

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 631**

51 Int. Cl.:

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2016 PCT/US2016/061390**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17083559**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2016 E 16801916 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3374405**

54 Título: **Polimerizaciones por radicales libres a alta presión para producir polímeros a base de etileno**

30 Prioridad:

10.11.2015 EP 15382554

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

31.07.2020

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:

**BERBEE, OTTO J.;
HOSMAN, CORNELIS J. F.;
FLORES, JOAQUIN;
GONCALVES, SERGIO E.;
MUNJAL, SARAT;
BISHOP, MICHAEL E. y
RODRIGUEZ, LUIZ**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 776 631 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

Polimerizaciones por radicales libres a alta presión para producir polímeros a base de etileno

Antecedentes de la invención

5 El polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) se produce en un autoclave y/o reactor tubular a presión y temperatura altas. Las polimerizaciones por radicales libres a alta presión se describen en las siguientes referencias: Patentes de EE. UU. números 8445606, 4135044, 7582709 y Patente Japonesa JP050534422 (resumen). Se prefiere el procedimiento tubular sobre el procedimiento de autoclave por su capacidad para aumentar la conversión mediante la abstracción del calor de polimerización a través del enfriamiento de las secciones de reacción y enfriamiento tubulares. Sin embargo, sería deseable combinar el mayor potencial de conversión de un procedimiento tubular con la capacidad del producto de un procedimiento de autoclave. Otro parámetro de importancia es la salida de polímero de un procedimiento de polimerización a alta presión, que puede variar de 40 KTA a 450 KTA o más. La salida de polímero de un procedimiento tubular a alta presión se ve afectada por el nivel de conversión y el rendimiento de monómero. La conversión se rige por las propiedades deseadas de los productos de los polímeros que se tienen que producir. El rendimiento de monómero depende del diseño y las condiciones de funcionamiento de un sistema compresor secundario, que comprime la corriente de alimentación del monómero a la presión requerida de entrada al reactor.

Otro parámetro de importancia es la energía requerida para producir una unidad de polímero de polietileno de alta presión. Este requerimiento de energía está determinado en gran medida por la energía de compresión requerida por el sistema compresor secundario. Por lo tanto, existe la necesidad de maximizar la producción de polímeros aumentando el nivel de conversión para una cantidad determinada de energía de compresión y/o usar menos energía de compresión para comprimir la corriente de alimentación de monómero al reactor reduciendo la presión de entrada al reactor. La siguiente invención cumple los requerimientos para maximizar la salida de polímeros, ampliar la capacidad del producto y/o reducir los requerimientos de energía.

Sumario de la invención

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

polimerizar una mezcla que comprende etileno, en presencia de al menos un iniciador de radicales libres y en una configuración de reactor que comprende al menos tres zonas de reacción y al menos dos corrientes de alimentación de etileno y en donde la presión de entrada de la primera zona de reacción es menor o igual que 320 MPa (3200 bar) y

30 en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentada a la primera zona de reacción es del 40 % en moles al 80 % en moles, basada en los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentados a la polimerización y

35 en donde la temperatura promedio de polimerización del primer 40 % en peso de polímero formado (TPP_{40 % en peso}) (basado en la cantidad total de polímero formado) es menor o igual que 200 °C.

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

40 polimerizar una mezcla que comprende etileno, en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, y en una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción y al menos tres corrientes de alimentación de etileno y

en donde la presión de entrada de la primera zona de reacción es menor o igual que 320 MPa (3200 bar) y en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentada a la primera zona de reacción es del 20 % en moles al 70 % en moles, basada en los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentados a la polimerización y

45 en donde la temperatura promedio de polimerización del primer 40 % en peso de polímero formado (TPP_{40 % en peso}) (basado en la cantidad total de polímero formado) es menor o igual que 200 °C.

Breve descripción de los dibujos

50 La figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento que contiene un reactor tubular usado para las polimerizaciones comparativas CP1 a CP3, CP1.1 y CP1.2. La figura 2 es un diagrama de flujo del procedimiento que contiene un reactor tubular usado para las polimerizaciones comparativas CP4 a CP6 e IP5.1. La figura 3 es un diagrama de flujo del procedimiento que contiene un reactor tubular usado para las polimerizaciones comparativas IP5.2 e IP5.3. La figura 4 es un diagrama de flujo del procedimiento que contiene un reactor tubular usado para las polimerizaciones comparativas CP7 a CP9 e IP8.1.

5 La figura 5 es un diagrama de flujo del procedimiento que contiene un reactor tubular usado para las polimerizaciones comparativas IP8.2 e IP10.2. La figura 6 es un diagrama de flujo del procedimiento que contiene un reactor tubular usado para las polimerizaciones comparativas CP10 a CP12, IP10.1, IP11.1 e IP12.1. La figura 7 representa la «temperatura frente a la longitud del reactor» para la determinación de los valores de T_p , i (usados en la determinación de la $TPP_{40\%}$ y la $TPP_{60\%}$). La figura 8 representa la distribución normalizada del peso molecular en función del gas frontal a un nivel de conversión constante y a temperaturas de pico frontales variables y a distribuciones de ATC reciente (reposición) y etileno reciente (reposición) variables.

Descripción detallada

10 Se han descubierto nuevos procedimientos de polimerización que proporcionan polímeros a base de etileno con distribuciones significativas de peso molecular estrechas, a niveles de presión reducidos con salida de polímero alta. También se ha descubierto que los polímeros de DPM (distribución de peso molecular) ancha y estrecha se pueden producir a una salida de polímero constante, lo que proporciona una mejor economía para los procedimientos de polimerización. Se ha descubierto que las descargas de los émbolos de la segunda etapa de compresión de un sistema compresor secundario se pueden organizar para distribuciones iguales o diferentes de las corrientes de alimentación de etileno por las zonas de reacción, para aumentar el rango de la distribución del peso molecular de los productos poliméricos. Además, también se ha descubierto que al distribuir etileno reciente al lado del reactor, y/o distribuir ATC reciente al frente del reactor, se pueden mejorar más las capacidades del procedimiento y el producto de DPM estrecha.

20 Como se discutió anteriormente, se proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno, en presencia de al menos un radical libre, dicho procedimiento comprende al menos lo siguiente:

polimerizar una mezcla que comprende etileno, en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, y en una configuración de reactor que comprende al menos tres zonas de reacción y al menos dos corrientes de alimentación de etileno y

25 en donde la presión de entrada de la primera zona de reacción es menor o igual que 320 MPa (3200 bar) y en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentada a la primera zona de reacción es del 40 % en moles al 80 % en moles, basado en los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentados a la polimerización y

en donde la temperatura promedio de polimerización del primer 40 % en peso de polímero formado ($TPP_{40\%}$ en peso) (basado en la cantidad total de polímero formado) es menor o igual que 200 °C.

30 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos tres corrientes de alimentación de etileno.

En una realización, la configuración del reactor comprende solo dos corrientes de alimentación de etileno.

La invención proporciona un procedimiento para formar un polímero a base de etileno, en presencia de al menos un radical libre, dicho procedimiento comprende al menos lo siguiente:

35 polimerizar una mezcla que comprende etileno, en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, y en una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción y al menos tres corrientes de alimentación de etileno y

40 en donde la presión de entrada de la primera zona de reacción es menor o igual que 320 MPa (3200 bar) y en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentada a la primera zona de reacción es del 20 % en moles al 70 % en moles, basado en los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentados a la polimerización y

en donde la temperatura promedio de polimerización del primer 40% en peso de polímero formado ($TPP_{40\%}$ en peso) (basado en la cantidad total de polímero formado) es menor o igual que 200 °C.

En una realización, la configuración del reactor comprende al menos cuatro corrientes de alimentación de etileno.

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

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

50 En una realización, la temperatura máxima para cada zona de reacción, excepto para la zona de reacción 1 es >271 °C o >272 °C o >274 °C o >276 °C o >278 °C o >280 °C. En una realización, la temperatura máxima para cada zona de reacción, excepto para la zona de reacción 1 y la zona de reacción 2, es >271 °C o >272 °C o >274 °C o >276 °C o >278 °C o >280 °C. En una realización, la temperatura máxima para cada zona de reacción, excepto para la zona de reacción 1, la zona de reacción 2 y la zona de reacción 3, es >271 °C o >272 °C o >274 °C o >276 °C o >278 °C o >280 °C. En una realización, la temperatura máxima para cada zona de reacción es <340 °C o <330 °C o <320 °C.

- 5 En una realización, la cantidad combinada de monómeros y ATC(s) alimentada a la primera zona de reacción es del 20 % al 40 % en moles de la cantidad combinada de monómeros y ATC(s) alimentada a la polimerización. En una realización, la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentada a la primera zona de reacción, es del 45 % en moles al 75 % en moles o del 40 % al 70 %, en moles, basado en los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentados a la polimerización. En una realización, la cantidad combinada de monómeros y ATC(s) alimentada a la primera zona de reacción es del 20 % al 60 %, en moles, o del 20 % al 50 %, en moles, o del 20 % al 45 %, en moles, de la cantidad combinada de monómeros y ATC(s) alimentada a la polimerización.
- 10 En una realización, la temperatura promedio de polimerización del «primer 40 % en peso de polímero (basado en la cantidad total de polímero formado) formado» es menor o igual que 200 °C o ≤ 199 °C o ≤ 198 °C o ≤ 197 °C o ≤ 196 °C o ≤ 195 °C.
- 15 En una realización, el primer «40 % en peso de polímero total se forma a una temperatura de polimerización promedio ponderada de polímero, T1», y el restante «60 % en peso de polímero total se forma a una temperatura de polimerización promedio ponderada de polímero de T2», y en donde $(T2-T1) \geq 58$ °C o ≥ 59 °C o ≥ 60 °C o ≥ 61 °C o ≥ 62 °C o ≥ 63 °C o ≥ 64 °C o ≥ 65 °C.
- En una realización, la conversión de etileno es ≥ 28 % o ≥ 29 % o ≥ 30 % o ≥ 31 %.
- En una realización, el etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1) y a dos o más zonas de reacción posteriores, zona n y zona n + 1 o zona n + 2, donde $n > 1$ y en donde el etileno comprende etileno reciente y etileno reciclado y en donde se cumplen al menos dos de las siguientes relaciones:
- 20 a) para la zona de reacción n, la proporción, Rn, de «fracción molar de etileno reciente alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)» a «fracción molar de etileno reciente alimentado a la zona de reacción n (RZn)» es $(Rn = RZ1/RZn)$ de 0 a 1;
- 25 b) para la zona de reacción n + 1, la proporción, Rn + 1, de «fracción molar de etileno reciente alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)» a «fracción molar de etileno reciente alimentado a la zona de reacción (RZn + 1)» es $(Rn + 1 = RZ1/RZn + 1)$ de 0 a 1;
- c) para la zona de reacción n + 2, la proporción, Rn + 2, de «fracción molar de etileno reciente alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)» a «fracción molar de etileno reciente alimentado a la zona de reacción (RZn + 2)» es $(Rn + 2 = RZ1/RZn + 2)$ de 0 a 1 y
- 30 en donde la «cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización» deriva de al menos una corriente de etileno reciente y al menos una corriente de etileno reciclado.
- En una realización, el etileno se alimenta a una primera zona (1) y una zona de reacción posterior, y en donde se cumplen las siguientes condiciones:
- a) las primeras corrientes de alimentación a base de etileno al reactor no contienen etileno reciente;
- b) la alimentación a base de etileno a una zona del reactor posterior contiene etileno reciente;
- 35 En una realización, el etileno se alimenta a una primera zona (1) de reacción y a dos zonas de reacción posteriores, y en donde se cumplen las siguientes condiciones:
- a) la primera zona de reacción no recibe etileno reciente;
- b) la primera alimentación a base de etileno a una zona de reacción posterior no contiene etileno reciente;
- c) la segunda alimentación a base de etileno a una zona de reacción posterior contiene etileno reciente;
- 40 En una realización, el etileno se alimenta a una primera zona (1) de reacción y a tres zonas de reacción posteriores, y en donde se cumplen las siguientes condiciones:
- a) la primera zona de reacción no recibe etileno reciente,
- b) la segunda zona de reacción no recibe etileno reciente,
- c) el tercer flujo de alimentación a base de etileno contiene opcionalmente etileno reciente,
- 45 d) el cuarto flujo de alimentación a base de etileno contiene etileno reciente.
- En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende del 0 % al 100 %, en moles, del ATC reciente total añadido a la polimerización y en donde la actividad del sistema de ATC en la primera alimentación de etileno es mayor o igual que la actividad del sistema ATC en cada alimentación de etileno posterior.

- En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende del 20 % al 100 %, en moles, o del 25 % al 100 %, en moles, o del 30 % al 100 %, en moles, o del 35 % al 100 %, en moles, o del 40 % al 100 %, en moles, o del 45 % al 100 %, en moles, o del 50 % al 100 %, en moles, de la cantidad total de ATC reciente añadido a la polimerización. En una realización adicional, la actividad del sistema de ATC en la primera alimentación de etileno es mayor o igual que la actividad del sistema de ATC en cada alimentación de etileno posterior. En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende del 20 % al 100 %, en moles, o del 25 % al 100 %, en moles, o del 30 % al 100 %, en moles, o del 40 % al 100 %, en moles, o del 45 % al 100 %, en moles, o del 50 % al 100 %, en moles, de la cantidad total de ATC alimentado a la polimerización y en donde la actividad del sistema de ATC en la primera alimentación de etileno es mayor o igual que la actividad del sistema de ATC en cada alimentación de etileno posterior. En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende del 20 % al 100 %, en moles, o del 25 % al 100 %, en moles, o del 30 % al 100 %, en moles, o del 40 % al 100 %, en moles, o del 45 % al 100 %, en moles, o de 50 % al 100 %, en moles, de la cantidad total de ATC reciente añadido a la polimerización y en donde la actividad del sistema de ATC en la primera alimentación de etileno es igual a la actividad del sistema de ATC en la segunda alimentación de etileno.
- En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende del 20 % al 100 %, en moles, o del 25 % al 100 %, en moles, o del 30 % al 100 %, en moles, o del 40 % al 100 %, en moles, o del 45 % al 100 %, en moles, o del 50 % a 100 %, en moles, de la cantidad total de ATC reciente añadido a la polimerización y en donde la actividad del sistema de ATC en la primera alimentación de etileno es mayor que la actividad del sistema de ATC en la segunda alimentación de etileno.
- En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende del 20 % al 100 %, en moles, o del 25 % al 100 %, en moles, o del 30 % al 100 %, en moles, o del 40 % al 100 %, en moles, o del 45 % al 100 %, en moles, o del 50 % al 100 %, en moles, de la cantidad total de ATC añadido a la polimerización y en donde la actividad del sistema de ATC en la primera alimentación de etileno es igual a la actividad del sistema de ATC en la tercera alimentación de etileno. En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende del 20 % al 100 %, en moles, o del 25 % al 100 %, en moles, o del 30 % al 100 %, en moles, o del 40 % al 100 %, en moles, o del 45 % al 100 %, en moles, o del 50 % al 100 %, en moles, de la cantidad total de ATC añadido a la polimerización y en donde la actividad del sistema de ATC en la primera alimentación de etileno es mayor que la actividad del sistema de ATC en la tercera alimentación de etileno.
- En una realización, la primera alimentación de etileno comprende al menos un ATC y en donde la actividad del sistema de ATC en la primera alimentación de etileno es mayor o igual que la actividad del sistema de ATC en cada alimentación de etileno posterior.
- Un procedimiento inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en esta memoria descriptiva.
- En una realización, el sistema compresor secundario comprende 3, 6, 9, 12, 15 o 18 émbolos que funcionan en la segunda etapa de compresión. En una realización, el sistema compresor secundario comprende 4, 8, 10, 14, 16 o 20 émbolos que funcionan en la segunda etapa de compresión. En una realización, las descargas de dos émbolos se combinan para cada corriente de alimentación. En una realización, las descargas de dos, o un múltiplo de dos, émbolos se combinan para cada corriente de alimentación.
- En una realización, las descargas de los émbolos están i) dispuestas en una distribución fija sobre las corrientes de alimentación a base de etileno, y en donde, opcionalmente, se combinan dos o más descargas en esta distribución fija o ii) controladas durante una polimerización, y en donde, opcionalmente, se combinan dos o más descargas y se usan como una o más corrientes de alimentación a base de etileno. En una realización adicional, para la opción ii), las descargas se controlan usando una o más válvulas de mariposa y/o válvulas separadoras.
- En una realización, se usan una o más válvulas de mariposa y/o válvulas separadoras para dirigir el flujo de una o más descargas de émbolo al reactor.
- En una realización, las corrientes de descarga del sistema compresor secundario se separan en tres corrientes de alimentación de etileno, cada corriente tiene la misma cantidad molar de componentes a base de etileno.
- En una realización, el flujo de alimentación total a base de etileno al reactor es de 40 a 350 toneladas por hora o de 50 a 300 toneladas por hora o de 60 a 250 toneladas por hora. En una realización, el flujo de alimentación total a base de etileno al reactor es de 30 a 400 toneladas por hora o de 50 a 400 toneladas por hora o de 75 a 400 toneladas por hora o de 10 a 400 toneladas por hora.
- En una realización, la invención proporciona un procedimiento para controlar las propiedades del polímero, particularmente propiedades reológicas tales como elasticidad de fusión, G' y resistencia a la fusión mediante condiciones de procedimiento como temperaturas de pico, temperaturas de comienzo y reinicio, ATC y distribución de etileno reciente, corriente de alimentación a base de etileno a las múltiples zonas de reacción, mientras se mantiene la presión de entrada al reactor y el nivel de conversión. La elasticidad de fusión, la resistencia a la fusión y/u otras propiedades reológicas son un indicador de la DPM o viceversa, están influenciadas por la DPM.

