $E_a$  es la energía de activación, que refleja la dependencia de la temperatura; y  $\Delta V$  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  $\Delta V$  para la retromordida, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (según lo analizado por la técnica de RMN de C13) en polietileno de alta presión, en función de las condiciones de presión y temperatura.

Tabla 1: Constantes cinéticas para reacciones principales

Reacción	$k_0$	$E_a$	$\Delta V$
Unidades	metro <sup>3</sup> / 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 rad. sec.	5.82E + 11	15760	-22.6
Eliminación beta de rad. terc.	8.51E + 10	14530	-19.7

30 En la Tabla 2 se proporcionan los datos cinéticos para los CTA seleccionados. Las constantes cinéticas se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas en el valor  $C_s$  ( $k_s/k_p$ ) según lo determinado por Mortimer (véanse las **Referencias** a continuación), y la cinética de propagación de etileno según *Goto et al.* (véase la Tabla 1).

Tabla 2: Constantes cinéticas para los CTA seleccionados

Componente	Transferencia de cadena al modificador			Relaciones de reactividad	
	$k_{ao}$ m <sup>3</sup> /h/kgmol	$E_a$ cal/mol	$\Delta V$ 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
CTA monomérico	1.41E + 12	10520	-19.7	0.08	12.5

### Referencias

General: G. Luft, *Chem.-Ing.-Tech., Hochdruck-Polyaethylen*, vol. 51 (1979) n.º 10, páginas 960-969. Eficiencia del 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.

- 5 Los datos del esquema de actividad de transferencia de cadena y de reactividad del comonomero se describen en: 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. Parte 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 Parte 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)
- 10 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*). M. Buback et al., *Macromol. Chem Phys.* 2007, 208, páginas 772-783, *Initiator efficiency of tert-alkyl Peroxyesters in High-Pressure Ethene Polymerization*,
- 15

### Descripción de simulaciones de reactores tubulares

- 20 Las polimerizaciones se simularon para un reactor tubular de alta presión que funcionaba a una presión de entrada de 265 MPa y usaba un rendimiento a base de etileno de 60 toneladas métricas/hora. La configuración de reactor comprende una longitud total de 1500 m (cuatro zonas de reacción), donde los diámetros internos de los tubos varían entre 40 mm, para la primera zona de reacción, y 60 mm para las otras zonas de reacción. El flujo a base de etileno que proviene del hipercompresor se divide en 50/50/0/0 (50 % al frente y 50% de etileno al segundo lado de la zona de reacción) y con él se alimenta el reactor. El iniciador y el CTA se inyectan en el reactor en diferentes ubicaciones,
- 25 para crear múltiples zonas de reacción, por lo que se crea así un perfil de temperatura de cuatro picos y se eleva la conversión general. Las temperaturas del agua de enfriamiento para enfriar las zonas de reacción se operan con una temperatura de entrada de 180 °C para la primera parte del reactor, mientras que la parte restante se opera con una temperatura de entrada de agua de enfriamiento de 160 °C. Las simulaciones se han realizado con la temperatura inicial (140 °C) y se ha utilizado tanto propionaldehído (PA) como propileno (C3=) como agente de transferencia de cadena (CTA).
- 30

- Como se mencionó en la parte introductoria, la capacidad del hipercompresor normalmente es fija y solo puede variar levemente. Para reducir la producción de polímero, la siguiente publicación de patente, WO 2010/081685, muestra un método donde se extraen una o más zonas de reacción, al tiempo que las propiedades del producto varían/se desvían. En la presente invención, proponemos una alternativa a cerrar zonas de reacción. Sorprendentemente, hemos
- 35 encontrado que la calidad del producto se puede mantener al reducir la presión de funcionamiento. La presión de funcionamiento más baja da como resultado picos de temperatura más bajos, debido a la eficiencia del iniciador, por lo que se reduce la producción de polímero. Además, la presión de funcionamiento más baja permite disminuir la densidad del gas en el lado de succión del hipercompresor, al disminuir las condiciones de presión y/o temperatura, sin sobrecargar el sistema del compresor. Es importante tener en cuenta que la densidad de etileno más baja en el
- 40 lado de succión del hipercompresor da como resultado un rendimiento de etileno más bajo. La influencia de la presión y/o la temperatura en la densidad del etileno y el rendimiento del hipercompresor se muestra en la Tabla 3. Las condiciones del hipercompresor para una simulación inicial (CP1) se basan en una temperatura de succión de 20 °C y una relación de 10 entre las presiones de descarga y de succión. Al cambiar la temperatura y/o presión en el lado de succión del compresor, se puede calcular el rendimiento del hipercompresor mediante la multiplicación del
- 45 rendimiento inicial por la relación de la densidad después de cambiar la presión y la temperatura en el lado de succión y la densidad del lado de succión en la situación inicial. Como se muestra en la Tabla 3, es muy posible una reducción del 14 % en el rendimiento del hipercompresor, al tiempo que se mantiene la misma carga del motor y carga mecánica en el hipercompresor.

### Influencia de la presión del reactor sobre la eficiencia del iniciador

- 50 La Tabla 1 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 ( $\Delta V$ ), en las velocidades de propagación y 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.* (véanse las **Referencias** mencionadas con anterioridad) muestran en su artículo "Light-off temperature and consumption of 16 initiators in LDPE production" que el consumo de iniciadores, para alcanzar un nivel de temperatura determinado en un reactor de LDPE de alta presión, se ve fuertemente afectado por la presión de funcionamiento. Por lo tanto, reducir la presión de funcionamiento sin aumentar la cantidad del sistema iniciador conducirá a una o varias temperatura(s) pico o máxima(s) de la zona más bajas y a un nivel de conversión de monómero más bajo para un sistema de reactor
- 55 dado.

Las siguientes ecuaciones y límites se desarrollaron y validaron para especificar los intervalos de funcionamiento deseados para el consumo de sistemas de iniciación de temperatura más alta en la o las zona de reacción individuales o en el sistema de reactor general:

5 **Relación de la clase de sistema iniciador de temperatura más alta (por ejemplo, un sistema de peróxido a alta temperatura) por zona de reacción** para diferentes presiones de entrada del reactor:

$$Q_i = \frac{PO_{P2,i}}{PO_{P1,i}} \quad (\text{Ec. A}),$$

donde:

PO: es el consumo de la clase de iniciador de temperatura más alta en moles

PO<sub>i</sub>: es el consumo de la clase de iniciador de temperatura más alta en moles en la zona de reacción i

10 P<sub>2</sub>: es la presión de entrada (P<sub>2</sub>) de una polimerización de la invención (en MPa).

P<sub>1</sub>: es la presión de entrada en la polimerización comparativa correspondiente (en MPa)

i: es la zona de reacción i

N: es la cantidad total de zonas de reacción

PO<sub>P1</sub>: Es el consumo de la clase de iniciador de temperatura más alta en moles a la presión de entrada P<sub>1</sub> del reactor.

