

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 700**

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/US2016/061399**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2017 WO17083563**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2016 E 16801918 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3374406**

54 Título: **Polimerizaciones por radicales libres a alta presión**

30 Prioridad:

10.11.2015 EP 15382556

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

26.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 780 700 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

Antecedentes de la invención

5 El polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés) se produce en un autoclave y/o reactores tubulares a alta presión y temperatura. Las polimerizaciones por radicales libres a alta presión se describen en las siguientes referencias: patentes de EE.UU. núms. 8445606, 4135044, 7582709 y documento JP050534422 (resumen). Los productos de LDPE con diferentes propiedades, por ejemplo, diferentes niveles de ramificación de cadena larga, diferentes distribuciones de peso molecular y diferentes densidades, se pueden producir aplicando diferentes configuraciones de reactor, tales como múltiples inyecciones de flujo de alimentación basadas en etileno y múltiples zonas de reacción. Las resinas de revestimiento por extrusión típicamente requieren altos niveles de ramificación de cadena larga y una amplia distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés), y dichas resinas típicamente se polimerizan usando altas temperaturas pico o de control. Por otro lado, las resinas de MWD estrecha (que tienen un bajo nivel de ramificación de cadena larga), requeridas para la aplicación de película de alta transparencia, se polimerizan típicamente a temperaturas más bajas. La operación a temperaturas pico altas o bajas afectará fuertemente el nivel de conversión y la producción de polímeros de las plantas tubulares de LDPE. Típicamente, las resinas de MWD ancha se polimerizan a costos más bajos, mientras que las resinas de MWD estrecha se polimerizan a costos más altos.

20 Existe la necesidad de nuevos procesos de polimerización que se puedan usar para preparar polímeros basado en etileno que tengan niveles constantes y/o altos de ramificación de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés), mientras que la MWD varíe de niveles estrechos a más amplios. Existe una necesidad adicional de que dichos procesos tengan como resultado altos niveles de conversión. Estas necesidades han sido satisfechas mediante la siguiente invención.

Sumario de la invención

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

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

30 en donde la relación ($R_{LCBf\ 40\ \%}$), en porcentaje, entre el "contenido de LCB del primer 40 % en peso del polímero total formado" y el "contenido de LCB total en el polímero final" es $\leq 22,5\ \%$; y en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más agentes de transferencia de cadena (CTA, por sus siglas en inglés), alimentados a la primera zona de reacción, es de 40 % en moles a 80 % en moles, basada en los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la polimerización.

Breve descripción de los dibujos

35 La Figura 1 representa un diagrama de flujo de polimerización que contiene un reactor tubular para las polimerizaciones comparativas CP1, CP1.1, CP2 y CP3. La Figura 2 muestra un diagrama de flujo de polimerización que contiene un reactor tubular para las polimerizaciones CP4 a CP7, IP4.1, IP4.2, IP4.5, IP5.1, IP6.1 e IP7.1. La Figura 3 representa un diagrama de polimerización que contiene un reactor tubular para las polimerizaciones IP4.3, IP4.4, IP5.2, IP6.2 e IP7.2.

40 La Figura 4 representa el "nivel local de ramificación de cadena larga (LCB) con respecto al % en peso de polímero formado", para las polimerizaciones CP1 y CP1.1. La Figura 5 representa el "nivel local de ramificación de cadena larga (LCB) con respecto al polímero formado" para las polimerizaciones CP4 e IP4.2.

45 La Figura 6 representa "Perfiles de temperatura con respecto a la longitud del reactor normalizada" para las polimerizaciones CP1 y CP1.1. La Figura 7 representa "Perfiles de temperatura con respecto a la longitud del reactor normalizada" para las polimerizaciones CP4 e IP4.2.

50 La Figura 8 representa la "distribución de peso molecular normalizada (M_w/M_n)" como una función del porcentaje de gas frontal (porcentaje molar de la alimentación total). Cada símbolo de diamante representa una pasada de polimerización en la que se usan temperaturas pico altas; cada símbolo de círculo representa una pasada de polimerización en la que se usa una temperatura pico frontal baja; cada símbolo de triángulo representa una pasada de polimerización en la que se usa una temperatura pico frontal baja, y una distribución de CTA nuevo (reposición) al frente del reactor, y una distribución de etileno nuevo (reposición) al lado del reactor.