En una realización, la invención proporciona un procedimiento de polimerización a alta presión para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo el procedimiento al menos el siguiente paso:

5 polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno, usando una configuración de reactor que comprende (A) al menos dos zonas de reacción, una primera zona de reacción (zona de reacción 1) y una zona de reacción i (zona de reacción i , donde $i \geq 2$), (B) al menos dos corrientes de alimentación de etileno, comprendiendo cada corriente de alimentación un porcentaje del total de etileno de reposición alimentado al procedimiento de polimerización a alta presión, en el que una primera corriente de alimentación de etileno se envía a la zona de reacción 1 y una segunda corriente de alimentación de etileno se envía a la zona de reacción i y (C) operando la(s) primera(s) zona(s) de reacción a temperatura(s) de pico muy baja(s).

10 Un procedimiento inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en esta memoria descriptiva.

15 En una realización, cuando la temperatura de polimerización (la temperatura en el reactor, excluyendo la sección de precalentamiento) es menor o igual que 180 °C, la temperatura del medio de enfriamiento es mayor o igual que 180 °C o preferiblemente mayor o igual que 185 °C, más preferiblemente mayor o igual que 190 °C, lo más preferiblemente mayor o igual que 195 °C. En una realización, cuando la temperatura de polimerización es menor o igual que 190 °C, la temperatura del medio de enfriamiento es mayor o igual que 180 °C o preferiblemente mayor o igual que 185 °C, más preferiblemente mayor o igual que 190 °C, lo más preferiblemente mayor o igual que 195 °C. En una realización, cuando la temperatura de polimerización es menor o igual que 200 °C, la temperatura del medio de enfriamiento es mayor o igual que 180 °C o preferiblemente mayor o igual que 185 °C, más preferiblemente mayor o igual que 190 °C, lo más preferiblemente mayor o igual que 195 °C.

20 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular. En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con múltiples zonas de reacción o al menos tres. En una realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos tres 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 está aguas abajo de la zona de reacción 1. En una realización, i es 2-5 o 2-4. En una realización, $i = 2$.

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

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

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

30 En una realización, i es mayor o igual que 3 o 4 o 5 o 10 o 20 o más.

En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un compresor primario y al menos un compresor Booster (secundario).

En una realización, el procedimiento comprende solo un compresor primario.

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

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

En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero a base de etileno que comprende al menos un comonomero.

40 En una realización, el procedimiento comprende 2 o 3 o 4 o 5 o 6 o más corrientes de alimentación de etileno. En una realización, las corrientes de alimentación de etileno primera y segunda comprenden cada una del 1 % al 100 %, en moles (% en moles), o del 5 % al 95 %, en moles, o del 10 % al 90 %, en moles, o del 20 % al 80 %, en moles, o del 30 % al 70 %, en moles, o del 35 % al 65 %, en moles, o del 40 % al 60 %, en moles, o del 45 % al 55 %, en moles, del etileno total alimentado a la polimerización del procedimiento.

45 En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es al menos 10 por ciento en moles del etileno total alimentado a la polimerización. En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es del 10 al 90 por ciento en moles o del 20 al 80 por ciento en moles o del 25 al 75 por ciento en moles o del 30 al 70 por ciento en moles o del 40 al 60 por ciento en moles del etileno total alimentado a la polimerización. En una realización, la corriente de alimentación a base de etileno se alimenta a al menos tres zonas de reacción, en donde la corriente de alimentación a base de etileno alimentada a la primera zona de reacción es del 25 % al 50 %, en moles, o del 30 % al 45 %, en moles, o del 30 % al 40 %, en moles, o del 32 % al 38 %, en moles, del etileno total alimentado a la polimerización.

50 En una realización, el etileno de reposición no contiene un agente de transferencia de cadena que no sea uno o más compuestos residuales procedentes del procedimiento de producción/fraccionamiento de etileno.

ES 2 776 631 T3

- 5 En una realización, la cantidad total de etileno reciente (reposición) reciente se distribuye a todas las zonas de reacción. En una realización, el etileno de reposición solo se distribuye a la zona de reacción i ($i > 1$). En una realización, la cantidad total de ATC reciente (reposición) solo se distribuye a la primera zona de reacción. En una realización, la cantidad total de ATC reciente (reposición) se distribuye a todas las zonas de reacción que reciben un flujo de alimentación a base de etileno.
- En una realización, cada alimentación a cada zona de reacción contiene el mismo sistema de ATC. En una realización adicional, el sistema de ATC de cada alimentación contiene un único ATC.
- 10 En una realización, cada una de las condiciones de polimerización en las zonas de reacción, independientemente, comprende una temperatura de pico <400 °C o <380 °C o <360 °C o <340 °C o <320 °C y una presión de entrada menor que 1000 MPa o menor que 500 MPa o menor que 400 MPa o menor que 350 MPa.
- 15 En una realización, la temperatura máxima de polimerización en la zona de reacción 1 es <260 °C o <255 °C o <250 °C o <248 °C o <246 °C o <244 °C o <242 °C o <240 °C. En una realización, la temperatura máxima de polimerización en las zonas de reacción 1 y 2 es <260 °C o <255 °C o <250 °C o <248 °C o <246 °C o <244 °C o <242 °C o <240 °C. En una realización, la temperatura máxima de polimerización en las zonas de reacción 1, 2 y 3 es <260 °C o <255 °C o <250 °C o <248 °C o <246 °C o <244 °C o <242 °C o <240 °C.
- En una realización, no se distribuye ATC reciente a la primera zona de reacción. En una realización, se distribuye del 0 % al 100 % del ATC reciente total a la primera zona de reacción.
- 20 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular y cada reactor tubular tiene una o más zonas de enfriamiento. En una realización, la velocidad promedio del procedimiento de la zona de reacción i es de 10 m/s a 20 m/s o de 12 m/s a 20 m/s o de 12 m/s a 18 m/s. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular y cada reactor tubular tiene una o más zonas de transferencia de calor. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular y cada reactor tubular está equipado con múltiples zonas de transferencia de calor y donde el calor se intercambia entre el lado de procedimiento y un medio de transferencia de calor.
- 25 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular y el enfriamiento y/o calentamiento a cada reactor es proporcionado por agua líquida presurizada que opera en un modo cocorriente y/o modo contracorriente, en múltiples zonas de enfriamiento que rodean al reactor. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular y el calentamiento a cada reactor es proporcionado por vapor presurizado.
- 30 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular y el enfriamiento y/o calentamiento a cada reactor es proporcionado por un fluido de transferencia de calor líquido (por ejemplo, un aceite de silicona y/o un poliglicol (por ejemplo, fluidos DOWTHERM)), operando en modo cocorriente y/o contracorriente, en múltiples zonas de enfriamiento que rodean al reactor.
- 35 En una realización, los tubos de reactor de alta presión usados para el conjunto del reactor están equipados típicamente con una camisa para permitir la transferencia de calor con la ayuda del medio de transferencia de calor que fluye a través de esta camisa. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular y cada reactor tubular está equipado con múltiples camisas y en donde cada camisa tiene una entrada y una salida y en donde las respectivas entradas y salidas de las dos o más camisas están conectadas en serie, entre sí, para formar una zona de transferencia de calor. En una realización adicional, las temperaturas de entrada de las zonas de transferencia de calor son uniformes y cada temperatura de entrada es de 20 °C a 240 °C. En otra realización, al menos dos temperaturas de entrada de las zonas de transferencia de calor son uniformes y en donde cada temperatura de entrada es de 20 °C a 240 °C. En otra realización, cada temperatura de entrada de una zona de transferencia de calor es diferente de las temperaturas de entrada de las otras zonas de transferencia de calor y cada temperatura de entrada es de 20 °C a 240 °C.
- 40
- 45 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular y cada reactor tubular está equipado con múltiples camisas y en donde cada camisa tiene una entrada y una salida y en donde las entradas y salidas de múltiples camisas están conectadas en serie, entre sí, para formar una o más zonas de transferencia de calor. En una realización adicional, las temperaturas de entrada de las zonas de transferencia de calor son uniformes, y cada temperatura de entrada es de 20 °C y 240 °C. En otra realización, al menos dos temperaturas de entrada de las zonas de transferencia de calor son uniformes, y en donde cada temperatura de entrada es de 20 °C y 240 °C. En otra realización, cada temperatura de entrada de una zona de transferencia de calor es diferente de las temperaturas de entrada de las otras zonas de transferencia de calor y cada temperatura de entrada es de 20 °C y 240 °C.
- 50
- 55 En una realización, la presión de descarga máxima del sistema compresor secundario está limitada a ≤ 310 MPa (3100 bar) o ≤ 300 MPa (3000 bar) o ≤ 290 MPa (2900 bar) o ≤ 280 MPa (2800 bar) o ≤ 270 MPa (2700 bar) o ≤ 260 MPa (2600 bar) o ≤ 250 MPa (2500 bar) o ≤ 250 MPa (2500 bar) o ≤ 240 MPa (2400 bar) o ≤ 230 MPa (2300 bar).
- En una realización, el rendimiento del sistema compresor secundario se maximiza para cumplir con la carga de diseño del sistema compresor secundario cuando funciona a presión de descarga máxima. En una realización, el rendimiento

del sistema compresor secundario se maximiza para cumplir con la carga máxima (mecánica o eléctrica) del accionamiento del sistema compresor secundario cuando funciona a presión de descarga máxima.

5 En una realización, el rendimiento del sistema compresor secundario se maximiza maximizando el tamaño del émbolo y/o del cilindro para cumplir con la carga de diseño del compresor secundario y/o la carga máxima (mecánica o eléctrica) del accionamiento del sistema compresor secundario cuando se opera a la presión de descarga máxima.

10 En una realización, dos o más descargas de émbolo se combinan para formar una alimentación del reactor y en donde estos émbolos están desfasados. Tal disposición permite la reducción de las fluctuaciones de flujo y las pulsaciones de presión en las líneas de descarga del compresor y las líneas de alimentación del reactor. En una realización, las descargas de 2, 3 o 4 émbolos están alineadas a una alimentación del reactor a base de etileno y en donde estas descargas están desfasadas entre sí. En una realización, las descargas de los múltiplos de 2 o 3 o 4 émbolos están alineadas a una alimentación del reactor y en donde las descargas en cada múltiplo están desfasadas. En una realización, las descargas de dos o más émbolos están alineadas a una alimentación de reactor a base de etileno y en donde estas descargas están desfasadas entre sí. En una realización, las descargas de los múltiplos de 2 o más émbolos están alineadas a una alimentación del reactor y en donde las descargas en cada múltiplo están desfasadas.

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

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

En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión (I₂) de 0,10 a 20,0 g/10 min.

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

Iniciadores

35 Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros inventivos a base de etileno. Un 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 iniciadores de radicales libres ejemplares incluyen peróxidos orgánicos que incluyen, entre otros, peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo o mezclas de los mismos. Además, se puede usar oxígeno como iniciador. En una realización, estos iniciadores de peróxido orgánico se usan en una cantidad del 40 0,001 % al 0,2 %, en peso, basado en el peso de monómeros polimerizables. El iniciador de peróxido puede caracterizarse y clasificarse con su temperatura de vida media en ciertos intervalos de tiempo. Por ejemplo, la temperatura de vida media a 0.1 h indica la temperatura a la cual un iniciador se disocia en radicales al 50 % en 0.1 h (o 6 minutos).

45 AkzoNobel muestra en su folleto *Initiators and reactor additives for thermoplastics* las temperaturas de vida media a 0.1, 1.0 y 10 horas para sus iniciadores comerciales de peróxido orgánico. Debido a los tiempos de residencia típicos de menos de cinco minutos en el sistema de reactor de alta presión y menos de dos minutos en las zonas de reactor individuales la temperatura de vida media a 0.1 h es relevante para la clasificación y selección de iniciadores de peróxido orgánico. Los peróxidos orgánicos se pueden clasificar en las siguientes clases: clase 1: iniciador de baja temperatura, con una temperatura de vida media a 0.1 hora, que varía de 70 °C a 120 °C. Estos peróxidos se usan típicamente para comenzar; clase 2: iniciador de temperatura media, con temperatura de vida media a 0.1 hora, que 50 varía de 120 °C a 150 °C; clase 3: iniciador de alta temperatura, con temperatura de vida media a 0.1 hora, por encima de 150 °C. Se cree que el oxígeno actúa mediante la formación de hidroperóxidos orgánicos intermedios, que típicamente se descomponen a temperaturas que comienzan en 180 °C, por lo tanto, el oxígeno puede considerarse como un iniciador de alta temperatura (clase 3).

55 Los peróxidos orgánicos a menudo se aplican en mezclas de iniciadores de baja y alta temperatura, para comenzar y/o acelerar el desarrollo de la temperatura por la clase de iniciador de temperatura más baja, mientras que la temperatura de control, respectivamente, la temperatura máxima de la zona para la zona de reacción del autoclave y

la temperatura de pico máxima para la zona del reactor tubular está controlada y determinada por la clase de iniciador de temperatura más alta.

El control de temperatura de una zona de reacción es, por lo tanto, una función de la suma molar de iniciadores de la clase de temperatura más alta, alimentada en cada zona, y puede verse afectado además por la eficiencia, en la cual los peróxidos de temperatura más alta aplicados se disociarán o generarán radicales de polimerización. La mezcla de iniciadores simples o múltiples, potencialmente diluidos con un disolvente, inyectados en una zona de reacción i se llama sistema de iniciación para la zona de reacción i. En una realización, el oxígeno se usa solo, o junto con otros iniciadores, como iniciador de alta temperatura. En una realización, el uso y la eficacia del iniciador se ven afectados por el denominado efecto de jaula o potencial para formar radicales de polimerización eficaces.

En una realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción, y el iniciador tiene una temperatura de vida media, a un segundo, mayor que 255 °C, preferiblemente mayor que 260 °C. En una realización adicional, tales iniciadores se usan a una temperatura de polimerización de pico de 320 °C a 350 °C. En una realización adicional, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo. Los ejemplos de tales iniciadores incluyen, entre otros, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaan) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles de Akzo Nobel y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible de United Initiators. Véanse también las Publicaciones Internacionales de las Patentes Internacionales núms. WO 02/14379 y WO 01/68723.

En una realización, la presión de polimerización, medida en la primera entrada del reactor, es de 100 MPa (1000 bar) a 400 MPa (4000 bar) o de 140 MPa (1400 bar) a 360 MPa (3600 bar) o de 180 MPa (1800 bar) a 320 MPa (3200 bar).