15 PO<sub>P2</sub>: Es el consumo de la clase de iniciador de temperatura más alta en moles a la presión de entrada P<sub>2</sub> del reactor.

PO<sub>P1,i</sub> es la cantidad molar de los iniciadores de la clase de iniciadores de temperatura más alta utilizada en la zona de reacción i a la presión de entrada P<sub>1</sub> del reactor.

PO<sub>P2,i</sub> es la cantidad molar de los iniciadores de la clase de iniciadores de temperatura más alta utilizada en la zona de reacción i a la presión de entrada P<sub>2</sub> del reactor.

20 
$$0.90 * a^{10 \text{ MPa}} < Q_i < 1.1 * b^{10 \text{ MPa}} \quad (\text{Ec. B})$$

Los factores 0.9 y 1.1 se usan para reflejar la variabilidad normal en el consumo de peróxido por zona de reacción.

Donde a es preferiblemente igual o mayor que 0.96, más preferiblemente igual o mayor que 0.97 y lo más preferiblemente igual o mayor que 0.98. En una realización adicional, a es menor que o igual a 1.00.

25 Donde b es preferiblemente igual o menor que 1.04, más preferiblemente igual o menor que 1.03 y lo más preferiblemente igual o menor que 1.02. En una realización adicional, b es mayor que o igual a 1.00.

**Relación del consumo total del reactor de la clase de sistema iniciador de temperatura más alta (por ejemplo, un sistema iniciador de peróxido a alta temperatura) (Y)** para presiones de entrada del reactor al valor de la receta (P<sub>1</sub>) con respecto al valor de la invención (P<sub>2</sub>), respectivamente, de acuerdo con:

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^N PO_{P2,i}}{\sum_{i=1}^N PO_{P1,i}} \quad (\text{Ec. C})$$

30  $\sum_{i=1}^N PO_{P1,i}$  es la suma en la extensión del reactor con n zonas de reacción de las cantidades molares de la clase de iniciadores de temperatura más alta dentro de una zona de reacción a la presión de entrada P<sub>1</sub> del reactor.

$\sum_{i=1}^N PO_{P2,i}$  es la suma en la extensión del reactor con n zonas de reacción de las cantidades molares de la clase de iniciadores de temperatura más alta dentro de una zona de reacción a la presión de entrada P<sub>2</sub> del reactor.

35 
$$0.95 * x^{10 \text{ MPa}} < Y < 1.04 * z^{10 \text{ MPa}} \quad (\text{Ec. D})$$

donde x es preferiblemente igual o mayor que 0.97, más preferiblemente igual o mayor que 0.98 y lo más preferiblemente igual o mayor que 0.99. En una realización adicional, x es menor que o igual a 1.00.

En este caso, z es preferiblemente igual o menor que 1.03, más preferiblemente igual o menor que 1.02 y lo más preferiblemente igual o menor que 1.01. En una realización adicional, z es mayor que o igual a 1.00.

*Polimerizaciones comparativas para reactor tubular*

Todas las simulaciones se describen en la Tabla 4B, en las que CP1 refleja la situación inicial. Los flujos del iniciador para cada zona de reacción de cada ejemplo se han normalizado al 100 % para la situación inicial CP1. Para CP2, CP3 y CP4, los flujos de PO se ajustaron para mantener las mismas temperaturas pico. En CP3 y CP4, se eliminaron algunos de los flujos de PO. CP1 (la situación inicial) muestra la alimentación y el control de los flujos del iniciador para las cuatro zonas de reacción, al tiempo que mantienen temperaturas pico de 302 °C. Un experto en la técnica puede seleccionar tipos y mezclas de iniciadores adecuados para que funcionen con estas configuraciones de temperatura. Los tipos y mezclas de iniciadores adecuados se mencionan en WO2010/081685A1. CP1.1 y CP1.2 muestran el impacto de reducir y aumentar en un 10 % respectivamente las cantidades de sistemas de iniciadores inyectados en cada zona de reacción. La selección de los tipos y mezclas de iniciadores es importante para alcanzar determinados intervalos de temperatura pico, pero no es de interés para la invención. CP2 muestra las mismas condiciones de funcionamiento del reactor que CP1, excepto por las temperaturas de agua de enfriamiento más altas (195 °C) utilizadas. CP3 y CP4 reflejan los casos de la invención de WO 2010/081685 A1 en los que se ha detenido la alimentación del iniciador a una y dos zonas de reacción respectivamente, al tiempo que las restantes temperaturas pico, las temperaturas del agua hirviendo, así como el índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés) (1MI) del producto se han mantenido igual que en CP1, con un ajuste de todos los otros flujos de alimentación, a excepción del rendimiento del hipercompresor.

De CP5 a CP6 se han mantenido todas las condiciones, excepto los flujos del iniciador y el índice de fusión del producto (10 y 0.25 g/10 min respectivamente), que se adaptaron a través del flujo de CTA (PA). Se simuló CP7 para "MI de 1" mediante el uso de propileno como agente de CTA. La actividad del comonomero del propileno da como resultado la formación adicional de SCB de metilo, lo que reducirá la densidad del producto.

*Simulación comparativa para sistema de reactor tubular-autoclave*

La simulación (CP8) se ha llevado a cabo para un sistema de reactor tubular-autoclave con dimensiones internas de 250 mm y L/D=3 para el reactor autoclave, mientras que el reactor tubular tiene un diámetro interno de 20 mm y una longitud de 320 m. El reactor autoclave comprende un agitador y está dividido por un deflector en una zona de reacción superior y en una zona de reacción inferior. En ambas zonas de reacción se inyectan etileno, iniciador y CTA. La salida del autoclave se alimenta en los 320 m de longitud de un reactor tubular (dentro del diámetro del tubo de 20 mm), en donde la reacción se reactiva dos veces mediante inyección de iniciador. La simulación se realiza para una presión de entrada del reactor de 2000 bar y dos corrientes de alimentación de etileno de 2000 kg/h. El estudio de simulación solo utiliza propionaldehído (PA) como CTA.