Descripción detallada

Se han descubierto nuevos procesos de polimerización que proporcionan polímeros basado en etileno que tienen un nivel significativo de LCBf y MWD más estrecha, a un nivel de conversión constante. También se ha descubierto que

se pueden producir resinas de MWD ancha y estrecha con una salida constante de polímero. También se ha descubierto que las distribuciones de CTA de reposición y/o etileno nuevo se pueden implementar por la(s) corriente(s) de alimentación del reactor para mejorar aún más las capacidades del producto y el proceso junto con la operación de la invención indicada anteriormente.

5 Como se describió anteriormente, se proporciona un proceso para formar un polímero basado en etileno, en presencia de al menos un radical libre, dicho proceso comprende al menos lo siguiente:

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

10 en donde la relación ($R_{LCBf\ 40\%}$), en porcentaje, entre el "contenido de LCB del primer 40 % en peso del polímero total formado" y el "contenido de LCB total en el polímero final" es $\leq 22,5\%$; y

en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la primera zona de reacción, es de 40 % en moles a 80 % en moles, basada en los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la polimerización.

15 Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en este documento.

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

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

En una realización, el primer 40 % en peso del polímero total formado tiene un contenido de LCB $\leq 22,0\%$, o $\leq 21,5\%$, o $\leq 21,0\%$, o $\leq 20,5\%$ del contenido total de LCB en el polímero final.

30 En una realización, la relación $LCBf$ ($R_{LCBf60\%/LCBf\ 40\%}$) entre el "último 60 % en peso de polímero total formado" y el "primer 40 % en peso de polímero total formado" es $\geq 6,8$, o $\geq 6,9$, o $\geq 7,0$, o $\geq 7,1$, o $\geq 7,2$.

En una realización, la cantidad de alimentación basada en etileno, alimentada a la primera zona de reacción, es de 45 % en moles a 75 % en moles, o de 40 a 70 % en moles, en base a los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la polimerización.

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

40 En una realización, se alimenta etileno a una primera zona de reacción ($i = 1$) y a una zona de reacción posterior ($i = n$, y $n > 1$), y en donde el etileno comprende etileno nuevo y etileno reciclado, y en donde para la zona de reacción posterior, la relación, R_n , entre "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" y "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la n^{a} zona de reacción (RZn)" es ($R_n = RZ1/RZn$) menor que o igual a 1; y en donde la "cantidad total de etileno alimentado al proceso de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno nuevo y al menos una corriente de etileno reciclado.

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

45 En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 20 a 100 % en moles, o de 30 a 100 % en moles, o de 40 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA nuevo añadida a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es mayor que, o igual a, la actividad del sistema de CTA en la segunda alimentación de etileno.

50 En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 20 a 100 % en moles, o de 30 a 100 % en moles, o de 40 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA nuevo añadida a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es igual a la actividad del sistema de CTA en la segunda alimentación de etileno. En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 20 a 100 % en moles, o de 30 a 100 % en moles, o de 40 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA nuevo añadida a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es mayor que la

ES 2 780 700 T3

actividad del sistema de CTA en la segunda alimentación de etileno. En una realización, la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 20 a 100 % en moles, o de 30 a 100 % en moles, o de 40 a 100% en moles de la cantidad total de CTA añadida a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno es mayor que, o igual a, la actividad del sistema de CTA en la tercera alimentación de etileno.

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

En una realización, la mezcla comprende, además, al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un éster, una alfa-olefina o una combinación de estos.

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

10 En una realización, la mezcla comprende, además, al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un alcohol, un éster, una alfa-olefina o una combinación de estos.

En una realización, el flujo de alimentación total basado en 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 basado en etileno a la configuración del reactor es de 40 a 350 toneladas por hora, o de 50 a 300 toneladas por hora.

15 toneladas por hora, o de 50 a 300 toneladas por hora.

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

En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular.

20 En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con al menos cuatro zonas de reacción. En una realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende 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 de 2-5, o de 2-4. En una realización, $i = 2$.

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

25 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, el número de zonas de reacción es igual a i , y en donde i es ≥ 3 , o ≥ 4 , o ≥ 5 , o ≥ 6 , o ≥ 7 , o ≥ 8 , o ≥ 9 , o ≥ 10 , o ≥ 20 .

En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un compresor primario y al menos un compresor de refuerzo. En una realización, el proceso comprende solo un compresor primario.

30 En una realización, el polímero basado en etileno es un homopolímero de polietileno, y además un LDPE. En una realización, el polímero basado en etileno es LDPE. En una realización, el polímero basado en etileno es un interpolímero basado en etileno que comprende al menos un comonomero.