Dependiendo del paso final de procesamiento del artículo y el uso final, se establecen diferentes objetivos de calidad del producto para cada grado de producto. El índice de fusión, la densidad y la elasticidad de fusión son los parámetros principales para describir y medir la calidad del producto y la consistencia del producto producido. El índice de fusión refleja el peso molecular promedio y puede ajustarse y/o controlarse variando el nivel y la contribución de los sistemas de ATC. El nivel de ramificación de cadena corta (RCC) es un indicador de la densidad del producto, que típicamente se permite variar en ciertos rangos, por ejemplo $0.924 \pm 0.010 \text{ g/cm}^3$. El nivel de ramificación de cadena larga (FRCL) afecta enormemente a la distribución del peso molecular y, en consecuencia, a las propiedades viscoelásticas, por ejemplo, la resistencia a la fusión, y es importante en aplicaciones, como película soplada y fundida, espuma, revestimiento por extrusión, etc. Propiedades como el nivel de RCC y RCL se ven enormemente afectados por los niveles de presión y temperatura de polimerización aplicados. Además, el nivel de RCL también se ve afectado por el perfil de nivel de polímero en el sistema del reactor.

Aditivos

Una composición inventiva puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, entre otros, estabilizadores, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, rellenos, agentes deslizantes, retardantes de llama, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos del 10 % del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero inventivo. 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 procedimientos de fusión.

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 mezclas y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros adecuados para formar mezclas con los polímeros de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ejemplares para formar mezclas incluyen polímeros a base de propileno (tanto polipropileno de modificación por impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico como copolímeros aleatorios de propileno/etileno), varios tipos de polímeros a base de etileno, incluyendo LDPE de alta presión y radicales libres, LLDPE heterogéneamente ramificado (típicamente a través de catálisis Ziegler-Natta), PE lineal homogéneamente ramificado o sustancialmente lineal (típicamente a través de un solo sitio, incluida la catálisis de metaloceno), que incluye PE de reactor múltiple (composiciones «en el reactor» de PE heterogéneamente ramificado y PE homogéneamente ramificado, como productos descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 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.)), etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de etileno/alcohol vinílico, poliestireno, poliestireno modificado por impacto, ABS, copolímeros de bloque de estireno/butadieno y sus derivados hidrogenados (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Otros polímeros a base de etileno incluyen polímeros homogéneos, como plastómeros y elastómeros de olefina (por ejemplo, polímeros disponibles bajo las denominaciones comerciales AFFINITY Plastomers y ENGAGE Elastomers (The Dow Chemical Company) y EXACT (ExxonMobil Chemical Co.)). Los copolímeros a base de propileno (por ejemplo, los polímeros disponibles bajo la denominación comercial VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.) también pueden ser útiles como componentes en mezclas que comprenden un polímero inventivo.

Aplicaciones

- Los polímeros, las mezclas de polímeros y las composiciones de esta invención pueden emplearse en una variedad de procedimientos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles, que incluyen recubrimiento por extrusión sobre diversos sustratos; películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; recubrimientos; fibras y telas tejidas o no. Se puede usar un polímero de la invención en una variedad de películas, que incluyen, entre otras, películas transparentes y/o retráctiles, películas retráctiles de colación, películas estiradas moldeadas, películas de ensilaje, campanas extensibles, selladores y láminas posteriores de pañales. Otras aplicaciones adecuadas incluyen, entre otras, alambres y cables, juntas y perfiles, adhesivos; componentes de calzado y autopartes interiores.
- 5 La invención también proporciona un polímero a base de etileno hecho mediante un procedimiento inventivo. En una realización, el polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno. En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero a base de etileno. En una realización, el polímero a base de etileno es LDPE. En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm³. En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fusión de 0.1 a 1000 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm³ y un índice de fusión de 0.1 a 1000 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm³ y un índice de fusión de 0.1 a 100 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0.910 a 0,940 g/cm³ y un índice de fusión de 0.1 a 50 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm³ y un índice de fusión de 0.1 a 20 g/10 min. En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0.910 a 0.940 g/cm³ y un índice de fusión de 0.2 a 20 g/10 min. Un polímero inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en esta memoria descriptiva.
- 10 La invención también proporciona una composición que comprende un polímero inventivo a base de etileno. En una realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno. La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado una composición inventiva. En una realización, el artículo es una resina de recubrimiento por extrusión. En otra realización, el artículo es una película. En otra realización, el artículo es un material de aislamiento y/o una capa de protección alrededor de un alambre de metal. En otra realización, el artículo es espuma. Un artículo inventivo puede comprender la combinación de dos o más realizaciones como se describe en esta memoria descriptiva.
- 15 En una realización, Z_1/Z_i se controla para que sea mayor que 1. En una realización, Z_1/Z_i se controla para que sea menor que 1. En una realización, Z_1/Z_i se controla para que sea de 0.2 a 2.0 o de 0.3 a 1.8 o de 0.4 a 1.6 o de 0.5 a 1.5.
- 20 En una realización, el rendimiento del sistema compresor secundario se maximiza para cumplir con la carga de diseño del sistema compresor secundario cuando funciona a la presión de descarga máxima. En una realización, el rendimiento del sistema compresor secundario se maximiza para cumplir con la carga máxima (mecánica o eléctrica) del accionamiento del sistema compresor secundario cuando funciona a la presión de descarga máxima. En una realización, el rendimiento del sistema compresor secundario se maximiza maximizando el tamaño del émbolo y/o del cilindro para cumplir con la carga de diseño del compresor secundario y/o la carga máxima (mecánica o eléctrica) del accionamiento del sistema compresor secundario cuando funciona a la máxima presión de descarga.
- 25
- 30
- 35

Definiciones

- A menos que se indique lo contrario, que esté implícito en el contexto o que sea habitual en la técnica, todas las partes y los porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de prueba son actuales a la fecha de presentación de esta solicitud.
- Los términos «corriente de alimentación de etileno» o «alimentación a base de etileno» o «corriente de alimentación a base de etileno» o «alimentación de etileno», como se usan en la presente memoria, se refieren a una corriente de alimentación a una zona de reacción y que contiene una cantidad mayoritaria de etileno, basada en la cantidad molar de todos los componentes en la corriente de alimentación. Opcionalmente, uno o más agentes de transferencia de cadena, comonomeros, otros componentes del procedimiento (como aceite lubricante, disolvente, etc.) y/o impurezas (como, por ejemplo, productos de degradación del iniciador) pueden estar presentes en la corriente de alimentación.
- El término «flujo de alimentación a base de etileno total», como se usa en la presente memoria, se refiere a la suma de todos los flujos de alimentación a base de etileno alimentados a la configuración del reactor.
- El término «componentes de alimentación a base de etileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a etileno (reciente y/o reciclado), y opcionalmente ATC (reciente y/o reciclado), disolvente (reciente y/o reciclado), comonomero(s) (reciente(s) y/o reciclado(s)) y/u otros componentes (por ejemplo, incluidos, entre otros, aceite(s) de lubricación reciente(s) y/o reciclado(s), antioxidante(s), etano, metano y/o productos de disociación del iniciador) 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 (reciente y/o reciclado), y opcionalmente ATC (reciente y/o reciclado), disolvente (reciente y/o reciclado), comonomero(s) (reciente(s) y/o reciclado(s)) y/u otros componentes seleccionados entre los siguientes: aceite(s) de lubricación reciente(s) y/o reciclado(s), antioxidante(s), etano, metano y/o productos de disociación del iniciador. En otra realización, los componentes de alimentación a base de etileno
- 40
- 45
- 50
- 55

comprenden lo siguiente: etileno (reciente y/o reciclado), y opcionalmente ATC (reciente y/o reciclado), disolvente (reciente y/o reciclado), comonomero(s) (reciente(s) y/o reciclado(s)) y/u otros componentes seleccionados entre los siguientes: aceite(s) de lubricación reciente(s) y/o reciclado(s), antioxidante(s), etano, metano, iniciadores (por ejemplo, oxígeno) y/o productos de disociación del iniciador.

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

El término «conversión de etileno» o «nivel de conversión de etileno», como se usa en la presente memoria, se refiere a la fracción en peso del etileno alimentado al reactor, que se incorpora en el polímero final producido.

- 15 El término «composición», como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

- 20 El término «polímero» se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca, así, 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 traza de impurezas en la estructura del polímero) y el término «interpolímero» como se define a continuación. Pueden incorporarse cantidades traza de impurezas en el polímero y/o dentro de él. La cantidad traza de impurezas puede incluir restos iniciadores y otros componentes, como por ejemplo aceite lubricante, disolvente, etc., que muestran actividad de transferencia de cadena.

- 25 El término «interpolímero» se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere 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, basado en el peso del polímero y, opcionalmente, al menos un comonomero.

- 30 El término «interpolímero a base de etileno» se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y al menos un comonomero.

El término «copolímero a base de etileno» se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basada en el peso del copolímero, y un comonomero como los únicos tipos de monómero.

- 35 El término «frecuencia de ramificación de cadena larga (fRCL)» usado en la presente memoria se refiere a la relación, descrita a continuación, relacionada con la transferencia a pasos de polímero, que conduce a ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de C (o 500 unidades de etileno) convertidas en polietileno. Típicamente, fRCL es el número promedio del polímero completo. Esta relación puede determinarse mediante RMN o calcularse mediante simulaciones. Los números usados en la presente memoria se derivan por simulaciones. La fRCL derivada por simulaciones es la relación de transferencia a reacción de polímero tasa R_{RCL} y la tasa de propagación R_p y multiplicada la relación por 500 para la conversión de una unidad de etileno incorporada a 1000 átomos de carbono incorporados.
40 $R_{RCL} = k_{RCL} \cdot [Rad] \cdot [Pol]$ y $R_p = k_p \cdot [Rad] \cdot [Etileno]$. La relación R_{RCL}/R_p solo indicaría la frecuencia de formación de RCL por unidad de etileno convertida. Para derivar la fRCL total de todo el polímero, la relación debe integrarse sobre la temperatura, la presión y el perfil de conversión del reactor usado. Esto típicamente se realiza en un *software* de simulación como Predici by CiT o programas similares, que pueden resolver ecuaciones diferenciales.

- 45 El término «procedimiento de polimerización a alta presión», como se usa en la presente memoria, se refiere a un procedimiento de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una presión elevada (presión de entrada) de al menos 1000 bar (100 MPa).

- 50 Los términos «corriente de entrada» o «corriente de entrada de la zona de reacción», como se usa en la presente memoria, se refieren al flujo másico total o al flujo molar total en la entrada de una zona de reacción y consisten en el flujo másico o flujo molar transferido desde la zona de reacción anterior más las corrientes de alimentación a base de etileno opcionales, más opcionalmente la corriente de alimentación de ATC, más opcionalmente la corriente de alimentación de iniciador alimentada opcionalmente sola o junto con otra corriente de alimentación. Los términos «corriente lateral» o «corriente de alimentación lateral», como se usan en la presente memoria, se refieren a la corriente de alimentación a base de etileno, la corriente de alimentación del sistema ATC y/o el sistema iniciador, para zonas de reacción secuenciales.

- 55 El término «sistema de reactor», como se usa en la presente memoria, se refiere a los dispositivos usados para polimerizar y aislar un polímero. Dichos dispositivos incluyen, entre otros, uno o más reactores, precalentador(es) del

5 reactor, dispositivo(s) de enfriamiento del reactor monómero, compresor(es) secundario(s) (o hipercompresor(es)), compresor(es) primario(s)) y/o compresor(es) Booster. El término «configuración de reactor», como se usa en la presente memoria, se refiere a uno o más reactores, y opcionalmente uno o más precalentadores de reactor, usados para polimerizar un polímero. Tales reactores incluyen, entre otros, reactor(es) de autoclave, reactor(es) tubular(es) y combinaciones de autoclave y reactores tubulares.

El término «presión de entrada» o «presión de entrada al reactor», como se usa en la presente memoria, se refiere al nivel de presión en la primera entrada de la primera zona de reacción.

10 El término «zona de reacción», como se usa en la presente memoria, se refiere a una zona del reactor donde se inicia la reacción de polimerización o se reinicia mediante la adición de radicales libres o componentes que se disocian en radicales libres y/o generan radicales libres. Típicamente, el medio de reacción se calienta y/o enfría mediante un medio de transferencia de calor que fluye a través de una camisa alrededor del reactor. Una zona de reacción también puede comenzar con la adición de etileno reciente y/o reciclado y/o radicales libres o componentes que se disocian en radicales libres y/o generen radicales libres. El término «primera zona de reacción», como se usa en la presente memoria, se refiere a la primera zona del reactor donde la polimerización se inicia mediante la adición de radicales y/o componentes que se disocian en radicales y/o generan radicales. La primera zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de radicales y/o componentes que se disocian en radicales y/o generan radicales, y, opcionalmente, etileno y/o comonómero(s) reciente(s) y/o reciclado(s).

15 La expresión «temperatura máxima para una zona de reacción» o «temperatura de pico», como se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura más alta medida en una zona de reacción, por ejemplo, en una zona de reacción en autoclave (típicamente, indicada como temperatura máxima de la zona), en una zona de reacción tubular (típicamente indicada como temperatura de pico).

20 La expresión «temperatura promedio de polimerización de la zona de reacción i», como se usa en la presente memoria, se refiere al promedio de la temperatura de reiniciación y la temperatura de pico de la zona de reacción i. La expresión «temperatura promedio de polimerización del primer 40 % en peso de polímero formado», como se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura promedio de polimerización por la sección del reactor en la que se produce el 40 % en peso inicial de la cantidad final de polímero. La expresión «temperatura promedio de polimerización del último 60 % en peso de polímero formado», como se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura promedio de polimerización en la sección del reactor en la que se produce el último 60 % en peso del polímero total. Esta sección comienza al final de la sección del reactor donde se produce el primer 40 % del polímero final.

25 El término «presión de entrada del hipercompresor», como se usa en la presente memoria, se refiere a la presión en el lado de succión del sistema hipercompresor.

30 El término «sistema compresor secundario», como se usa en la presente memoria, se refiere a uno o más compresores más enfriadores opcionales, que se usan para comprimir una alimentación gaseosa en dos etapas de compresión, a saber, una primera etapa de compresión y una segunda etapa de compresión; típicamente, una corriente de alimentación a base de etileno se comprime desde la presión de succión del sistema compresor secundario hasta la presión de descarga de la primera etapa de compresión y se comprime adicionalmente en la segunda etapa de compresión hasta la presión de descarga final del sistema compresor secundario. La salida de la primera etapa de compresión junto con la entrada de la segunda etapa de compresión, más el (los) enfriador(es) opcional(es) también se denomina «etapa intermedia» del sistema compresor secundario. Típicamente, la primera etapa de compresión comprime desde una presión de succión, en el rango de 10 MPa (100 bar) a 35 MPa (350 bar), a una presión de la etapa intermedia, en el rango de 80 MPa (800 bar) a 160 MPa (1600 bar). Típicamente, la segunda etapa de compresión comprime desde una presión de la etapa intermedia, como se describió anteriormente, hasta una presión de descarga final, en el rango de 200 MPa (2000 bar) a 360 MPa (3600 bar).

35 El término «émbolo», como se usa en la presente memoria, se refiere a un dispositivo de presurización alternativa, dentro de un conjunto de cilindro, que comprime una alimentación gaseosa (por ejemplo, una alimentación a base de etileno) desde la presión de succión hasta la presión de la etapa intermedia del sistema compresor secundario o desde la presión de la etapa intermedia a la presión de descarga final del sistema de compresión secundario. Típicamente, el tamaño de un conjunto de émbolo y cilindro es uniforme dentro de una etapa de compresión (primera o segunda) de un sistema compresor secundario, pero difiere entre las etapas de compresión primera y segunda de un sistema compresor secundario. Cada émbolo está alojado dentro de un conjunto de cilindro.

40 El término «pulsación» se refiere a las condiciones de flujo no uniformes en la descarga del émbolo causadas por una operación alternativa, que incluye una etapa de llenado y suministro del conjunto del émbolo durante cada giro de rotación del eje de accionamiento del compresor. El patrón de flujo no uniforme causa una caída de presión variable en el sistema de descarga y, por lo tanto, condiciones de presión fluctuantes en la descarga del compresor y la corriente de alimentación a base de etileno. Cuando se combinan dos o más descargas de émbolo, se debe tener cuidado para garantizar que los patrones de flujo causados por las descargas de diferentes émbolos, usados para formar una corriente de alimentación del reactor a base de etileno, no se superpongan, minimizándose así las diferencias en flujo mínimo y máximo y en fluctuaciones de presión en la línea de alimentación al reactor. Preferiblemente, los patrones de flujo son complementarios (o desfasados) entre sí. Preferiblemente, los émbolos, que

están alineados con una corriente de alimentación al reactor a base de etileno, deben estar desfasados y/o ser múltiplos de 3 o 4 combinaciones de émbolo alineadas con la corriente de alimentación al reactor a base de etileno.