*Polimerización de la invención*

Todos los ejemplos (IP1 a IP10) representan los resultados simulados de la presente invención. Se simularon IP1 a IP3, al tiempo que las velocidades de flujo del iniciador y del CTA se mantuvieron iguales a las de CP1, a excepción de la presión de entrada del reactor, que se redujo en 200, 400 y 600 bar, respectivamente. Las temperaturas pico se redujeron debido al impacto de la presión de entrada del reactor más baja en la velocidad de propagación del etileno. En el IP4, la presión de entrada y el rendimiento del hipercompresor se redujeron en 600 bar y en un 14 % respectivamente. IP5 se simuló con las mismas condiciones que IP4, excepto que la concentración de CTA se ajustó para alcanzar el 1MI.

Los nuevos 1 a 3 (de la invención) muestran variaciones en los sistemas de iniciación en comparación con IP5, al tiempo que se mantienen los objetivos de calidad del producto. Los nuevos 4 y 5 (comparativos) muestran variaciones en los sistemas de iniciación en comparación con IP5, al tiempo que superan los objetivos de calidad del producto.

La Tabla 3 muestra la influencia de la presión y temperatura de succión sobre la densidad del etileno. La relación entre las presiones de descarga y de succión se mantiene en 10. Los datos se han obtenido del cálculo de ASPEN y PC SAFT (ambos disponibles en ASPEN PLUS).

Tabla 3: Influencia de la presión y temperatura de succión en la densidad del etileno.

Presión de descarga	Presión de succión	Temperatura de succión	Densidad	Reducción del rendimiento	Nota
Bar	Bar	°C	kg/m <sup>3</sup>	%	
2650	265	20	426.5	0	Tubular - "Situación inicial"
2050	205	20	407.1	4.7	Tubular
2050	205	28	391.5	8.9	Tubular

Presión de descarga	Presión de succión	Temperatura de succión	Densidad	Reducción del rendimiento	Nota
Bar	Bar	°C	kg/m <sup>3</sup>	%	
2050	205	37	373.9	14.1	Tubular
2000	200	20	404.9	5.3	Autoclave-Tubular
1600	160	37	355.5	17	Autoclave-Tubular

5 La Tabla 4A muestra las condiciones de simulación para un sistema combinado de reactor autoclave-tubular. La Tabla 4B muestra las condiciones de simulación para el reactor tubular. La Tabla 5 muestra la relación de peróxido a alta temperatura para la zona de reacción total (Y) y para cada zona de reacción (Qi) mediante el uso de las ecuaciones mencionadas anteriormente.

Tabla 4A\* Combinación autoclave-tubular

Ejemplo	Presión de entrada	Temperatura de polimerización pico	CTA	Rendimiento del hipercompresor
	Bar	° C	Mol ppm	%
CP8 (comparativo AC/T)	2000 (P <sub>1</sub> )	250/300/300	557	100
IP9 (de la invención con respecto a CP8 - Reivindicación 2)	1600 (P <sub>2</sub> )	226/282/287	561	100
IP10 (de la invención con respecto a CP8 - Reivindicación 1)	1600 (P <sub>2</sub> )	227/280/286	553	86

\*Para cada polimerización, para cada zona de reacción en el reactor autoclave (dos zonas de reacción 1 y 2), se usó un sistema iniciador de clase 1 (peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo). Para cada zona de reacción en el reactor tubular (zonas de reacción 3 y 4), se utilizó una mezcla de sistemas de iniciadores clase 1 y clase 3. Para cada zona 3 y zona 4, se usó 40 % en peso del sistema iniciador de clase 1 (peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo) y 60 % en peso del sistema iniciador de clase 3 (peróxido de di-terc-butilo). Cada % en peso representa el porcentaje en peso del iniciador en función del peso total de los dos iniciadores utilizados en cada una de las zonas de reacción tubulares.

Tabla 4B\* (Reactor tubular)

Ejemplo	Presión de entrada	Temperatura máxima para cada zona de reacción	CTA	Rendimiento del hipercompresor = alimentación neta del reactor	Agua hirviendo
	Bar	°C	Mol ppm	%	°C
CP1 (situación inicial comparativa)	2650 (P <sub>1</sub> )	302/302/302/302	1085	100	180/160
CP1.1 (situación inicial comparativa)	2650 (P <sub>1</sub> )	299/299/300/300	1085	100	180/160
CP1.2 (situación inicial comparativa)	2650 (P <sub>1</sub> )	304/303/304/304	1085	100	180/160
CP2 (situación inicial comparativa)	2650 (P <sub>1</sub> )	302/302/302/302	1085	100	195/195
CP3 (comparativo WO2010/081685)	2650 (P <sub>1</sub> )	NA/302/302/302	1085	100	180/160

Ejemplo	Presión de entrada	Temperatura máxima para cada zona de reacción	CTA	Rendimiento del hipercompresor = alimentación neta del reactor	Agua hirviendo
	Bar	°C	Mol ppm	%	°C
CP4 (comparativo WO2010/081685)	2650 (P <sub>1</sub> )	NA/302/302/NA	1085	100	180/160
IP1 (reivindicación 2) El comparativo es CP1	2450 (P <sub>2</sub> )	294/293/294/294	1085	100	180/160
IP2 (reivindicación 2) El comparativo es CP1	2250 (P <sub>2</sub> )	286/286/287/287	1085	100	180/160
IP3 (reivindicación 2) El comparativo es CP1	2050 (P <sub>2</sub> )	279/279/281/280	1085	100	180/160
IP4 (reivindicación 1) El CP1 comparativo	2050 (P <sub>2</sub> )	283/284/284/284	1085	86	180/160
IP5 (reivindicación 1) El comparativo es CP1	2050 (P <sub>2</sub> )	283/284/284/285	1102	86	180/160
IP5.1	2050 (P <sub>2</sub> )	283/284/276/283	1085	86	180/160
IP5.2	2050 (P <sub>2</sub> )	283/290/284/284	1085	86	180/160
IP5.3	2050 (P <sub>2</sub> )	283/273/289/285	1085	86	180/160
IP5.4 (comparativo con respecto a IP5)	2050 (P <sub>2</sub> )	276/277/279/279	1085	86	180/160
IP5.5 (comparativo con respecto a IP5)	2050 (P <sub>2</sub> )	289/288/288/288	1085	86	180/160
CP5 (comparativo 10 MI)	2650 (P <sub>1</sub> )	302/302/302/302	1841	100	180/160
IP6 (de la invención con respecto a CP5 -)	2050 (P <sub>2</sub> )	283/284/284/284	1841	86	180/160
CP6 (Comparativo 0.25 MI)	2650 (P <sub>1</sub> )	302/302/302/302	765	100	180/160
IP7 (de la invención con respecto a CP6 - reivindicación 1)	2050 (P <sub>2</sub> )	283/284/284/284	765	86	180/160
CP7 (C3 comparativo)	2650 (P <sub>1</sub> )	302/302/302/302	8675	100	180/160
IP8 (de la invención con respecto a CP7 - reivindicación 1)	2050 (P <sub>2</sub> )	283/284/284/284	8675	86	180/160