35 En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es al menos el 40 por ciento del etileno total alimentado a la polimerización. En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de 40 a 80 por ciento en moles, o de 40 a 75 por ciento en moles, o de 40 a 75 por ciento en moles, o de 45 a 75 por ciento en moles, o de 45 a 70 moles por ciento, o de 45 a 60 por ciento en moles, o de 45 a 55 por ciento en moles del total de etileno alimentado a la polimerización.

40 En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es al menos el 40 por ciento del etileno total alimentado a la polimerización. En una realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de 50 a 80 por ciento en moles, o de 50 a 75 por ciento en moles, o de 50 a 70 por ciento en moles, o de 50 a 65 por ciento en moles, o de 50 a 60 moles por ciento, o de 50 a 55 por ciento en moles del total de etileno alimentado a la polimerización.

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

45 En una realización, la cantidad total de etileno nuevo (composición) se distribuye a todas las zonas de reacción que reciben una corriente de alimentación de etileno. En una realización, el etileno nuevo solo se distribuye a la zona de reacción i ($i > 1$).

50 En una realización, la cantidad total de CTA nuevo (composición) solo se distribuye a la primera zona de reacción. En una realización, la cantidad total de CTA nuevo (composición) se distribuye a todas las zonas de reacción que reciben una corriente de alimentación basada en etileno.

En una realización, no se distribuye CTA nuevo a la primera zona de reacción.

ES 2 780 700 T3

En una realización, cada alimentación a cada zona de reacción contiene el mismo sistema de CTA. En una realización adicional, el sistema de CTA de cada alimentación contiene un único CTA.

En una realización, cada alimentación a cada zona de reacción contiene un sistema de CTA diferente en composición y/o nivel.

5 En una realización adicional, el sistema de CTA de cada alimentación contiene un único CTA.

En una realización, la polimerización se lleva a cabo a una presión elevada (presión de entrada) de al menos 1000 bar (100 MPa).

En una realización, cada zona de reacción, independientemente, se ejecuta a una temperatura máxima menor que 400 °C, y una presión de entrada menor que 1000 MPa, o menor que 500 MPa.

10 En una realización, la relación entre la ramificación de cadena larga del último 60 % en peso de polímero formado" y el "primer 40 % en peso de polímero formado" es mayor o igual que 7,0, o mayor o igual que 7,2, o mayor o igual que 7,4, o mayor o igual que 7,6.

En una realización, la relación entre la ramificación de cadena larga del "primer 40 % en peso de polímero formado" y el "polímero final acumulado formado" es menor que 22,0 %, o menor que 21,5 %, o menor que 21,0 %, o menor que 20,5 %.

15 En una realización, la distribución de peso molecular normalizada es menor que 180 %, preferiblemente, menor que 150 %, más preferiblemente, menor que 120 % y, lo más preferiblemente, menor que 90 %.

En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y cada reactor tubular tiene una o más zonas de enfriamiento. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y cada reactor tubular está equipado con múltiples zonas de transferencia de calor, y donde el calor se intercambia entre el lado del proceso y un medio de transferencia de calor.

20

En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y el enfriamiento y/o calentamiento a cada reactor se proporciona mediante agua líquida presurizada que opera en un modo cocorriente y/o un 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 enfriamiento y/o calentamiento a cada reactor, se proporciona mediante un fluido de transferencia de calor líquido (por ejemplo, un aceite de silicio y/o un poliglicol (p. ej., fluidos DOWTHERM)), operando en modo cocorriente y/o contracorriente, en múltiples zonas de enfriamiento que rodean al reactor.

25

En una realización, un tubo reactor de alta presión está equipado típicamente con una camisa para permitir la transferencia de calor con la ayuda del medio de transferencia de calor que fluye a través de esta camisa. 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 y 240 °C. En otra realización, al menos dos temperaturas de entrada de las zonas de transferencia de calor son uniformes, y en donde cada temperatura de entrada es de 20 y 240 °C. En otra realización, cada temperatura de entrada de una zona de transferencia de calor es diferente de las temperaturas de entrada de las otras zonas de transferencia de calor, y cada temperatura de entrada es de 20 y 240 °C.