5 El término «carga máxima permitida» de un sistema compresor secundario se refiere a la fuerza mecánica máxima (carga) que se puede aplicar en el bastidor del compresor y/o los componentes asociados con los cilindros, los émbolos y los conjuntos de eje de conexión y accionamiento. La «carga máxima permitida» está determinada por el componente más débil. La carga máxima está determinada por la presión de diseño del fabricante de los componentes, así como por las fuerzas de inercia durante la operación.

10 El término «carga eléctrica máxima» de un sistema compresor secundario se refiere a la potencia máxima que un motor eléctrico, que acciona el compresor, puede suministrar en funcionamiento continuo, según el diseño del motor del fabricante.

El término «válvula separadora» se refiere a un dispositivo que controla la distribución de un flujo de alimentación (por ejemplo, una corriente de alimentación a base de etileno) desde el sistema compresor secundario y a dos o más zonas del reactor. El término «válvula de mariposa» se refiere a una válvula de control que se puede usar para aumentar o disminuir el flujo a través de una línea.

15 El compresor secundario o hipercompresor 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 RAP (reciclado a alta presión), y/o b) los componentes a base de etileno, cada uno proveniente del primario, cada uno a un nivel de presión requerido para alimentarse al reactor a su presión de entrada. Esta compresión puede tener lugar en una o varias etapas de compresión y puede combinarse con enfriamiento intermedio. El hiper comprende un compresor de émbolo alternativo y puede consistir en uno o varios bastidores de compresor.

20 El término «rendimiento del compresor secundario», como se usa en la presente 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 del reactor. El rendimiento secundario es una función del volumen de compresión y la densidad de los componentes de alimentación, por ejemplo, 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, para ser comprimidos. El término «corriente de descarga», como se usa en la presente memoria, se refiere a la corriente que proviene de la descarga de un compresor (por ejemplo, un compresor secundario).

30 El término «reciente», cuando se usa en la presente memoria, en referencia a un componente de alimentación a base de etileno (es decir, «etileno reciente», «ATC reciente»), se refiere al agente reaccionante proporcionado desde una(s) fuente(s) externa(s) y no proporcionado internamente desde una(s) fuente(s) reciclada(s). Por ejemplo, en una realización, se usa etileno reciente como «etileno de reposición» requerido para compensar el etileno consumido por la polimerización y/o perdido a través de, por ejemplo, la purga de etileno del procedimiento y el etileno residual en el polímero. El término «reciclado», cuando se usa en la presente memoria, en referencia a un agente reaccionante (es decir, «etileno reciclado», «ATC reciclado»), se refiere al agente reaccionante no reaccionado separado del polímero en el (los) separador(es) de alta presión y/o el separador(es) de presión baja y devuelto/comprimido al reactor.

Los términos «alimentación», «flujo de alimentación» o «corriente de alimentación», como se usa en la presente memoria, se refieren a componentes recientes y/o reciclados (por ejemplo, etileno, iniciador, ATC y/o disolvente) añadidos a una zona de reacción en una entrada.

40 El término «fracción molar», como se usa en la presente memoria, se refiere a la relación molar de un componente en una mezcla a los moles totales de los componentes de la mezcla. La fracción molar se puede determinar calculando las relaciones de cantidades molares o flujos molares. La expresión «fracción molar de etileno reciente alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)», como se usa en la presente memoria, se refiere a la cantidad molar de etileno reciente alimentado (a través de una corriente frontal) a la primera zona de reacción, dividido por la cantidad molar de etileno más comonomero(s) opcional(es) más ATC(s) opcional(es) alimentado(s) (a través de una corriente frontal) a la primera zona de reacción. La expresión «fracción molar de etileno reciente alimentado a la enésima zona de reacción (RZn)», como se usa en la presente memoria, se refiere a la cantidad molar de etileno reciente alimentado (a través de una corriente lateral) a la enésima zona de reacción dividida por la cantidad molar de etileno más comonomero(s) opcional(es) más ATC(s) opcional(es) alimentados (a través de una corriente lateral) a la enésima zona de reacción.

50 El término «sistema de ATC» incluye un único ATC o una mezcla de los ATC, añadidos al procedimiento de polimerización, típicamente para controlar el índice de fusión. Un sistema de ATC incluye un componente capaz de transferir un átomo de hidrógeno a una molécula de polímero en crecimiento que contiene un radical, por el cual se forma un radical en la molécula de ATC, que luego puede iniciar una nueva cadena de polímero. El ATC también se conoce como telógeno o telómero. Los términos «actividad del ATC» o «coeficiente de actividad de transferencia de cadena (valor Cs)», como se usan en la presente memoria, se refieren a la relación entre la «tasa de transferencia de cadena» a la «tasa de propagación de etileno». Véanse las referencias de Mortimer proporcionadas en la sección experimental a continuación.

Los términos «Z1/Zi», como se usan en la presente memoria, se determinan como sigue. La «concentración molar de

la zona del reactor de un ATC_j en una zona de reactor i ([ATC]_{ji})» se define como la «cantidad molar total de ese ATC alimentado (excluyendo una transferencia desde una zona de reacción anterior) a las zonas del reactor k = 1 a k = i» dividida por la «cantidad molar total de etileno alimentado (excluyendo una transferencia de una zona de reacción anterior) en las zonas del reactor 1 a i». Téngase en cuenta que i ≥ 1. Esta relación se muestra a continuación en la ecuación AC.

$$[ATC]_{ji} = \frac{\sum_{k=1}^i n_{ATC,jk}}{\sum_{k=1}^i n_{et,k}} \quad (\text{Ec. AC}).$$

En la ecuación AC, j ≥ 1, n_{ATC, jr} es la «cantidad de moles del jésimo ATC recién inyectado en la késima zona del reactor (donde k = 1 - i)» y n_{et, k} es la «cantidad de moles de etileno recién inyectado en la késima zona del reactor (donde k = 1 - i)».

La «actividad de transferencia de un ATC (sistema) en una zona del reactor i (Z_i)» se define como la «suma de la concentración molar de la zona del reactor de cada ATC en la zona del reactor» multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) - véase la ecuación BC. La constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) es la relación de las velocidades de reacción K_s/K_p, a una presión de referencia (1360 atm) y una temperatura de referencia (130 °C). Esta relación se muestra a continuación en la ecuación BC, donde n_{compi} es el número total de los ATC en la zona del reactor i. Téngase en cuenta que i ≥ 1 y n_{compi} ≥ 1.

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

El término «R_n = RZ1/RZ_n», como se usa en la presente memoria, para la zona de reacción n, se refiere a la relación de la «fracción molar de etileno reciente alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)» a la «fracción molar de etileno reciente alimentado a la zona de reacción n (RZ_n)».

Para la polimerización de homopolímeros de etileno, los valores de RZ1 y RZ_n se determinan de la siguiente manera: véanse las ecuaciones AE y BE a continuación.

$$RZ1 = \frac{n_{et, fresco, 1}}{n_{et, fresco, 1} + n_{et, 1}} \quad (\text{Ec. AE}), \quad RZn = \frac{n_{et, fresco, n}}{n_{et, fresco, n} + n_{et, n}} \quad (n \geq 2) \quad (\text{Ec. BE}),$$

donde

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

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

n_{et, 1} es el flujo molar de etileno desde el RAP reciclado alimentado a la zona de reacción 1 [mol/h],

n_{et, n} es el flujo molar de etileno desde el RAP alimentado a la reacción n [mol/h].

La ecuación AE y la ecuación BE, como se usa en la presente memoria, para calcular RZ1 y RZ_n, suponen que el 60 % en moles de la corriente de alimentación global a base de etileno al reactor proviene del flujo de reciclado a alta presión (RAP). El restante 40 % en moles de la corriente de alimentación a base de etileno proviene del primario, que incluye etileno reciente y flujo de reciclado a baja presión (RBP). El etileno reciente es el 33.3 % en moles, que incluye etileno convertido y perdido por el flujo de purga. Así, el flujo de reciclado a baja presión (RBP) es el 6,7 % en moles, que incluye etileno del RBP y fugas del prensaestopas del compresor secundario.

El término «sistema iniciador» incluye un único iniciador, o una mezcla de iniciadores, cada uno típicamente disuelto en un disolvente (por ejemplo, un disolvente hidrocarbonado) añadido al procedimiento de polimerización. El término «punto de inyección», como se usa en la presente memoria, se refiere a la ubicación de la entrada de un dispositivo (usado en un procedimiento de polimerización) donde se añade una corriente de alimentación al dispositivo. El término «condiciones de alimentación», como se usa en la presente memoria, se refiere a los flujos en moles de los componentes alimentados al reactor, por ejemplo, etileno, ATC, iniciadores y/o comonomero(s). El término «temperatura máxima de salida» o «temperatura antes de bajar», como se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura máxima al final de la última zona de reacción.

El término «velocidad del procedimiento en la reacción i», como se usa en la presente memoria, es el flujo volumétrico del procedimiento o componente a base de etileno dividido por el área de sección transversal del tubo del reactor, usado en una zona de reacción, y se calcula de la siguiente manera:

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

donde φ_i [m³/s] es el flujo volumétrico de los componentes totales (incluyendo monómero, comonomero, ATC,

impurezas, etc.) alimentado a la zona de reacción i , calculado dividiendo el flujo másico total alimentado a la reacción i a la densidad del flujo y d_i [m] es el diámetro interno del tubo de la zona del reactor i . El término «velocidad promedio del procedimiento en la zona de reacción i » se refiere a la velocidad promedio del procedimiento a lo largo de la zona de reacción i .

5 Métodos de ensayo

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

RMN de ^{13}C para ramificación

10 Preparación de la muestra: Cada muestra de polímero se prepara para RMN de ^{13}C añadiendo aproximadamente 2.7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno que contiene $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 0.025 M como agente de relajación a 0,25 g de muestra en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm. La muestra se disuelve y se homogeneiza calentando el tubo y su contenido a 150 °C usando un bloque de calentamiento y una pistola térmica.

15 Parámetros de adquisición de datos: Los datos se recopilan usando un espectrómetro Bruker de 400 MHz, equipado con una sonda CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquieren usando de 1280 a 2560 transitorios por archivo de datos, un retraso de repetición de pulso de 6 segundos, ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento inverso restringido con una temperatura de la muestra de 120 °C. Todas las mediciones se realizan en muestras que no giran en modo bloqueado. Se permite que las muestras se equilibren térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C están referenciados internamente a la tríada EEE a 30.0 ppm.

25 El LDPE contiene muchos tipos de ramificaciones; se observan, por ejemplo, ramificaciones de etilo, 1,3-dietilo, en un carbono cuaternario (dietilos geminales), C4, C5 y más largos, y si se usa buteno o propileno, ramificaciones C2 aisladas (de buteno) o ramificaciones C1 (metilo, de propileno). Todos los niveles de ramificación se determinan integrando el espectro de aproximadamente 40 ppm a 5 ppm y estableciendo el valor integral en 1000, luego integrando los picos asociados con cada tipo de ramificación, como se muestra en la tabla A a continuación. Las integrales de pico representan, entonces, el número de cada tipo de ramificación por 1000C en el polímero. En la última columna en la tabla A se describe el carbono asociado con cada rango integral. Se proporciona una medición directa de ramificaciones C6+ en LDPE, donde las ramificaciones largas no se distinguen de los «extremos de cadena». Este valor representa un nivel de ramificación que se define de manera diferente que en LLDPE, HDPE (ambos por sus siglas en inglés) y otros polímeros lineales. Se usa el pico de 32.2 ppm, que representa el tercer carbono del extremo de todas las cadenas o ramificaciones de 6 o más carbonos. Para obtener el número de ramificaciones C6+ mediante el mecanismo de ramificación de cadena larga, el número C6+ medido debe corregirse para la presencia de ambos grupos terminales de la cadena principal en las moléculas de LDPE y el uso potencial de alfa-olefinas con números de carbono ≥ 8 .

35 Tabla A: Tipo de ramificación y rangos integrales de RMN de ^{13}C usados para la cuantificación

Tipo de ramificación	Pico(s) integrado(s)	Identidad del (de los) pico(s) de carbono integrado(s).
1,3-dietilo	de aproximadamente 10.5 ppm a 11.5 ppm	ramificación 1,3-dietilo, metilos
C2 sobre carbono cuaternario	de aproximadamente 7,5 ppm a 8,5 ppm	2 ramificaciones etilo en un carbono cuaternario, metilos
C1	de aproximadamente 19.75 ppm a 20.50 ppm	C1, metilos
C4	de aproximadamente 23.3 ppm a 23.5 ppm	Segundo CH_2 en una ramificación de 4 carbonos, contando el metilo como el primer C
C5	de aproximadamente 32.60 ppm a 32.80 ppm	Tercer CH_2 en una ramificación de 5 carbonos, contando el metilo como el primer C
C6 o más (o C6+)	de aproximadamente 32.1 ppm a 32.3 ppm	El tercer CH_2 en cualquier ramificación de 6 o más carbonos de longitud

Parte experimental

Esquema de flujo usado para CP1 a CP3, CP1.1 y CP1.2

La figura 1 muestra un esquema de flujo generalizado de una configuración de planta de polimerización a alta presión simulada que contiene un reactor tubular, donde todos los componentes de un hipercompresor se envían a la primera zona de reacción (frontal) del reactor, que representa la configuración del reactor «todo el gas frontal». La corriente (1) es la reposición de etileno reciente, que se comprime junto con la salida del Booster por el primario a la corriente (2). La corriente (2) se combina con la corriente (18) de reciclado a alta presión a la corriente (3) y se envía a la entrada del sistema compresor secundario (hiper). El sistema compresor secundario presuriza la corriente de alimentación de etileno a un nivel suficiente y alimenta el reactor tubular a alta presión (reactor). La corriente (4) representa la alimentación de reposición (fresca) del sistema de ATC en esta configuración de reactor que podría alimentarse en la(s) entrada(s), etapa intermedia o salida del hiper. El sistema ATC puede consistir en uno o varios componentes y puede incluir composiciones variables. La corriente (6) presenta una alimentación potencial de comonomero. Las corrientes (6) de comonomero se pueden alimentar en la(s) entrada(s), etapas(s) intermedia(s), salida(s) del sistema compresor secundario y/o directamente en las zonas de reacción. La temperatura de descarga del sistema compresor secundario está típicamente en el rango de 60 °C a 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura de 130 °C a 180 °C, mientras que el etileno de la alimentación lateral se alimenta al reactor a la temperatura de descarga del sistema del compresor secundario o se enfría antes de alimentarse al reactor.

En el reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de un sistema o sistemas de iniciación de radicales libres inyectados, y/o activados, en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto establecido, regulando la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de inicio al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción y de haber aplicado múltiples pasos de enfriamiento la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10) y se separa en el separador a alta presión (SAP). El SAP separa la mezcla de reacción en una corriente (15) rica en etileno que contiene cantidades minoritarias de ceras y/o polímero ocluido y una corriente (11) rica en polímero que se envía al SBP (separador de baja presión) para una separación adicional. La corriente (15) de etileno 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 SBP se procesa adicionalmente en (12). El etileno eliminado en el SBP se alimenta al Booster, 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 Booster se combina con una corriente (1) de etileno de reposición y el primario lo comprime más.

Esquema de flujo de CP4 a CP6 e IP5.1

La figura 2 muestra un esquema de flujo generalizado de una configuración de planta de polimerización a alta presión simulada que contiene un reactor tubular. La corriente (1) es la reposición de etileno reciente que se comprime junto con la salida del Booster por el primario a la corriente (2). La corriente (2) del compresor primario se combina con el flujo (17) de reciclado a alta presión para formar la corriente (18). La corriente (18) se divide en corriente (4) y corriente (19). La corriente (19) se convierte en la corriente (5). Las corrientes (4) y (5) se envían al sistema compresor secundario. El comonomero (corrientes 6 y 7) y el ATC de reposición (corrientes 4 y 5) se inyectan en las corrientes (4) y (5). La corriente (9) de descarga del compresor secundario se envía a la primera zona de reacción (frontal), mientras que la corriente (8) se envía a través de la línea (20) como corriente lateral a la entrada de la segunda zona de reacción. La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de reposición (fresca) del sistema de ATC. Opcionalmente, el (los) comonomero(s) se pueden alimentar a través de las corrientes (6) y/o (7). Las corrientes de reposición de ATC (6) y/o (7) se pueden alimentar en la(s) entrada(s), etapa(s) intermedia(s), salida(s) del sistema compresor secundario y/o la(s) entrada(s) de las zonas de reacción. Las partes restantes del esquema se describen en la descripción de la figura 1.