\*Para cada polimerización, se usaron mezclas de sistemas de iniciadores clase 1 y clase 3 en cada zona del reactor. Para cada zona 1 y zona 2, se usó 80 % en peso del sistema iniciador de clase 1 (peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo; temperatura de semivida de 113 °C, a las 0.1 h), y 20 % en peso del sistema iniciador de clase 3 (peróxido de di-terc-butilo; temperatura de semivida de 164 °C, a las 0,1 h). Para la zona 3 y la zona 4, se usó 30 % en peso del sistema iniciador de clase 1 (peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo) y 70 % en peso del sistema iniciador de clase 3 (peróxido de di-terc-butilo). Cada % en peso representa el porcentaje en peso del iniciador en función del peso total de los dos iniciadores utilizados en cada una de las zonas de reacción.

Tabla 5\*: Relaciones de peróxido

	Y	Q1	Q2	Q3	Q4	$0,95 \frac{(P1-P2)}{* \chi 10 MPa}$	$1,04 \frac{(P1-P2)}{* Z 10 MPa}$
Ejemplo	Total	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4		
CP1 (situación inicial comparativa)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.95	1.04
CP1.1 (situación inicial comparativa)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.95	1.04
CP1.2 (situación inicial comparativa)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.95	1.04
CP2 (situación inicial comparativa)	0.78	0	0.96	0.73	1	0.95	1.04
CP3 (comparativo WO2010/081685)	0.46	0	0.96	0.73	0	0.95	1.04
CP4 (comparativo WO2010/081685)	0.68	0.93	0.93	0.47	0.53	0.95	1.04
IP1 (reivindicación 2) El comparativo es CP1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.91	1.09
IP2 (reivindicación 2) El comparativo es CP1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.86	1.16
IP3 (reivindicación 2) El comparativo es CP1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.81	1.23
IP4 (reivindicación 1) El comparativo es CP1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.81	1.23
IP5 (reivindicación 1) El comparativo es CP1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.81	1.23
IP5.1	0.9	1.0	1.0	0.6	1.0	0.81	1.23
IP5.2	1.11	1.0	1.4	1.0	1.0	0.81	1.23
IP5.3	0.99	1.0	0.6	1.4	1.0	0.81	1.23
IP5.4 (comparativo con respecto a IP5)**	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.81	1.23
IP5.5 (comparativo con respecto a IP5)***	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0.81	1.23
CP5 (comparativo 10 MI)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.95	1.04
IP6 (de la invención con respecto a CP5)	0.97	1.0	1.0	1.0	0.92	0.81	1.23
CP6 (Comparativo 0.25 MI)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.95	1.04
IP7 (de la invención con respecto a CP6 - reivindicación 1)	1.08	1.0	1.0	1.0	1.17	0.81	1.23
CP7 (C3 comparativo)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.95	1.04
IP8 (de la invención con respecto a CP7 - reivindicación 1)	1.06	1.03	0.97	1.07	1.0	0.81	1.23

\*Para los ejemplos comparativos, P1=P2.  
 \*\*Ejemplo, IP5.4 no cumple con la ecuación D, debido a una cantidad muy baja del sistema iniciador de temperatura más alta.  
 \*\*\*El ejemplo IP5.5 no cumple con la ecuación D, debido a la cantidad muy alta del sistema iniciador de temperatura más alta.

*Objetivos y control de calidad del producto:*

5 Los siguientes parámetros se han simulado para reflejar las propiedades del producto, a saber, los niveles de índice de fusión, LCB y SCB. El índice de fusión refleja el peso molecular promedio y se puede ajustar/controlar mediante la variación del nivel y la contribución de los sistemas de CTA. En la mayoría de los ejemplos simulados y comparativos se muestran el índice de fusión y los pesos moleculares numéricos (Mn) previstos, sin ajustar el nivel de CTA, para

controlar el índice de fusión en el objetivo. El impacto de las condiciones del proceso cambiantes en las propiedades del polímero (p. ej., nivel de LCB y nivel de SCB) aumenta de CP1 a CP4, es moderado para CP2 y es drástico para CP3 y CP4, mientras que el impacto es mínimo de IP1 a IP5 .

5 El nivel de SCB es un indicador de la densidad del producto, y se permite que la densidad varíe en determinados intervalos, por ejemplo  $0.922 \pm 0.002$  g/cc. El nivel de LCB tiene un impacto considerable en la distribución del peso molecular y, en consecuencia, en las propiedades reológicas, por ejemplo, la resistencia a la fusión, que es importante en aplicaciones, tales como película soplada y película fundida, espuma y el recubrimiento por extrusión. Por lo tanto, en general, solo se permiten pequeñas variaciones (por ejemplo,  $\pm 5$  % con respecto a un producto comparativo) en el nivel de LCB para la producción de material "dentro de especificación" o de primera calidad. Mayores diferencias  
10 darán como resultado un producto con un rendimiento que se aparta significativamente de las propiedades del polímero para aplicaciones tales como película soplada o película fundida. Por ejemplo, la apariencia visual (por ejemplo, cambios significativos en el brillo y/o la opacidad) se clasificaría como fuera de especificación y, por lo tanto, el producto de polímero se clasificaría como material "fuera de especificación" o "de calidad inferior".

#### *Polimerizaciones comparativas 1-4 y polimerizaciones de la invención 1-5*

15 La Tabla 6 resume la conversión y las propiedades previstas del polímero, en términos de ramificación de cadena larga (LCBf), ramificación de cadena corta (SCBf) y peso molecular numérico (Mn) promedio. La reducción de producción de polímero, o la relación de reducción, se define por la relación entre la producción de polímero de cada caso y la producción de polímero del caso "inicial" (CP1). En CP2, la producción de polímero se reduce al aumentar la temperatura del agua de enfriamiento. Los resultados muestran que el impacto del aumento de la temperatura del  
20 agua de enfriamiento en la producción de polímero se reduce en un 4.1 %, mientras que el nivel de LCB se reduce en un 10%.