30

35

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

40

45

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

50

Iniciadores

Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros basados en etileno de a invención. Un iniciador de radicales libres, como se usa aquí, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Los iniciadores de radicales libres ilustrativos incluyen peróxidos orgánicos que incluyen, pero no se limitan a, peróxidos cíclicos, peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Los iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo, o mezclas de estos. Además, se puede usar oxígeno como iniciador. En una realización, estos iniciadores de peróxido orgánico se usan en una cantidad de 0,001 a 0,2 % en peso, basada 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 la vida media a 0,1 h indica la temperatura a la cual un iniciador se disocia en radicales por 50 % en 0,1 h o 6 minutos. AkzoNobel muestra en su folleto "Iniciadores para polímeros altos" temperaturas de vida media a 0,1, 1,0 y 10 h para sus iniciadores comerciales de peróxido orgánico. Debido a los tiempos de residencia típicos de menos de cinco minutos en el sistema de reactor de alta presión y menos de dos minutos en las zonas de reactor individuales, la temperatura de vida media a 0,1 h es relevante para la clasificación y selección de iniciadores de peróxido orgánico. Los peróxidos orgánicos pueden clasificarse en las siguientes clases: Clase 1: iniciador de baja temperatura, con una temperatura de vida media de 0,1 hora, que varía de 70 a 120 °C, estos peróxidos se usan típicamente para comenzar la polimerización; Clase 2: Iniciador de temperatura media, con temperatura de vida media a 0,1 hora, que varía de 120 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 funciona a través de 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 temp. (clase 3). Los peróxidos orgánicos a menudo se aplican en mezclas de iniciadores de baja y alta temp. para iniciar y/o acelerar el desarrollo de la temp. mediante la clase de iniciador de la temperatura más baja, mientras que la temp. de control, respectivamente, la temp. máxima de la zona, para la zona de reacción del autoclave y la temp. pico máxima, para la zona del reactor tubular, se controlan y determinan mediante la clase de iniciador de temp. más alta. El control de temp. 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 a cada zona, y puede verse afectado aún más por la eficiencia, en la cual los peróxidos de temperatura más alta aplicados se disociarán o generarán radicales de polimerización.

Un iniciador o una mezcla de iniciadores, potencialmente diluidos con un disolvente, e 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 en combinación con otros iniciadores, como un 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, en un segundo, mayor que 255 °C, preferiblemente, mayor que 260 °C. En una realización adicional, dichos iniciadores se usan a una temperatura de polimerización 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 dichos iniciadores incluyen, pero no se limitan a, TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaano) 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. Ver también las publicaciones 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 1000 bar a 4000 bar, o de 1400 a 3600 bar, o de 1800 a 3200 bar.

Dependiendo de la etapa final de procesamiento del artículo y el uso final, se establecen diferentes objetivos de calidad del producto para cada grado de producto. El índice de fusión, la densidad y la 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/controlarse variando el nivel y la composición del sistema de CTA.

El nivel de ramificación de cadena corta (SCB, por sus siglas en inglés) es un indicador de la densidad del producto, que típicamente se permite variar en ciertos rangos, por ejemplo $924 \pm 10 \text{ kg/m}^3$. El nivel de ramificación de la cadena larga (LCB) afecta fuertemente la distribución del peso molecular y, en consecuencia, 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. Las propiedades como el nivel de SCB y LCB se ven fuertemente afectadas por los niveles de temperatura y presión de polimerización aplicados. Además, el nivel de LCB también se ve afectado por el perfil de nivel de polímero en el sistema del reactor.

Aditivos

Una composición de la invención puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, estabilizadores, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, rellenos, agentes

deslizantes, retardantes de fuego, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueo. La composición polimérica puede, por ejemplo, comprender menos de 10 % del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero de la invención. En una realización, los polímeros de esta invención se tratan con uno o más estabilizadores, por ejemplo, antioxidantes, tales como IRGANOX 1010, IRGANOX 1076 e IRGAFOS 168. En general, los polímeros se tratan con uno o más estabilizadores antes de la extrusión u otros procesos de fusión.