Esquema de flujo usado para IP5.2 e IP5.3

La figura 3 representa la polimerización a alta presión en la que se envía etileno al frente (corriente 9) y al lado (corriente 20) del reactor. En la figura 3, el etileno reciente en la corriente (2) que proviene del compresor primario se envía a la corriente (4). Todas las demás corrientes restantes se analizan en la descripción de la figura 2 anterior.

Esquema de flujo de CP7 a CP9 e IP8.1

La figura 4 representa la polimerización a alta presión en la que se envía etileno al frente (corriente 9) y a dos entradas laterales (corriente (20) y corriente (21)) del reactor. Todas las demás corrientes restantes se analizan en la descripción de la figura 2 anterior.

Esquema de flujo de IP8.2 e IP10.2.

La figura 5 muestra un esquema de flujo generalizado de un sistema de reactor de polimerización a alta presión simulado que contiene un reactor tubular, donde todos los componentes de un hipercompresor se dividen en tres corrientes de alimentación a base de etileno al reactor. La corriente (1) es la reposición de etileno reciente que se comprime junto con la salida del compresor Booster por el compresor primario a la corriente (2). La corriente (2) se

envía a (19). La corriente 19 se envía a la corriente (19a) y el etileno restante de (19) se envía a través de la línea (3a) a (19b). La corriente (18) de reciclado a alta presión se alinea con la corriente (19c) y el etileno restante de (18) se envía a través de la línea (3b) a la línea (19b). Las corrientes (19c), (19b) y (19a) se comprimen mediante un sistema compresor secundario a la presión de entrada al reactor y se envían, respectivamente, a través de 9, 20 y 21 a la entrada de las zonas de reacción primera, segunda y tercera. La corriente (4), que representa la alimentación de reposición (fresca) del sistema de ATC en esta configuración de reactor también podría alimentarse en la(s) entrada(s), etapa intermedia o salida de la corriente (19c) de compresión del sistema compresor secundario. El sistema ATC puede consistir en uno o varios componentes y puede incluir composiciones variables.

La corriente (6) y la corriente (7) representan una alimentación de comonomero opcional que también se puede alimentar en la(s) entrada(s), etapa(s) intermedia(s), salida(s) del sistema compresor secundario. Opcionalmente, las corrientes (4) y (6) se pueden alinear a (19b) y/o (19a) también. La temperatura de descarga del sistema compresor secundario es típicamente de 60 °C a 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura de 130 °C a 180 °C, mientras que el etileno, alimentado a una alimentación lateral al reactor, se alimenta a la temperatura de descarga del sistema compresor secundario o se enfría antes de alimentarse al reactor. Todas las demás partes restantes del sistema del reactor se describieron anteriormente para la figura 1.

Esquema de flujo de CP10 a CP12, IP10.1, IP11.1 e IP12.1

El diagrama de flujo del procedimiento usado para CP10, CP11, CP12, IP10.1, IP11.1 e IP12.1 se muestra en la figura 6. Es un esquema de flujo generalizado de un sistema de reactor de polimerización a alta presión simulado que contiene un reactor tubular, donde las tres corrientes de alimentación a base de etileno se dividen y se mantienen separadas por el sistema compresor secundario. La corriente (1) es el etileno reciente (reposición), que se comprime junto con la salida del compresor Booster mediante el compresor primario a la corriente (2). La corriente (2) se combina con la corriente (17) del reciclado a alta presión para formar la corriente (18). El sistema ATC reciente (corriente 4) y el comonomero opcional (corriente 5) se pueden añadir a la corriente (18) para hacer la corriente (19). La corriente (19) se divide, después, en corriente (19a), corriente (19b) y corriente (19c), en la que la corriente (19a) se envía después de la compresión al frente del reactor mientras se envían la corriente (19b) y la corriente (19c) al lateral del reactor a través de la línea (20) y la línea (21). Todas las demás partes restantes del sistema del reactor se describieron anteriormente para la figura 2.

Simulaciones de polimerización

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

Las simulaciones de polimerización se lograron con Goto, modelo de simulación de LDPE, como se discutió anteriormente. Los datos cinéticos usados por *Goto et al.*, se derivaron de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a alta presión, realizados a temperaturas, presiones y concentraciones variables de polímeros, 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). Los pasos de reacción elementales son descritos por *Goto et al.* como sigue: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) retromordida o formación de RCC, iv) transferencia a polímero o formación de RCL, v) eliminación en beta de radicales secundarios que conducen a la formación de vinilo y vi) eliminación en beta de radicales terciarios que conducen a la formación de vinilideno.

Los datos cinéticos para las reacciones principales se muestran en la tabla 1, donde k_0 es el factor preexponencial o de frecuencia; E_a es la energía de activación, que refleja la dependencia de la temperatura e ΔV es el volumen de activación, que refleja la dependencia de la presión. Todas las constantes cinéticas son de *Goto et al.* excepto los valores de k_0 , E_a e ΔV para la retromordida, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (según lo analizado por la técnica RMN de ^{13}C) en polietileno de alta presión, en función de las condiciones de presión y temperatura.

Tabla 1: Constantes cinéticas para reacciones principales

Reacción	ko	Ea	ΔV
Unidades	m ³ /h/kmol	cal/mol	cm ³ /mol
Propagación	5.63E+11	10 520	-19.7
Terminación	3E+11	3000	13
Retromordida	2.6E+12	12 130	-14
Transferencia a polímero	1.75E+12	14 080	4.4
Eliminación en beta de rad. sec.	5.82E+11	15 760	-22.6
Eliminación en beta de rad. terc.	8.51E+10	14 530	-19.7

- En una polimerización por radicales libres a presión alta (presión de entrada ≥ 100 MPa), la ramificación puede formarse mediante las siguientes reacciones predominantes: a) reacciones de retromordida, que son reacciones intramoleculares, que conducen a ramificaciones de etilo y butilo, b) reacciones que incorporan alfa-olefinas en la molécula de polímero y usándose tales alfa-olefinas como agentes de transferencia de cadena (por ejemplo, propileno, 1-buteno, etc.); c) reacciones que implican transferencia a polímero que dan como resultado una ramificación de polímero con una longitud de carbonos que depende del número de inserciones de etileno antes de que esta ramificación termine. Por ejemplo, la transferencia intermolecular de hidrógeno conduce a la terminación de una molécula de polímero en crecimiento y a la reactivación de una molécula de polímero «muerta» o inactiva. Para las reacciones que implican la transferencia al polímero («c» arriba), teóricamente, esta reacción podría conducir a una longitud de ramificación que varíe desde ramificaciones de etilo y butilo hasta 1000 carbonos y más. La formación de ramificaciones de etilo y butilo por esta reacción solo ocurre a un nivel muy bajo e insignificante, típicamente menor que 0.1 por 1000 carbonos. Se forma una ramificación de cadena larga a partir de la transferencia de hidrógeno intermolecular («c» arriba) y conduce a un ensanchamiento de la distribución del peso molecular del polímero final. Para las reacciones bajo «b» anterior, la incorporación de una alfa-olefina no da como resultado el ensanchamiento de la distribución de peso molecular del polímero final. Se puede usar RMN de ¹³C para medir el nivel de ramificación de cadena larga (RCL), definido como C6 o superior; sin embargo, se pueden hacer correcciones al espectro de RMN para la presencia de cualquier alfa-olefina (ATC) con un número de carbonos de ocho o más, comparando los espectros de las muestras de polímeros hechas con y sin la presencia de alfa-olefina superior. La cinética desarrollada por Goto et al. y Yamamoto et al. se centra en la relación de las condiciones del procedimiento, como la temperatura, la presión y la concentración de polímero (expresada como unidades de etileno incorporadas), en los parámetros cinéticos de la transferencia de hidrógeno intermolecular («transferencia a polímero») y el impacto del nivel de transferencia de hidrógeno intermolecular sobre la distribución del peso molecular del polímero final. La tasa de ramificación de cadena larga es una función de la temperatura, la presión y la concentración de polímero (expresada como número de etilenos incorporados). La frecuencia de ramificación de cadena larga es una función de la relación de la tasa de ramificación de cadena larga frente a la propagación de etileno y/o comonómeros. La tabla 1 muestra que la ramificación de cadena larga tiene una energía de activación más alta que la velocidad de propagación y, por lo tanto, la frecuencia de ramificación de cadena larga será promovida por temperaturas de polimerización más altas.
- Los datos cinéticos para los ATC seleccionados se dan en la tabla 2. Las constantes cinéticas no se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas sobre el valor Cs (ks/kp) según lo determinado por Mortimer (véanse las referencias a continuación) y la cinética de propagación de etileno dada por Goto et al. (véase la tabla 1).

Tabla 2: Constantes cinéticas para los ATC seleccionados

Componente	Transferencia de cadena al modificador			Relaciones de reactividad	
	kao m ³ /h/kg mol	Ea cal/mol	ΔV cm ³ /mol	r ₁ (k ₁₁ k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ /k ₂₁)
Propileno (ATC)	2.20E+11	13 220	-16.7	3.10	0.77
Propionaldehído (ATC)	1.07E+11	9720	-8.4	0.00	0.00
Isobutano (ATC)	3.51E+11	14 020	-16.7	0.00	0.00

El propileno además de su funcionalidad ATC también actúa como comonómero, dando como resultado ramificaciones de metilo adicionales. Estas ramificaciones de metilo adicionales típicamente reducirán la densidad del polímero en un intervalo de 0.001 g/cm³ a 0.004 g/cm³. Además, la actividad del comonómero aumentará el nivel de consumo general por pase del reactor, por lo que se debe añadir más propileno para compensar el consumo como ATC así como comonómero.

Referencias

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

Sistema iniciador

La tabla 3 muestra que la temperatura y la presión tienen una influencia significativa, a través de la energía de activación (Ea) y el volumen de activación (ΔV), en las velocidades de propagación y las velocidades de terminación de radicales. La eficiencia del peróxido se ve afectada por la relación $K_p / K_t^{1/2}$, y, por lo tanto, aumentará con temperaturas más altas y/o niveles de presión más altos y disminuirá con temperaturas más bajas y/o niveles de presión más bajos. Por ejemplo, Theo van der Molen et al. (véase más arriba en las referencias) muestran en su artículo «"Light-off" temperature and consumption of 16 initiators in LDPE production» que el consumo de iniciadores para alcanzar cierto nivel de temperatura, en un reactor de LDPE de alta presión, se ve enormemente afectado por la presión de funcionamiento. Así, reducir la presión de funcionamiento sin aumentar la cantidad de sistema iniciador conducirá a una zona máxima o temperatura(s) de pico(s) más bajas y a un nivel de conversión de monómero más bajo para un sistema de reactor determinado y viceversa.

Tabla 3: Temperatura de vida media en diferentes instantes de cada peróxido orgánico(*)

Clasificación	Sistema iniciador(**)	Nombre químico	Temp. vida media [°C] 0.1 [h]
Clase 1	TRIGONOX 25	Peroxi-pivalato de terc-butilo	94
	TRIGONOX 21	Peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo	113
Clase 2	TRIGONOX F	Peroxiacetato de terc-butilo	139
	TRIGONOX 201	Peróxido de di-terc-amilo	150
Clase 3	TRIGONOX 101	2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexano	156
	TRIGONOX T	Peróxido de terc-butilcumilo	159
	TRIGONOX B	Peróxido de di-terc-butilo	164
	TRIGONOX 145-E85		164

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

Detalle de simulaciones de reactores tubulares

La tabla 4 y la tabla 5 presentan las configuraciones del reactor y las condiciones del procedimiento para polimerizaciones inventivas y comparativas. Los tipos de ATC usados para simulaciones, para controlar el índice de fusión, son propionaldehído (PA), propileno e isobutano. El PA tiene una actividad (Cs) de 0.33 con una conversión del 10 %, el propileno tiene una Cs de 0.0122 y una conversión asumida del 20 %, ya que tiene funcionalidad tanto de

ATC como de comonomero, medida por Mortimer a 1360 atm y 130 °C. El índice de fusión de los polímeros usados en las simulaciones es de 1 g/10 min y 10 g/10 min y puede extenderse fácilmente a un rango de IF más amplio. Las polimerizaciones se simulan para un reactor tubular de alta presión, que funciona a una presión de entrada al reactor menor o igual que 320 MPa (3200 bar), usando un rendimiento a base de etileno de 60 toneladas métricas por hora (excepto 35 Tm/h para CP2 y CP3, datos tomados de la Patente Japonesa JP05034422). El flujo a base de etileno que proviene del hipercompresor se divide por 100/0/0/0 (CP1 a CP3, CP1.1 y CP1.2) o 50/50/0/0 (CP4 a CP6, IP5.1, IP5.2 e IP5.3) o 25/25/50/0 (CP7 a CP9, IP8.1 e IP8.2) y 33/33/33/0 (CP10, CP11, CP12, IP10.1, IP10. 2, IP11.1 e IP12.1), lo que indica que la corriente a base de etileno podría enviarse completamente al frente, o distribuirse parcialmente por el frente y el lateral del reactor. Una configuración de reactor tubular comprende hasta varios miles de metros de longitud total, para cuatro o más zonas de reacción. En esta invención, la longitud del reactor varía de 1300 a 1500 metros, dependiendo de la configuración del reactor. Los diámetros interiores de los tubos del reactor varían de 27 mm a 54 mm, para la primera zona de reacción, y de 38 mm a 54 mm para la parte restante del reactor. Las dimensiones del reactor se seleccionan para mantener una buena velocidad de procedimiento de aproximadamente 12 m/s a 14 m/s. La caída de presión por el reactor es de alrededor de 50 MPa (500 bar) para todas las simulaciones. En todas las simulaciones, la corriente lateral se ha enfriado a 40 °C antes de alimentarse al reactor.

Los sistemas iniciadores que comprenden una mezcla de múltiples iniciadores individuales se inyectan en el reactor en diferentes ubicaciones para crear múltiples zonas de reacción y, así, crear un perfil de temperatura de cuatro picos y elevar la conversión general. La vida media de cada peróxido se enumera en la tabla 3. Típicamente, se han usado mezclas de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP); sin embargo, con bajas temperaturas de comienzo y/o reinicio se añadió peroxipivalato de terc-butilo (TBPIV) o, en caso de una temperatura de pico más baja, 270 °C o inferior, el DTBP fue reemplazado por peracetato de terc-butilo (TBPA).

Las temperaturas del agua, para enfriar o calentar las zonas de reacción, funcionan con una temperatura de entrada de 155 °C en modo contracorriente. Alternativamente, las temperaturas del agua pueden funcionar en otros entornos uniformes o no. Las zonas de enfriamiento pueden funcionar en modo de cocorriente y/o contracorriente. Las simulaciones se han realizado con una temperatura de entrada de la primera zona de reacción de 150 °C.

Derivación de la temperatura promedio de polimerización (TPP) del primer 40 % en peso (TPP_{40 %}) de polímero formado y el último 60 % en peso (TPP_{60 %}) del polímero final formado

Supóngase que se alcanza el 40 % en peso de la formación de polímero dentro de la zona de reacción 3 a la longitud del reactor L_{3,a} indicado por «Tp, Z3, a» (véase la figura 7). La cantidad de polímero que pertenece al primer 40 % en peso del polímero final se calcula en (Ec. 1).

$$M_{P40 \%} = 0.4x M_{polimero\ total\ producido} \quad [kg/h] \quad (Ec. 1).$$

Esta cantidad de formación de polímero se puede alcanzar en la primera o la segunda o la tercera zonas de reacción. En el siguiente ejemplo de cálculo, el primer 40 % en peso del polímero final se forma en la tercera zona de reacción.