Como se puede ver, al detener la inyección de sistemas de iniciadores a una o dos zonas de reacción, las conversiones de etileno se reducen a 27 % y 20.8 % para CP3 y CP4 respectivamente, lo que indica que se produce mucho menos polímero, lo que disminuye la relación de reducción a 86.4 % (CP3) y 66.8 % (CP4), respectivamente. Los perfiles de  
25 temperatura del reactor para estos casos se muestran en la Figura 2. Sin embargo, las propiedades del polímero simuladas muestran niveles de LCB y SCB mucho más bajos. Un experto en la técnica sabe que el nivel de LCB afectará considerablemente la MWD y las propiedades reológicas del polímero producido. Esto indica que CP3 y CP4 tienen una MWD y propiedades reológicas que se apartan considerablemente de la situación inicial CP1 y, por lo tanto, se consideran productos de calidad inferior.

30 A diferencia de las polimerizaciones descritas en WO2010/081685, los resultados de la simulación obtenidos de las polimerizaciones de la invención (IP1 a IP5), muestran que al reducir la presión de entrada del reactor es posible reducir la producción de polímero y, en consecuencia, la relación de reducción (véanse IP1 a IP3). Los procesos de la invención usan una producción de polímero más baja al reducir la eficiencia de los sistemas de iniciadores aplicados, al tiempo que equilibran las propiedades del polímero mediante la combinación de impactos opuestos, por ejemplo, al  
35 reducir las temperaturas pico, generalmente se reduce la LCBf y la MWD, mientras que el funcionamiento a un nivel de presión más bajo aumenta la LCBf y la MWD. Se observa una tendencia similar para los valores de Mn y los niveles de SCB.

En los casos más óptimos como IP4 e IP5, tanto la presión del reactor como el rendimiento del hipercompresor se han reducido en 600 bar y en un 14 % respectivamente, lo que da como resultado una reducción del 20 % en la producción  
40 de polímero al reducir el rendimiento y disminuir el nivel de conversión de etileno a 28.9 % (en comparación con el 31.2 % en CP1). Tanto IP4 como IP5 muestran una mayor reducción en la producción de polímero, mientras que sorprendentemente los parámetros principales del polímero, como los niveles de LCB y SCB, se mantienen en los niveles deseados.

Los perfiles de temperatura para CP1 e IP5 se muestran en la Figura 3. Se puede ver que la temperatura pico de IP5 es más baja que en el caso comparativo (CP1), debido a la reducción de la presión y el rendimiento del hipercompresor. En la Figura 4, se muestra el nivel de LCB del polímero de CP1 y los dos casos extremos de CP4 e IP5. Curiosamente, en todas las simulaciones de la invención, las propiedades del polímero se mantienen, mientras que se observan valores significativamente diferentes en la SCBf y la LCBf en CP3 y CP4. Esto indica que, en las polimerizaciones de la invención, es mucho más fácil evitar la producción de calidad inferior, al tiempo que se puede lograr una reducción  
50 significativa de la producción.

Además, las polimerizaciones de la invención permiten reducciones significativas de la producción y el mantenimiento de las propiedades del polímero, al tiempo que varían las distribuciones y/o el consumo del iniciador de clase más alta dentro de los límites propuestos de la ecuación D. Estas ventajas se muestran en los ejemplos "IP5.1 a IP5.5" y van más allá de las ventajas obtenidas mediante la variabilidad convencional en la estabilidad del proceso y/o el uso del sistema de iniciación según se muestra en CP1.1 y CP1.2.  
55

#### *Polimerizaciones comparativas 5-6 y polimerizaciones de la invención 6 y 7*

La influencia del MI (índice de fusión) en la relación de reducción se ha investigado para el índice de fusión de 10 g/10 min y 0.25 g/10 min, cuyos datos se presentan en la Tabla 5 (CP5 e IP6 para 10MI, CP6 e IP7 para 0.25 MI). Similar

al "producto 1MI", la producción de polímero se redujo en un 20 %. Sorprendentemente, se encontró que en todos los "casos MI", la producción de polímero se redujo en un 20 %, lo que resulta en una relación de reducción general de aproximadamente 80 %. Esto indica que la relación de reducción es independiente para una amplia gama de MI, y los resultados para los casos más abarcativos "1MI" se pueden extrapolar a índices de fusión más bajos y más altos.

#### 5 Polimerizaciones comparativas 7 y polimerizaciones de la invención 8

El propileno se simuló como CTA para estudiar el impacto de diferentes CTA y/o CTA monoméricos en la relación de reducción, véanse CP7 e IP8. El propileno, al ser un CTA monomérico, tiene una doble funcionalidad, por lo que puede reaccionar como monómero y formar ramas de metilo en el polímero, y como agente de transferencia de cadena, y formar la insaturación de vinilo y dar inicio a nuevas moléculas. Debido a las diferencias en la actividad de transferencia de cadena y los parámetros cinéticos entre PA y propileno, se requiere una concentración mucho más alta de propileno para alcanzar el MI deseado (véanse CP1 e IP5, CP7 e IP8 en la Tabla 5). Asimismo, para un CTA monomérico, como el propileno, la simulación de la invención IP10 conduce a propiedades del producto similares y a una producción de polímero significativamente reducida con respecto a la simulación comparativa CP7.

#### Polimerización de la invención en reactor tubular-autoclave (CP8 e IP9-10)

La influencia de una configuración a base de autoclave en la relación de reducción y las propiedades del polímero se ha investigado en CP8, IP9 e IP10. Los ejemplos son para un sistema a base de autoclave, que consiste en dos zonas de autoclave, seguidas de dos zonas de reacción tubular. Las simulaciones se han realizado para un producto con un índice de fusión de "2 g/10 min". En las polimerizaciones de la invención, el nivel de LCBf se ve incrementado en un 9 % y un 7 %, respectivamente. Estos aumentos son ligeramente superiores a la variación aceptable (5 %); sin embargo, estos niveles pueden ajustarse de forma fácil y rápida al reducir las cantidades inyectadas de los sistemas de iniciación dentro de los límites de la ecuación D.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la reducción de la presión de entrada del reactor, con una reducción opcional de la presión de succión del sistema de compresor secundario o hipercompresor, es una forma efectiva de reducir la producción de polímero de un sistema de reactor por radicales libres a alta presión para la polimerización de un polímero a base de etileno, al tiempo que se mantienen las calidades deseadas del producto. La reducción de la producción de polímero, o la relación de reducción, es en función de la reducción del nivel o los niveles de presión. Sorprendentemente, este efecto se ha observado tanto en reactores tubulares como en reactores a base de autoclave. Se encontró que el potencial de reducción del polímero no se ve afectado por el índice de fusión del producto o por la presencia o ausencia de funcionalidad monomérica en el CTA. El funcionamiento de la invención conduce inesperadamente solo a pequeños cambios en el índice de fusión y el nivel de LCB. Estos cambios se pueden compensar fácilmente mediante ajustes menores en el nivel de CTA, las temperaturas de las zonas del reactor y/o las temperaturas pico de las zonas. Es importante destacar que se obtuvieron ecuaciones y límites para especificar los intervalos de funcionamiento deseados para el consumo de la clase de sistema iniciador de temperatura más alta en la zona o zonas de reacción individuales o en el sistema del reactor en general. La Tabla 6 a continuación enumera los niveles de conversión, la relación de reducción y las propiedades generales del polímero para las polimerizaciones de la invención y comparativas del presente estudio.