La zona de reacción 3 se considera como dos zonas de reacción separadas, llamadas Z3, a y Z3, b. Téngase en cuenta que Z3, a tiene reinicio y temperaturas de pico de T_{reinc., Z3} y T_{P, Z3, a}, respectivamente. Posteriormente, T_{p, Z3, a} se convierte en la temperatura de reinicio de la zona de reacción Z3, b.

El resultado de la simulación del procedimiento podría no revelar exactamente la temperatura que pertenece al punto de formación del 40 % en peso de polímero, pero las temperaturas en las ubicaciones anteriores y posteriores están disponibles. La temperatura que pertenece al punto de formación del 40 % de polímero se calcula a partir de los datos puntuales anteriores y posteriores que siguen al cálculo siguiente.

Cálculo de T_{p, Z3, a} (temperatura de polimerización al 40 % en peso de polímero formado)

$$T_{P,Z3,a} = \frac{40\% - \%_{P,Z3,a}^-}{\%_{P,Z3,a}^+ - \%_{P,Z3,a}^-} x (T_{P,Z3,a}^+ - T_{P,Z3,a}^-) + T_{P,Z3,a}^- \quad (Ec. 2),$$

véase la figura 7 para una demostración que

respalda la ecuación. 1, donde $\%_{P,Z3,a}^-$ y $\%_{P,Z3,a}^+$ son el porcentaje en peso de la formación del polímero por debajo (antes) y por encima (después) del 40 % en peso de formación de polímero (justo en las posiciones izquierda y derecha de «Tp, 3, a» o L3, a en la figura 7). Los datos puntuales se toman directamente de los resultados de la simulación del procedimiento. T_{P,Z3,a}⁻ y T_{P,Z3,a}⁺ son las temperaturas a la izquierda y a la derecha de T_{p, Z3, a}, correspondientes a $\%_{P,Z3,a}^-$ y $\%_{P,Z3,a}^+$ [°C]. La producción acumulada en la longitud del reactor (L) se indica con «M_{P, L}». «L» se define como la longitud del reactor desde la primera entrada de la primera zona de reacción hasta la ubicación de interés en el reactor. La producción en la zona de reacción (Zi) se indica mediante «M_{P, Zi}», donde «i» indica el número de la zona de reacción. La producción acumulada al final de la zona de reacción i se indica con «M_{P, L, Zi}». La cantidad de polímero producido en la zona de reacción Z3, a y Z3, b se calcula mediante las siguientes ecuaciones.

$$M_{P,Z3,a} = M_{P40\%} - M_{P,Z1} - M_{P,Z2} \quad [\text{kg/h}] \quad (\text{Ec. 3}),$$

$M_{P,Z3,b} = M_{P,Z3} - M_{P,Z3,a}$ [kg/h] (Ec. 4). Similar a la siguiente zona de reacción (por ejemplo, la zona de reacción (i + 1)), se aplican las siguientes ecuaciones.

$$M_{P,Z4} = M_{P,L4} - M_{P,Z3,b} \quad [\text{kg/h}] \quad (\text{Ec. 5}),$$

5 donde $M_{P,Z1}$, $M_{P,Z2}$, $M_{P,Z3}$, $M_{P,Z3,a}$, $M_{P,Z3,b}$, $M_{P,Z4}$ son la cantidad de polímero formado en la zona de reacción 1, 2, 3, 3a, 3b y 4 [kg/h], respectivamente. La temperatura promedio de polimerización de cada zona de reacción (o zona de reacción i) es una temperatura promedio de reinicio y temperatura de pico.

$$\bar{T}_{P,Zi} = \frac{T_{\text{reiniciación},Zi} + T_{P,Zi}}{2} \quad [^{\circ}\text{C}] \quad (\text{Ec. 6}),$$

donde i puede ser la primera, segunda, tercera o cuarta zonas de reacción. Las $TPP_{40\%}$ y $TPP_{60\%}$ se calculan en (Ec. 7) y (Ec. 8) como sigue.

$$10 \quad APT_{40\%} = \frac{M_{P,Z1} \times \bar{T}_{P,Z1} + M_{P,Z2} \times \bar{T}_{P,Z2} + M_{P,Z3,a} \times \bar{T}_{P,Z3,a}}{M_{P40\%}} [\text{kg/h}] \quad (\text{Ec. 7}),$$

$$APT_{60\%} = \frac{M_{P,Z3,b} \times \bar{T}_{P,Z3,b} + M_{P,Z4} \times \bar{T}_{P,Z4}}{M_{P,Z3,b} + M_{P,Z4}} [\text{kg/h}] \quad (\text{Ec. 8}),$$

$\Delta APT_{(60-40)\%} = APT_{60\%} - APT_{40\%}$ [kg/h] (Ec. 9), donde $M_{P,Zi,a}$ es la cantidad de polímero producido en la zona de reacción Zi, a.

$$15 \quad M_{P40\%} = 0.4 \times M_{\text{polímero total producido}} \quad [\text{kg/h}] \quad (\text{Ec. 10}).$$

Ejemplo de cálculo de $TPP_{40\%}$, $TPP_{60\%}$ e $\Delta TPP_{(60-40)\%}$ para

IP8.1.

El resultado de la simulación del procedimiento muestra que el 40 % en peso del polímero final se forma en la zona de reacción 3. Al 38.8 % en peso del polímero final formado a una temperatura de 206 °C. Al 41.8 % en peso de polímero final formado a una temperatura de 217 °C. La temperatura en el primer 40 % del polímero formado es

$$T_{P,Z3,a} = \frac{40\% - 38.8\%}{41.8\% - 38.8\%} \times (217^{\circ}\text{C} - 206^{\circ}\text{C}) + 206^{\circ}\text{C} = 211^{\circ}\text{C},$$

20 $M_{P40\%} = 0.4 \times M_P$ (polímero total producido) = $0.4 \times 19\,128 = 7651$ [kg/h]. La cantidad de polímero formado en la zona de reacción Z1 es 1494 [kg/h]. La cantidad de polímero formado en las zonas de reacción (1 + 2) o $M_{P,L,Z2}$ (la cantidad de polímero acumulativo formado al final de la zona de reacción 2 en la figura 7) es 4399 [kg/h]. La cantidad de polímero formado en las zonas de reacción (1 + 2 + 3) o polímero acumulativo en la posición del reactor L3 ($M_{P,L,Z3}$) es 14 388 [kg/h]. La cantidad de formación de polímero al final de la zona de reacción 4 (o al final del reactor en este caso) es 19 128 [kg/h].

25 Así, la cantidad calculada de polímero formado en cada subzona de reacción relevante es la siguiente:
 $M_{P,Z3,a} = M_{P40\%} - M_{P,L,Z2} = 7651 - 4399 = 3253$ [kg/h],

$$M_{P,Z3,b} = M_{P,L,Z3} - M_{P,Z3,a} - M_{P,L,Z2} = 14\,388 - 3253 - 4399 = 6737$$
 [kg/h],

30 $M_{P,Z4} = M_{P,L,Z4} - M_{P,L,Z3} = 19\,128 - 14\,388 = 4740$ [kg/h]. Temperaturas promedio de polimerización de cada zona de reacción, $TPP_{40\%}$ en peso, $TPP_{60\%}$ en peso e $\Delta TPP_{(60-40)\%}$ son como sigue:

$$\bar{T}_{P,Z1} = \frac{150^{\circ}\text{C} + 240^{\circ}\text{C}}{2} = 195^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{T}_{P,Z2} = \frac{140^{\circ}\text{C} + 240^{\circ}\text{C}}{2} = 190^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{T}_{P,Z3,a} = \frac{141^{\circ}\text{C} + 211^{\circ}\text{C}}{2} = 176^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{T}_{P,Z3,b} = \frac{211^{\circ}\text{C} + 302^{\circ}\text{C}}{2} = 256^{\circ}\text{C}$$

$$35 \quad \bar{T}_{P,Z4} = \frac{240^{\circ}\text{C} + 302^{\circ}\text{C}}{2} = 271^{\circ}\text{C}$$

$$APT_{40\% \text{ en peso}} = \frac{M_{P,Z1} \times \bar{T}_{P,Z1} + M_{P,Z2} \times \bar{T}_{P,Z2} + M_{P,Z3,a} \times \bar{T}_{P,Z3,a}}{M_{P,Z1} + M_{P,Z2} + M_{P,Z3,a}} = \frac{1494 \times 195 + 2905 \times 190 + 3253 \times 176}{1494 + 2905 + 3253} = 185 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$APT_{60\% \text{ en peso}} = \frac{M_{P,Z3,b} \times \bar{T}_{P,Z3,b} + M_{P,Z4} \times \bar{T}_{P,Z4}}{M_{P,Z3,b} + M_{P,Z4}} = \frac{6373 \times 256 + 4740 \times 271}{6373 + 4740} = 262 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$\Delta APT_{(60-40)\%} = APT_{60\%} - APT_{40\%} = 262^\circ\text{C} - 185^\circ\text{C} = 77 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Distribución de peso molecular normalizada (DPM)

La distribución de peso molecular (que representa la relación entre $(dw/d\log M)$ y $\log M$) es un parámetro importante usado en los diseños de polimerización, desarrollo, mejora y operación de los procedimientos. Es necesario determinar los tipos de polímeros producidos (DPM ancha o estrecha) que proporcionan las propiedades deseadas del producto. Los datos de DPM normalizada se pueden obtener usando el paquete de *software* comercial PREDICI (con licencia del Dr. M. Wulkow, Computing in Technology, GmbH, Pater-Klbe-Straße 7, D-26180 Rastede, Alemania), para construir una DPM a partir de la cinética de polimerización (cinética Goto en este estudio) mediante la resolución de ecuaciones de equilibrio de población de polímeros. Las entradas requeridas para PREDICI son la cinética de Goto usada y los flujos de monómero y/o comonómero, iniciador y ATC, y perfiles de presión y temp., así como el tiempo transcurrido, todo lo cual se puede obtener de la simulación del procedimiento. El paquete de *software* PREDICI se puede usar para generar datos de DPM normalizada.

En este estudio, se calculó la DPM de cada polímero y posteriormente se normalizó con la DPM de CP1 (100/0/0/0), a continuación (Ec. 11). El valor de la DPM simulada para CP1 es 5.71.

$$DPM_{normalizada} = \frac{DPM_{ejemplo}}{DPM_{CP1}} \times 100 \text{ } \% \quad (\text{Ec. 11}).$$

Polimerizaciones comparativas para reactores tubulares: CP1, CP1.1, CP1.2, CP2 y CP3

Las simulaciones de los polímeros comparativos CP1, CP1.1, CP1.2, CP2 y CP3 se han realizado para la configuración del reactor 100/0/0/0 (donde la corriente de alimentación a base de etileno se envía completamente a la primera zona de reacción). El diámetro del tubo interno del reactor es de 54 mm, lo que da una velocidad de procedimiento promedio de 13,6 m/s en toda la longitud del reactor. En las simulaciones CP1, CP1.1, CP1.2, la presión de entrada al reactor y el nivel de conversión general se mantienen, respectivamente, a 280 MPa (2800 bar) y al 31,9 %. El nivel de conversión se mantiene en el nivel objetivo ajustando las últimas temperaturas de pico, como se muestra en CP1.1 y CP1.2. Aunque casi todas las simulaciones se realizaron para productos con un índice de fusión de 1 g/10 min las simulaciones y las tendencias pueden extenderse fácilmente a diferentes índices de fusión y tipos de ATC. En las simulaciones para la configuración del reactor 100/0/0/0, todo el ATC, reposición y reciclado, se alimenta a la primera zona de reacción. Se pueden encontrar más detalles en la tabla 4 y la tabla 5.

En el CP1, el etileno se polimeriza con altas temperaturas de pico de 290, 290, 290 y 290 °C en las cuatro zonas de reacción, lo que da como resultado un contenido de RCL de 3.13/1000C en el producto final. La temperatura del primer 40 % de polímero producido ($TPP_{40\%}$) y el último 60 % de polímero ($TPP_{40\%}$) son 231 °C y 272 °C, correspondientes a un $\Delta TPP_{(60-40)\%}$ de 42 °C.

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

$$DPM_{normalizada} = \frac{DPM_{CP1}}{DPM_{CP1}} \times 100 \text{ } \% = 100 \text{ } \%$$

La DPM de CP1 se usa para calcular los valores de DPM normalizada indicados en la tabla 6. La $TPP_{40\% \text{ en peso}}$ para CP1.1 es mucho más baja que para CP1, es decir, 204 °C frente a 231 °C y, por lo tanto, $\Delta TPP_{(60-40)\%}$ aumenta de 42 °C a 77 °C. El nivel general de RCL aumenta, lo que resulta en una DPM ligeramente más ancha (el 103 % frente al 100 %). La reducción de la $TPP_{40\% \text{ en peso}}$ no da como resultado un estrechamiento de la DPM. Se han observado resultados similares para el CP1.2 donde se aplican temperaturas de pico de 240 °C/240 °C/318 °C/318 °C, dando una $TPP_{40\% \text{ en peso}}$ similar a la del ejemplo CP1.1.

Se han llevado a cabo simulaciones adicionales usando la configuración del reactor y las condiciones del procedimiento, descritas en la Patente Japonesa JP05034422, y se muestran en CP2 y CP3 (véanse las tablas 4 y 5). Estas dos simulaciones se usan para hacer polímeros con DPM estrecha a una presión de entrada al reactor baja de 240 MPa (2400 bar). Se muestra que el funcionamiento para la primera temperatura de pico más baja (230 °C en CP2) da una $TPP_{40\%}$ más alta, $TPP_{60\%}$ más alta, $fRCL$ final más alta, así como un mayor nivel de conversión que el funcionamiento con igual temperatura en las zonas de reacción (véase el caso CP3). Téngase en cuenta que los niveles de conversión de esas simulaciones son el 23.0 % y el 22.6 %, respectivamente.

Polimerizaciones comparativas para reactores tubulares: CP4, CP5 y CP6

CP4 a CP6 representan la configuración del reactor de alta presión con una distribución de alimentación de etileno de

50/50/0/0 por las zonas de reacción. Las simulaciones se realizaron para un producto con IF 1 y usando un ATC con $C_s = 0.33$. En CP4, CP5 y CP6, el etileno reciente proveniente del compresor primario y el etileno reciclado proveniente del RAP se distribuyen equitativamente por ambas corrientes de alimentación del reactor, lo que resulta en una concentración de alimentación de ATC ($Z_1/Z_i = 1$) uniforme a lo largo del reactor.

- 5 En CP4 se aplican las temperaturas de pico de 290, 290, 290 y 290 °C y una presión de entrada al reactor de 320 MPa (3200 bar), lo que resulta en una DPM normalizada del 104 % y un nivel de conversión del 31.9 %. Al reducir la presión de entrada al reactor al nivel de 280 MPa (2800 bar), la DPM normalizada aumenta al 119 %, mientras se mantiene el nivel de conversión al 31.9 % (véase CP5). CP6 muestra cuánto se deben reducir las temperaturas de pico, es decir, 282, 282, 82 y 282 °C, para alcanzar un nivel de DPM normalizada similar al de CP4. También se
- 10 mantienen otras propiedades, en términos de fRCL y TPP, en un nivel similar al de CP4, excepto por la conversión general más baja (el 30.7 % frente al 31.9 %).

Polimerizaciones comparativas para reactores tubulares: CP7 a CP12.

- Las condiciones del procedimiento y las propiedades del producto de CP7 a CP9 comparativos son muy similares a las de los ejemplos comparativos de CP4 a CP6; excepto por la distribución de alimentación de etileno de 25/25/50/0 frente a 50/50/0/0. En CP7-CP9, el etileno reciente que proviene del compresor primario y el etileno reciclado que proviene del RAP y el ATC (reposición y reciclado) se distribuyen proporcionalmente por las corrientes de alimentación del reactor, lo que resulta en una concentración de alimentación de ATC igual a lo largo del reactor. Además, los ejemplos de CP10 a CP12 muestran las condiciones del procedimiento y las propiedades de los polímeros simulados usando una distribución de corriente de alimentación a base de etileno igual en una configuración de reactor
- 20 33/33/33/0. Esta distribución de flujo igual para las zonas de reacción es adecuada para sistemas de compresión secundarios, que comprenden 3, 6, 9, 12, 15, etc., émbolos en la segunda etapa de compresión del compresor secundario. Las propiedades del polímero simulado se muestran en la tabla 6. Se puede encontrar información detallada sobre las condiciones del procedimiento en la tabla 4 y en la tabla 5.