Tabla 6: niveles de conversión y propiedades generales del polímero previstos

Ejemplo	Conversión	LCBf	SCBf	Mn	Índice de fusión (I2)	Relación de reducción
	%	(1/1000 C)	(1/1000 C)	g/mol	g/10 min	%
CP1	31.2	3.41	23.7	20272	1	100
CP2	28.3	3.07	23.5	20485	0.89	95.9
CP3	27	2.75	22.9	20972	0.69	86.4
CP4	20.8	1.91	21.4	22408	0.33	66.8
IP1	29.6	3.31	23.9	20580	0.85	94.8
IP2	28.2	3.27	24.3	20692	0.8	90.5
IP3	27	3.28	24.8	20636	0.82	86.4
IP4	28.9	3.50	24.9	20384	0.93	79.5
IP5	28.9	3.50	24.9	20272	1	79.8

ES 2 772 183 T3

Ejemplo	Conversión	LCBf	SCBf	Mn	Índice de fusión (I2)	Relación de reducción
	%	(1/1000 C)	(1/1000 C)	g/mol	g/10 min	%
IP5.1	28.5	3.39	24.6	20608	0.83	78.6
IP5.2	29.3	3.59	25.03	20123	1.07	80.9
IP5.3	28.6	3.46	24.77	20571	0.85	78.7
IP5.4 (comparativo con respecto a IP5)	27.5	3.17	24.28	21133	0.63	75.7
IP5.5 (comparativo con respecto a IP5)	30	3.77	25.29	19840	1.24	82.6
CP5	33	3.59	23.9	15792	10	100
IP6	30.3	3.70	25.1	15378	12.38	79.0
CP6	30.1	3.31	23.6	22932	0.25	100
IP7	28.1	3.44	24.9	23477	0.19	80.3
CP7	31.1	3.44	27.6	20244	1	100
IP8	28.7	3.53	29.6	22133	0.47	78.4
CP8	33.9	4.61	27.2	18900	2	100
IP9	33.3	5.04	27.5	18901	2.01	97.7
IP10	33.1	4.93	27.7	18847	2.04	79.6

## REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para preparar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho proceso polimerizar etileno en presencia de al menos un sistema iniciador seleccionado entre los siguientes: a) sistema iniciador de clase 1, b) sistema iniciador de clase 2, c) sistema iniciador de clase 3, o d) una combinación de estos; y a una presión de entrada ( $P_2$ ) al reactor mayor que o igual a 1000 bar (100 MPa); y en un sistema de reactor que comprende al menos un hipercompresor y una configuración de reactor que comprende al menos un reactor, que comprende al menos una zona de reacción; y

10 en donde la producción de polímero del proceso se reduce disminuyendo la presión de entrada ( $P_2$ ) del reactor en al menos 200 bar, en comparación con un proceso de polimerización similar, en el mismo sistema de reactor, excepto que este (el proceso de polimerización similar) funciona a una presión de entrada más alta ( $P_1$ ) del reactor, con un rendimiento diferente del hipercompresor y a una temperatura máxima diferente para al menos una zona de reacción, y opcionalmente, con una cantidad diferente de sistema de CTA alimentada a la configuración de reactor; y

en donde, para el proceso, la "Relación del consumo total del reactor del sistema(s) iniciador(es) de la clase de temperatura más elevada (Y)" cumple con la siguiente Ecuación D:

$$15 \quad 0.95 * x \frac{(P_1 - P_2)}{10 \text{ MPa}} < Y < 1.04 * z \frac{(P_1 - P_2)}{10 \text{ MPa}} \quad (\text{Ec. D}),$$

en donde x es mayor que o igual a 0.97 y menor que o igual a 1.00; en donde z es menor que o igual a 1.03 y mayor que o igual a 1.00; y en donde la presión de entrada ( $P_1$ ) del reactor es mayor que o igual a 1200 bar (120 MPa).

20 2. Un proceso para preparar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho proceso polimerizar etileno en presencia de al menos un sistema iniciador seleccionado entre los siguientes: a) un sistema iniciador de clase 1, b) un sistema iniciador de clase 2, c) un sistema iniciador de clase 3, o d) una combinación de estos; a una presión de entrada ( $P_2$ ) del reactor mayor que o igual a 1000 bar (100 MPa); y en un sistema de reactor que comprende una configuración de reactor que comprende al menos un reactor, que comprende al menos una zona de reacción; y

25 en donde la producción de polímero del proceso se reduce disminuyendo la presión de entrada ( $P_2$ ) del reactor en al menos 200 bar, en comparación con un proceso de polimerización similar, en la misma configuración de reactor, excepto que este (el proceso de polimerización similar) funciona a una presión de entrada más alta ( $P_1$ ) del reactor y a una temperatura máxima diferente para al menos una zona de reacción, y opcionalmente, con una cantidad diferente del sistema de CTA que se alimenta a la configuración de reactor; y

en donde, para el proceso, la "Relación del consumo total del reactor del sistema(s) iniciador(es) de clase de temperatura más alta (Y)" cumple con la siguiente Ecuación D:

$$30 \quad 0.95 * x \frac{(P_1 - P_2)}{10 \text{ MPa}} < Y < 1.04 * z \frac{(P_1 - P_2)}{10 \text{ MPa}} \quad (\text{Ec. D}),$$

en donde x es mayor que o igual a 0.97 y menor que o igual a 1.00; en donde z es menor que o igual a 1.03 y mayor que o igual a 1.00; y en donde la presión de entrada ( $P_1$ ) del reactor es mayor que o igual a 1200 bar (120 MPa).

3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la "Relación del sistema iniciador de temperatura más alta por zona de reacción ( $Q_i$ )" cumple con la siguiente Ecuación B:

$$35 \quad 0.90 * a \frac{(P_1 - P_2)}{10 \text{ MPa}} < Q_i < 1.1 * b \frac{(P_1 - P_2)}{10 \text{ MPa}} \quad (\text{Ec. B}),$$

en donde a es mayor que o igual a 0.96 y b es menor que o igual a 1.04.

4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la configuración de reactor comprende al menos un reactor tubular, al menos un reactor de autoclave, un reactor tubular seguido de un reactor de autoclave, o un reactor de autoclave seguido de un reactor tubular.

40 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero a base de etileno es un LDPE.

6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3-5, en donde la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 50 bar (5 MPa), en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

45 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3-6, en donde la presión de entrada del hipercompresor se reduce en más de 100 bar (10 MPa), en comparación con la presión de entrada del hipercompresor de la polimerización similar.

8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un sistema iniciador comprende un peróxido.
- 5 9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un sistema iniciador comprende un iniciador seleccionado entre los siguientes: peroxipivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexano, peróxido de terc-butil cumilo, peróxido de di-terc-butilo, o TRIGONOX 145-E85.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 3-9, en donde para la Ecuación B, el valor a es menor que o igual a 1.00, y el valor b es mayor que o igual a 1.00.
- 10 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el flujo total de alimentación a base de etileno a la configuración de reactor es de 40 a 400 toneladas por hora.
12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la máxima producción de polímero es de 10 a 100 toneladas por hora.