Tabla 4: Configuraciones de procedimiento y condiciones de funcionamiento

Distribución de alimentación de etileno, % en moles ^A	Ejemplo	Temperatura Cl	Temperatura pico	Temp. comienzo/reinicio.	Conversión	Presión entrada reactor	Rendimiento de hiper	Diámetro interior del reactor	Longitud del reactor
		[°C]	[°C]	[°C]	[%]	[bar (MPa)]	[Tm/h]	[mm]	[m]
100/0/0/0	CP1	N/A	290/290/290/290	150/251/256/262	31.9	2800 (280)	60	54/54/54/54	374/323/374/337 (longitud total 1408)
	CP1.1	N/A	240/302/302/302	150/211/263/270	31.9	2800 (280)			
	CP1.2	N/A	240/240/318/318	150/211/215/284	31.9	2800 (280)			
	CP2	N/A	230/240/250/255	150/206/207/225	23.0	2400 (240)			
	CP3	N/A	244/244/244/244	150/210/210/221	22.6	2400 (240)			
50/50/0/0	CP4	40	290/290/290/290	150/169/262/264	31.9	3200 (320)	60	46/46/46/46	210/210/210/180 (longitud total 810)
	CP5	40	290/290/290/290	150/169/262/264	31.9	2800 (280)			
	IP5.1	40	240/295/295/295	150/140/259/261	31.9	2800 (280)			
	IP5.2 ^(*)	40	240/294/294/294	150/140/257/260	31.9	2800 (280)			
	IP5.3 ^(**)	40	240/294/294/294	150/140/257/260	31.9	2800 (280)			
	CP6	40	282/282/282/282	150/165/246/251	30.7	2800 (280)			
	CP7	40	290/290/290/290	150/167/170/240	31.9	3200 (320)			
	CP8	40	290/290/290/290	150/165/168/231	31.9	2800 (280)			
	IP8.1	40	240/240/302/302	150/140/141/240	31.9	2800 (280)			
25/25/50/0	IP8.2 ^(**)	40	240/240/300/300	150/140/140/238	31.9	2800 (280)	60	27/38/54/54	136/153/663/337 (longitud total 1289)
	CP9	40	276/276/276/276	150/149/158/218	30.2	2800 (280)			

Distribución de alimentación de etileno, % en moles ^A	Ejemplo	Temperatura Cl	Temperatura pico	Temp. comienzo/reinicio.	Conversión	Presión entrada reactor	Rendimiento de hiper	Diámetro interior del reactor	Longitud del reactor
		[°C]	[°C]	[°C]	[%]	[bar (MPa)]	[Tm/h]	[mm]	[m]
33/33/33/0	CP10	40	290/290/290/290	150/168/210/226	31.9	2800 (280)			
	IP10.1	40	240/240/301/301	150/142/173/236	31.9	2800 (280)			
	IP10.2 (**)	40	240/240/298/298	150/141/172/233	31.9	2800 (280)			
	CP11	40	290/290/290/290	150/168/210/225	31.7	2800 (280)	60	31/45/54/54	136/153/595/338 (longitud total 1272)
	IP11.1	40	240/240/303/303	150/142/174/238	31.7	2800 (280)			
	CP12	40	290/290/290/290	150/166/207/214	34.0	2800 (280)			
	IP12.1	40	240/240/302/302	150/141/302/302	34.0	2800 (280)			

(*) Distribución de etileno reciente para el lateral e igual distribución de ATC reciente ($Z1/Zi = 1$), (**) Distribución de ATC reciente para el frente ($Z1/Zi > 1$) y distribución de etileno reciente para el lateral; A) % molar de etileno más ATC alimentado a cada zona de polimerización indicada y cada porcentaje molar basado en los moles totales de etileno y ATC alimentados a la polimerización. El primer porcentaje representa el porcentaje en moles de etileno más ATC alimentado a la primera zona de reacción.

Tabla 5: Agente de transferencia de cadena (ATC) y distribución de etileno para cada zona de reacción

Distribución de alimentación de etileno, % en moles		Ej.	IF (g/10 min)	Actividad de ATC (Cs)	RZ1	RZ2	RZ3	R2	R3	Z1/Z2	Z1/Z3		
100/0/0/0		CP1	1	0.33	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1	1		
		CP1.1	1	0.33	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1	1	
		CP1.2	1	0.33	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1	1	
		CP2	1	0.33	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1	1	
		CP3	1	0.33	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	1	1	
		CP4	1	0.33	0.333	0.333	N/A	N/A	1	N/A	1	1	
		CP5	1	0.33	0.333	0.333	N/A	N/A	1	N/A	1	1	
		IP5.1	1	0.33	0.333	0.333	N/A	N/A	1	N/A	1	1	
		IP5.2	1	0.33	0.33	0	0.667	N/A	0	N/A	1.45	1.45	
		IP5.3	1	0.33	0.33	0	0.667	N/A	0	N/A	1.55	1.55	
50/50/0/0		CP6	1	0.33	0.333	0.333	N/A	1	N/A	1	1		
		CP7	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1		
		CP8	1	0.33	0.333	0.333	0.333	0.333	1	1	1		
		IP8.1	1	0.33	0.333	0.333	0.333	0.333	1	1	1		
		IP8.2	1	0.33	0.33	0	0	0.666	0	0	1.14	1.61	
		CP9	1	0.33	0.333	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1	
		CP10	1	0.33	0.333	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1	
		IP10.1	1	0.33	0.333	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1	
		33/33/33/0		CP10.1	1	0.33	0.333	0.333	0.333	0.333	0.333	1	1

Distribución de alimentación de etileno, % en moles		Ej.	IF (g/10 min)	Actividad de ATC (Cs)	RZ1	RZ2	RZ3	R2	R3	Z1/Z2	Z1/Z3
		IP10.2	1	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1.18	1.65
		CP11	1	0.0122	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
		IP11.1	1	0.0122	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
		CP12	10	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1
		IP12.1	10	0.33	0.333	0.333	0.333	1	1	1	1

Tabla 6: Propiedades de los polímeros simulados.

Distribución de alimentación de etileno, % en moles	Ej.	RCC	fRCL final	Mp/Mn normalizada	TPP ₄₀ %	TPP ₆₀ %	ΔTPP (60-40) %
		[1/1000C]	[1/1000C]	[%]	°C	°C	°C
100/0/0/0	CP1	22.91	3.13	100	231	272	42
	CP1.1	23.06	3.32	103	204	281	77
	CP1.2	23.08	3.48	104	204	276	72
	CP2	20.04	1.69	51	197	231	34
	CP3	19.94	1.60	49	190	230	40
50/50/0/0	CP4	20.68	2.55	104	210	269	59
	CP5	22.47	3.10	119	209	266	57
	IP5.1	22.09	3.10	102	192	274	82
	IP5.2	22.00	3.07	83	192	273	81
	IP5.3	22.00	3.07	80	192	273	81
	CP6	21.71	2.76	103	208	261	54
25/25/50/0	CP7	20.65	2.65	137	220	255	35
	CP8	22.40	3.21	164	218	249	31
	IP8.1	21.80	3.14	121	185	262	77
	IP8.2	21.65	3.09	87	184	260	76
	CP9	20.97	2.62	121	206	236	31
33/33/33/0	CP10	22.67	3.20	152	225	255	31
	IP10.1	21.87	3.09	115	193	260	67
	IP10.2	21.68	3.03	82	192	258	66
	CP11	26.50	3.27	213	224	255	31
	IP11.1	26.10	3.22	175	193	261	68
	CP12	22.81	3.38	116	225	251	27
	IP12.1	22.11	3.29	89	193	261	68

Polimerización inventiva IP5.1, IP5.2, IP5.3, IP8.1, IP8.2, IP10.1, IP10.2, IP11.1 e IP12.1.

- 5 Los polímeros de la invención se han simulado usando diferentes configuraciones de reactor y condiciones de operación, así como otros parámetros importantes del procedimiento, como la distribución de etileno reciente y/o ATC reciente (véanse la tabla 4 y la tabla 5 para obtener más detalles). Se han llevado a cabo IP5.1, IP5.2 e IP5.3 a un nivel de presión de 280 MPa (2800 bar), bajando la primera temperatura de pico a 240 °C, mientras que las temperaturas de pico restantes se aumentan para mantener el nivel de conversión en el 31.9 %. En IP5.1, la DPM normalizada se reduce del 119 % al 102 % (IP5.1 frente a CP5) al disminuir la primera temperatura de pico. En CP6, se obtiene una disminución similar en la DPM normalizada, como se logró en IP5.1, bajando las temperaturas de pico a 282 °C, 282 °C, 282 °C y 282 °C, por lo que el nivel de conversión se reduce al 30.7 %. Es importante tener en cuenta que el ejemplo de IP5.1 proporciona la misma DPM normalizada que CP6, pero a un nivel de conversión significativamente mayor (el 31,9 % frente al 30,7 %). Además, la aplicación de distribución de etileno reciente al lateral
- 10

del reactor y/o la distribución de ATC reciente para la primera zona de reacción, disminuye más la DPM normalizada al 83 % (IP5.2) y al 80 % (IP5.3), respectivamente, en comparación con el 102 % para IP5.1; sin embargo, la conversión se mantiene inesperadamente en el 31.9 %. Las propiedades de los polímeros simulados se muestran en la tabla 6. Sorprendentemente, IP5.1, IP5.2 e IP5.3, muestran cada uno una DPM normalizada más baja en comparación con CP5, a pesar de los niveles finales de RCL similares en cada polímero final. Además, los niveles de la $TPP_{40\% \text{ en peso}}$ y el $\Delta TPP_{(60-40)\%}$ son, respectivamente, significativamente más bajos y más altos que los niveles correspondientes para CP5.

Se han obtenido efectos similares para IP8.1, IP8.2, IP10.1 e IP10.2 con dos corrientes de alimentación de etileno diferentes al lateral del reactor. Por ejemplo, en el IP8.1 y el IP8.2 se usa la configuración de corriente de alimentación a base de etileno 25/25/50/0, mientras que en el IP10.1 y el IP10.2 se usa la configuración del reactor 33/33/33/0. Las simulaciones se realizan usando 240 °C como las dos primeras temperaturas de pico y manteniendo la conversión del 31.9 %, al aumentar las dos últimas temperaturas de pico. El impacto de las configuraciones del reactor 25/25/50/0 y 33/33/33/0 en el posible rango de DPM es mucho más pronunciado (un rango más amplio de posibles valores de DPM) que el impacto para la configuración 50/50/0/0 (IP5.1 a IP5.3) como se muestra en la figura 8. La influencia del tipo de ATC con la actividad tanto de ATC como de comonómero se ha estudiado en CP11 e IP11.1. Por ejemplo, el propileno usado como ATC, también puede actuar como un comonómero, creando así grupos metilo además del nivel normal de RCC en el polímero producido, y esto, a su vez, reduce la densidad final del polímero. En la tabla 7 se muestra la influencia del uso de propileno como ATC en los niveles de metilo y RCC.

Tabla 7: Influencia en el grupo metilo y el nivel de RCC con propileno como ATC en CP11 e IP11.1

Ejemplo	RCC y/o metilo [1/1000C]		
	RCC/1000C	RCC + metilo/1000C	Metilo/1000C
CP11	23.09	27.27	4.18
IP11.1	22.46	26.92	4.46

Se han realizado simulaciones adicionales CP12 e IP12.1 para estudiar la influencia de un mayor IF (I2) sobre las propiedades del polímero, como fRCL, DPM y $TPP_{40\% \text{ en peso}}$. Como se muestra en la tabla 6, aunque ambos polímeros tienen el mismo índice de fusión (IF10) y valores de fRCL similares, la polimerización inventiva IP12.1 tiene una DPM normalizada mucho más baja que el 89 %, en comparación con una DPM normalizada del 116 % para CP12. Estos resultados indican que los procedimientos de la invención se pueden usar para producir polímeros de valores variables de índice de fusión y con valores bajos de DPM normalizada. Se puede concluir que a) enviar menos etileno a la primera zona de reacción, b) aumentar el flujo y/o el número de corrientes de alimentación en el lateral del reactor y/o c) variar las condiciones de funcionamiento; cada uno junto con la temperatura de polimerización promedio deseada del primer 40 % en peso de polímero formado ($TPP_{40\% \text{ en peso}}$), se puede usar para ampliar la capacidad de DPM de una configuración de reactor tubular.

Se han investigado el impacto de la relación de separación a base de etileno (porcentaje de etileno enviado al frente del reactor) y las condiciones del procedimiento (presión, temperatura, selección del sistema de ATC y distribución de etileno reciente y/o ATC reciente) sobre las propiedades del producto (representado por DPM normalizada, fRCL, $TPP_{40\% \text{ en peso}}$, $\Delta TPP_{(60-40)\%}$). Se ha descubierto lo siguiente: (i) reducir la $TPP_{40\% \text{ en peso}}$ y aumentar el $\Delta TPP_{(60-40)\%}$ mejora la capacidad de DPM estrecha de las configuraciones del reactor, en las que la corriente de alimentación a base de etileno se divide por la zona de reacción frontal y la(s) zona(s) de reacción laterales; (ii) la polimerización de la invención permite la producción de productos de DPM estrecha a un nivel de conversión constante, en configuraciones de reactor usando una distribución de la corriente de alimentación a base de etileno global por la zona de reacción frontal y la(s) zona(s) de reacción lateral(es); (iii) a un nivel de conversión constante, reducir la primera y/o la segunda temperaturas de pico y mantener el nivel de presión de entrada reducirá la DPM normalizada; (iv) aplicando diferentes condiciones del reactor, por ejemplo (a) aplicación inventiva de la $TPP_{40\% \text{ en peso}}$ y aumentando las condiciones del $\Delta TPP_{(60-40)\%}$ para la producción de productos de DPM estrecha, (b) alta presión y bajas temperaturas de pico primera y/o segunda, (c) distribuciones de etileno reciente y ATC reciente diferenciadas; la combinación de (a) con (b) y/o (c) extenderá la capacidad de DPM estrecha del procedimiento.