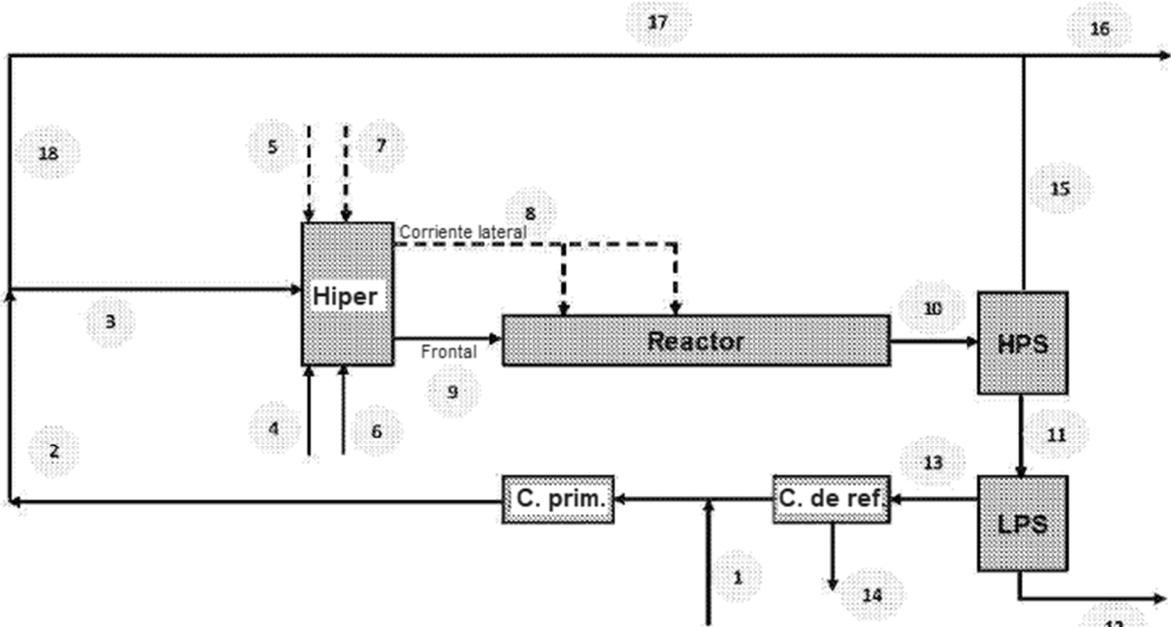


FIGURA 1

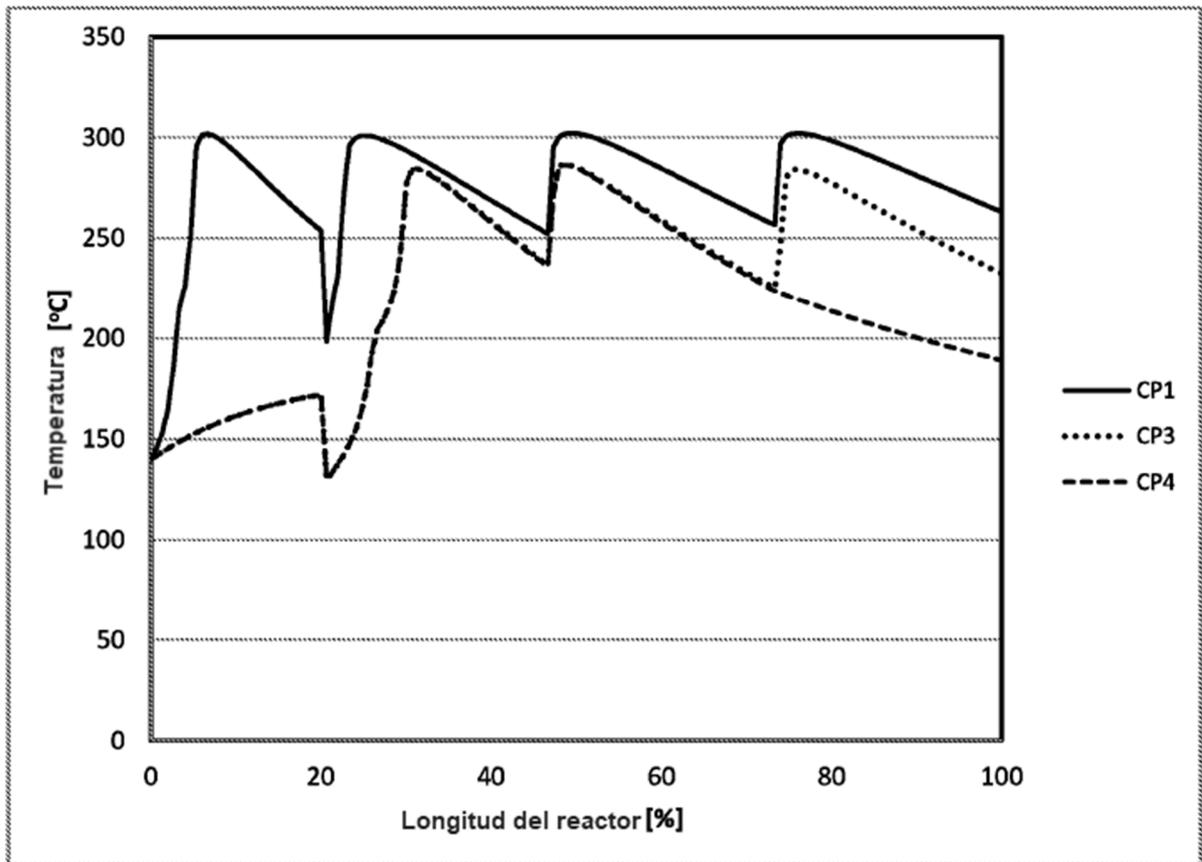


FIGURA 2

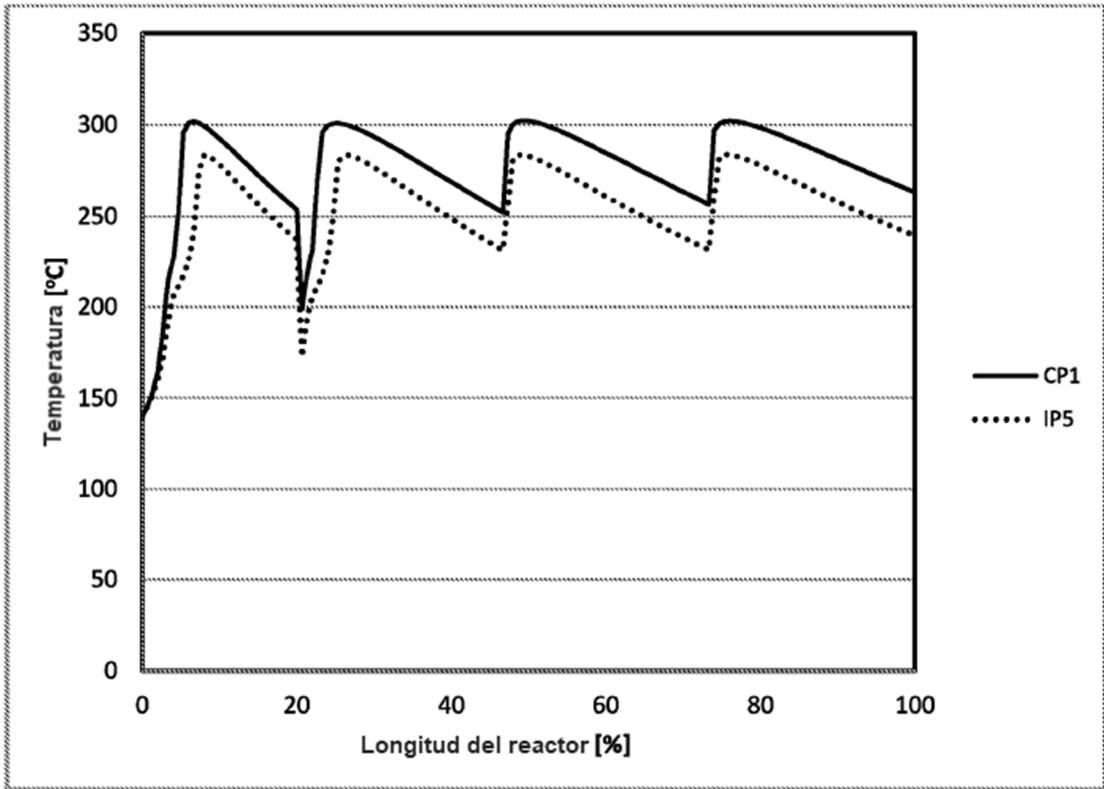


FIGURA 3

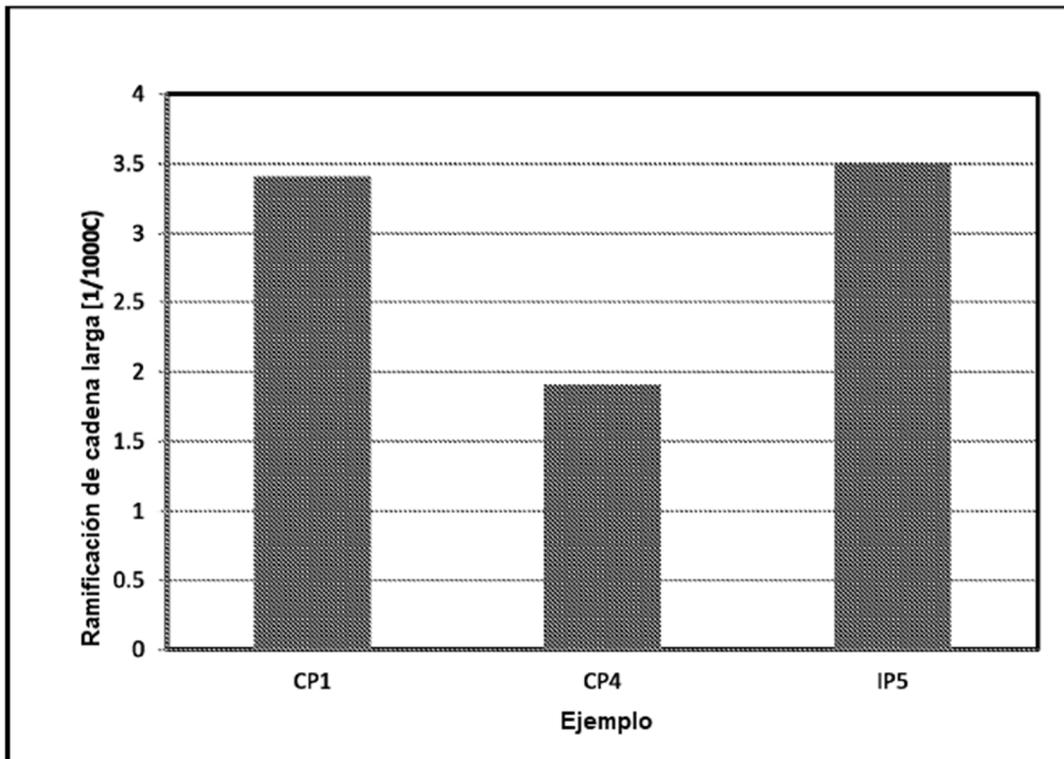


FIGURA 4