Se ha descubierto que la producción de LDPE con múltiples (≥ 2) corrientes de alimentación de etileno y la aplicación de diferentes condiciones de funcionamiento, incluida(s) la(s) temperatura(s) de pico baja(s) en la primera, la segunda o la tercera zonas de reacción, permiten la producción de polímeros de DPM estrecha, a niveles de conversión constantes y/o altos. Además, se ha descubierto sorprendentemente que se pueden producir polímeros de DPM estrecha con un alto nivel de conversión y baja presión de funcionamiento, aplicando temperatura(s) de pico baja(s) en la primera, la segunda o la tercera zonas de reacción y distribuyendo el etileno reciente principalmente al lado del reactor y/o distribuyendo el ATC reciente principalmente a la primera y/o segunda zonas de reacción y seleccionando el valor Cs del sistema ATC. Sorprendentemente, se ha descubierto que los polímeros de DPM más estrecha pueden hacerse con una configuración de reactor, en la que del 30 % al 40 %, en moles, de la alimentación total a base de

5 etileno se envía a la zona de reacción frontal, mientras que la alimentación restante a base de etileno se divide en dos o más zonas de reacción. La capacidad de producir polímeros de DPM estrecha, a una presión de entrada al reactor más baja, permite la optimización del sistema compresor secundario, con respecto al consumo de energía, o aumentar el rendimiento para el mismo consumo de energía al agrandar los tamaños del émbolo y/o mantener los tamaños de los cilindros externos. Se puede lograr una distribución de alimentación a base de etileno favorable combinando una o más descargas del (de los) émbolo(s) de la etapa de compresión secundaria del sistema compresor secundario y enviando la corriente combinada a las corrientes de alimentación del reactor requeridas. El uso de válvulas reguladoras y/o de división es otra forma de lograr las distribuciones de flujo requeridas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho procedimiento al menos lo siguiente:
- 5 polimerizar una mezcla que comprende etileno, en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, y en una configuración de reactor que comprende al menos tres zonas de reacción y al menos dos corrientes de alimentación de etileno y
- en donde la presión de entrada de la primera zona de reacción es menor o igual que 320 MPa (3200 bar) y en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentados a la primera zona de reacción es del 40 % en moles al 80 % en moles, en base a los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentados a la polimerización y
- 10 en donde la temperatura promedio de polimerización del primer 40 % en peso de polímero formado (TPP_{40 % en peso}) (basado en la cantidad total de polímero formado) es menor o igual que 200 °C.
2. Un procedimiento para formar un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho procedimiento al menos lo siguiente:
- 15 polimerizar una mezcla que comprende etileno, en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, y en una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción y al menos tres corrientes de alimentación de etileno y
- en donde la presión de entrada de la primera zona de reacción es menor o igual que 320 MPa (3200 bar) y en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentados a la primera zona de reacción es del 20 % en moles al 70 % en moles, basado en los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más de los ATC, alimentados a la polimerización y
- 20 en donde la temperatura promedio de polimerización del primer 40 % en peso de polímero formado (TPP_{40 % en peso}) (basado en la cantidad total de polímero formado) es menor o igual que 200 °C.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la diferencia en la temperatura de polimerización (T2-T1) entre el último 60 % en peso del polímero final formado (T2) y el primer 40 % en peso del polímero final formado (T1) es mayor o igual que 58 °C.
- 30 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1) y a dos o más zonas de reacción posteriores, zona n y zona n + 1 o zona n + 2, donde n > 1, y en donde el etileno comprende etileno reciente y etileno reciclado, y en donde se cumplen al menos dos de las siguientes relaciones:
- a) para la zona de reacción n, la relación, Rn, de «fracción molar de etileno reciente alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)» a «fracción molar de etileno reciente alimentado a la zona de reacción n (RZn)» es (Rn = RZ1/RZn) es menor o igual que 1;
- 35 b) para la zona de reacción n + 1, la relación, Rn + 1, de «fracción molar de etileno reciente alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)» a «fracción molar de etileno reciente alimentado a la zona de reacción n + 1 (RZn + 1)» es (Rn + 1 = RZ1/RZn + 1) menor o igual que 1;
- c) para la zona de reacción n + 2, la relación, Rn + 2, de «fracción molar de etileno reciente alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)» a «fracción molar de etileno reciente alimentado a la zona de reacción n + 2 (RZn + 2)» es (Rn + 2 = RZ1/RZn + 2) es menor o igual que 1 y
- 40 en donde la «cantidad total de etileno alimentado al procedimiento de polimerización» deriva de al menos una corriente de etileno reciente y al menos una corriente de etileno reciclado.
- 45 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera alimentación de etileno comprende al menos un ATC, y en donde la actividad del sistema de ATC en la primera alimentación de etileno es mayor o igual que la actividad del sistema de ATC en cada alimentación de etileno posterior.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular y en donde cada alimentación de etileno al reactor se genera a partir de una o más corrientes de descarga desde una segunda etapa de compresión de un sistema compresor secundario.
- 50 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde las corrientes de descarga, desde la segunda etapa de compresión del sistema compresor secundario se combinan en al menos dos corrientes de alimentación de la zona del reactor.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en donde cada alimentación de etileno recibe una corriente de descarga generada a partir de uno o más émbolos de la segunda etapa de compresión del sistema compresor secundario y en donde cada alimentación de etileno contiene la misma cantidad molar de componentes de alimentación a base de etileno.
- 5 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 2-8, en donde la corriente de alimentación a base de etileno alimentada a la primera zona de reacción es del 30 % al 40 %, en moles, del etileno total alimentado a la polimerización.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno es un LDPE.

FIG. 1

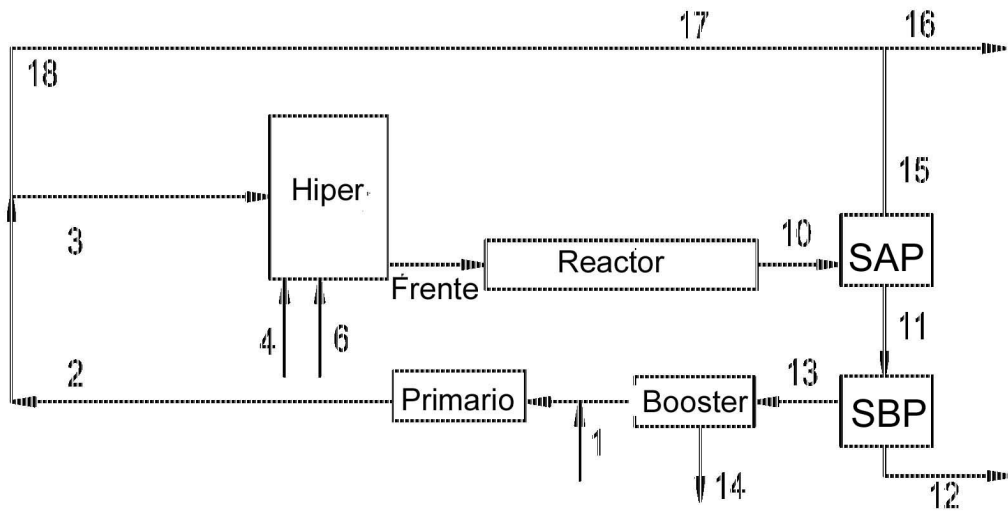


FIG. 2

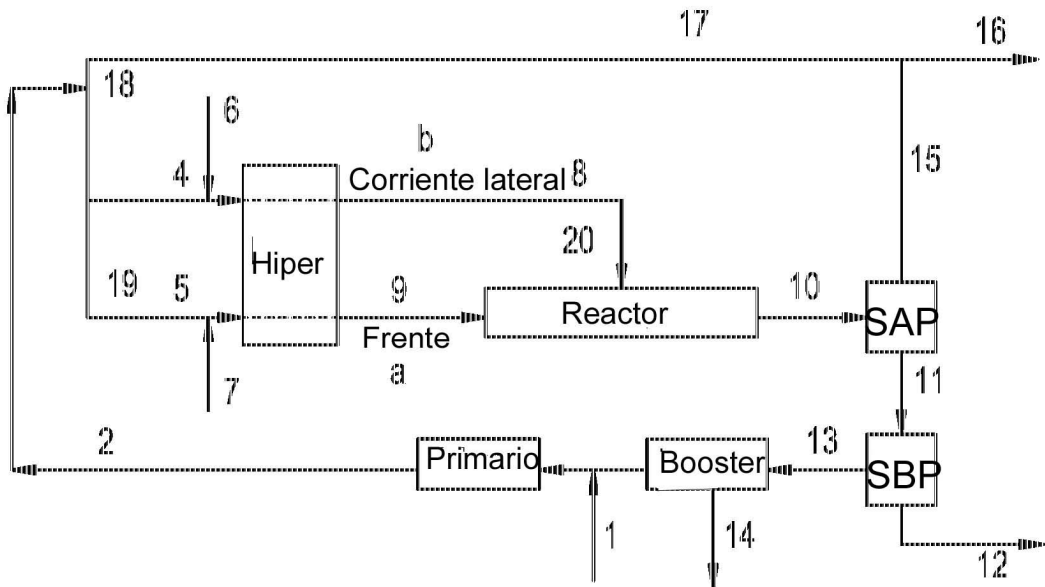


FIG. 3

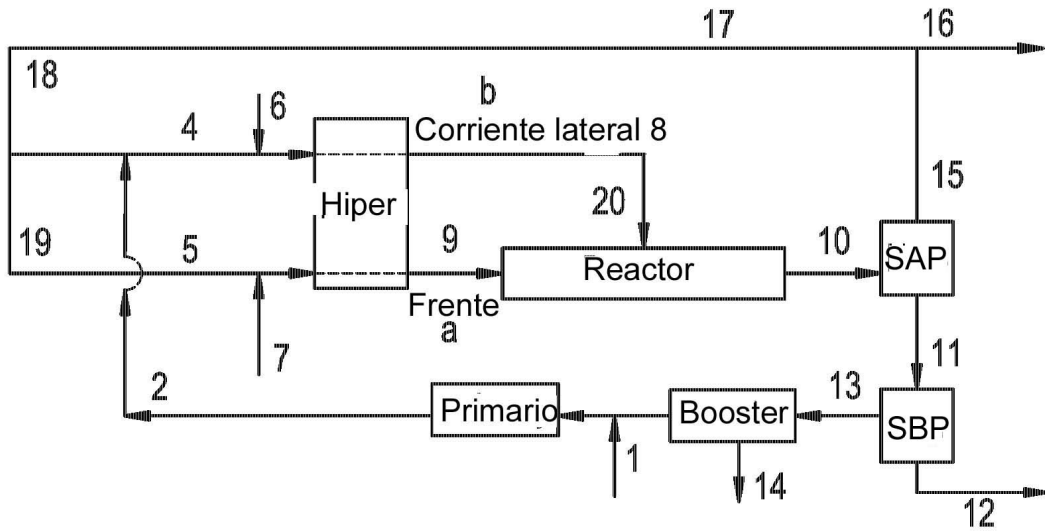


FIG. 4

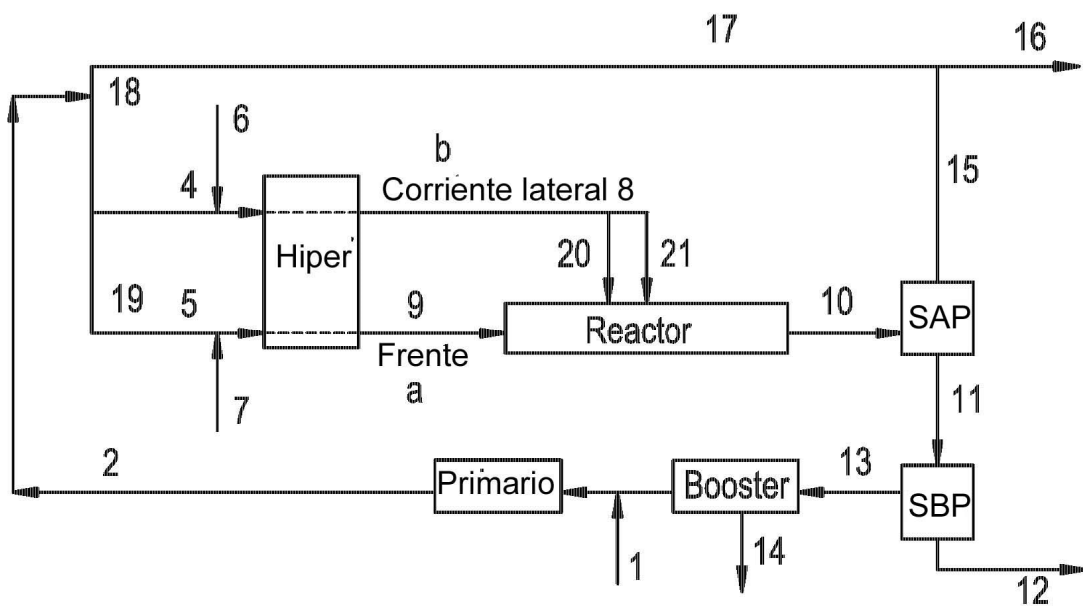


FIG. 5

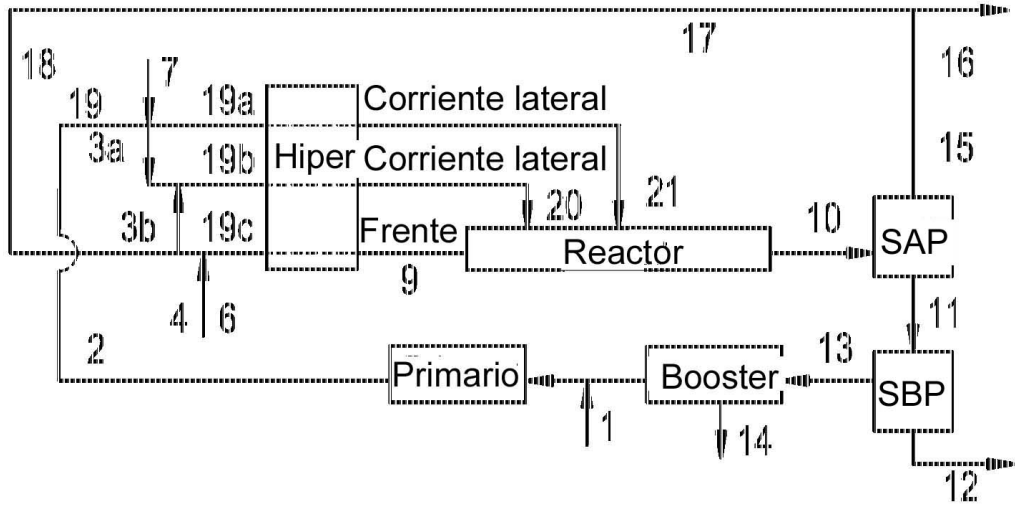


FIG. 6

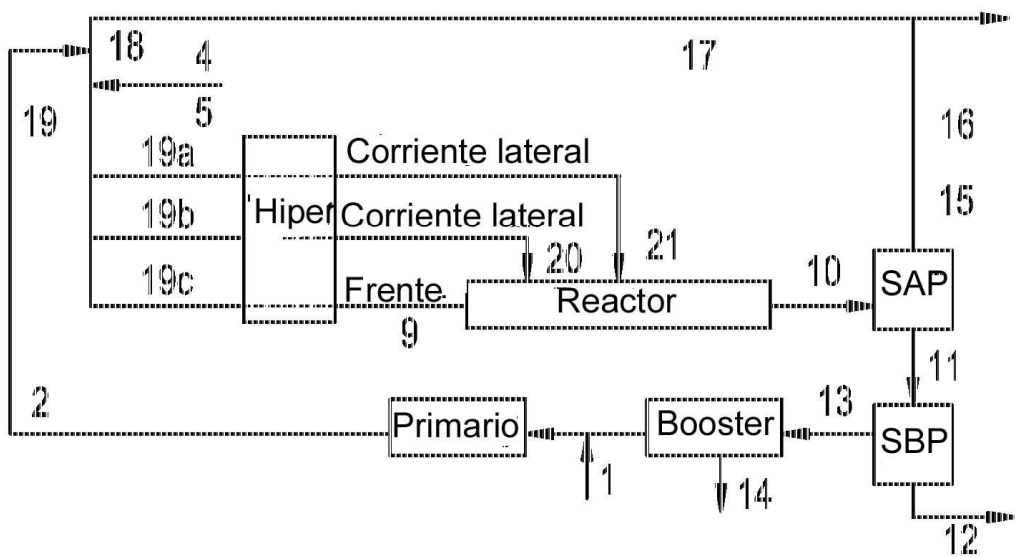


FIG. 7

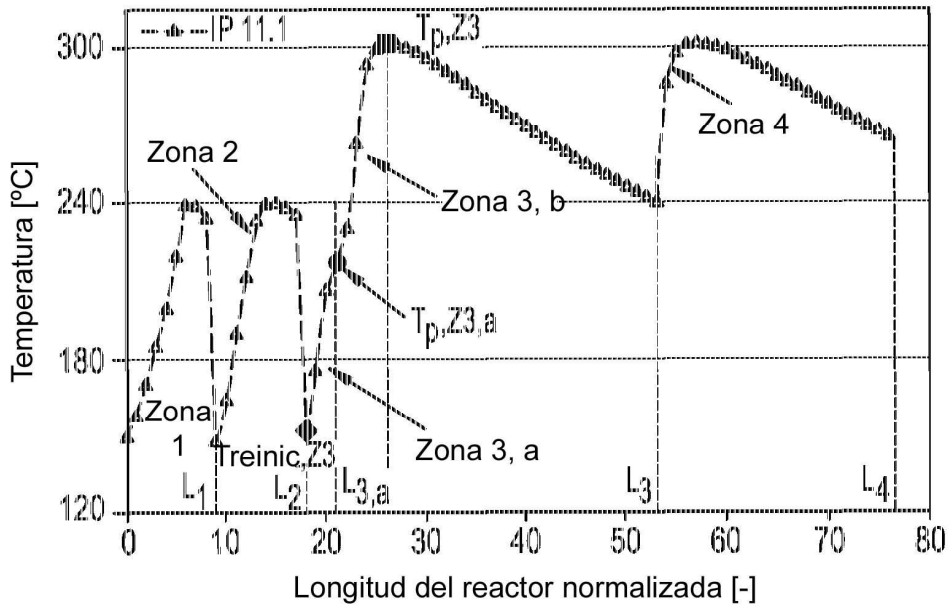


FIG. 8