Una composición de la invención puede comprender, además, al menos otro polímero, además de un polímero basado en etileno de la invención. Se pueden preparar combinaciones y mezclas del polímero de la invención con otros polímeros. Los polímeros adecuados para combinarse con los polímeros de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos. Los polímeros ilustrativos para combinarse incluyen polímeros basados en propileno (polipropileno modificador de impacto, polipropileno isotáctico, polipropileno atáctico y copolímeros aleatorios de propileno/etileno), varios tipos de polímeros basados en etileno, incluidos LDPE de alta presión y radicales libres, LLDPE heterogéneamente ramificado (típicamente a través de catálisis de Ziegler-Natta), PE lineal homogéneamente ramificado o sustancialmente lineal (típicamente a través de un solo sitio, incluida la catálisis de metaloceno), incluido PE de reactor múltiple (composiciones "en el reactor" de PE heterogéneamente ramificado y PE homogéneamente ramificado, tales como los 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 en bloque de estireno/butadieno y derivados hidrogenados de estos (SBS y SEBS) y poliuretanos termoplásticos. Otros polímeros basados en etileno incluyen polímeros homogéneos, tales como plastómeros y elastómeros olefínicos (por ejemplo, polímeros disponibles con las denominaciones comerciales Plastomers AFFINITY y Elastomers ENGAGE (The Dow Chemical Company) y EXACT (ExxonMobil Chemical Co.)). Los copolímeros basados en propileno (por ejemplo, los polímeros disponibles con la denominación comercial VERSIFY Plastomers & Elastomers (The Dow Chemical Company) y VISTAMAXX (ExxonMobil Chemical Co.) también pueden ser útiles como componentes en combinaciones que comprenden un polímero de la invención.

Aplicaciones

Los polímeros, las combinaciones de polímeros y las composiciones de esta invención pueden emplearse en una variedad de procesos convencionales de fabricación termoplástica para producir artículos útiles, que incluyen 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 tejidas. Un polímero de la invención se puede usar en una variedad de películas, que incluyen, pero no se limitan a, películas retráctiles de transparencia, películas retráctiles de colación, películas estiradas moldeadas, películas de ensalaje, campanas extensibles, selladores y láminas posteriores de pañales. Otras aplicaciones adecuadas incluyen, pero no se limitan a, alambres y cables, juntas y perfiles, adhesivos; componentes de calzado y autopartes interiores.

También se proporciona un polímero basado en etileno hecho mediante un proceso de la invención.

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

En una realización, el polímero basado en etileno es LDPE.

En una realización, el polímero basado en etileno tiene una densidad de 0,910 a 0,940 g/cm³ (1 cm³ = 1 cc). En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión de 0,1 a 1000 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión de 0,1 a 100 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión de 0,15 a 50 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión de 0,2 a 20 g/10 min. En una realización, el polímero basado en 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.

Un polímero de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento. También se proporciona una composición que comprende un polímero de la invención basado en etileno. En una realización, la composición comprende, además, otro polímero basado en etileno.

También se proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado una composición de la invención. 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 de la invención puede comprender la combinación de dos o más realizaciones como se describe en este documento.

Definiciones

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

Los términos "corriente de alimentación de etileno" o "alimentación basada en etileno" o "corriente de alimentación basada en etileno" o "alimentación de etileno", como se usa en el presente documento, 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, comonómeros, otros componentes del proceso (como aceite lubricante, disolvente, etc.) e/o impurezas (como, por ejemplo, productos de degradación del iniciador) pueden estar presentes en la corriente de alimentación.

El término "componentes de alimentación basados en etileno", como se usa en el presente documento, se refiere a etileno (nuevo y/o reciclado), y opcionalmente CTA (nuevo y/o reciclado), disolvente (nuevo y/o reciclado), comonómero(s) (nuevo(s) y/o reciclado(s)) y/u otros componentes (por ejemplo, incluidos, pero sin limitarse a, aceite(s) de lubricación nuevo(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 basados en etileno comprenden lo siguiente: etileno (nuevo y/o reciclado), y opcionalmente CTA (nuevo y/o reciclado), disolvente (nuevo y/o reciclado), comonómero(s) (nuevo(s) y/o reciclado(s)) y/u otros componentes seleccionados entre los siguientes: aceite(s) de lubricación nuevo(s) y/o reciclado(s), antioxidante(s), etano, metano y/o productos de disociación del iniciador. En otra realización, los componentes de alimentación basados en etileno comprenden lo siguiente: etileno (nuevo y/o reciclado), y opcionalmente CTA (nuevo y/o reciclado), disolvente (nuevo y/o reciclado), comonómero(s) (nuevo(s) y/o reciclado(s)) y/u otros componentes seleccionados entre los siguientes: aceite(s) de lubricación nuevo(s) y/o reciclado(s), antioxidante(s), etano, metano, iniciadores (por ejemplo, oxígeno) y/o productos de disociación del iniciador.

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

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

El término "composición", como se usa en el presente documento, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

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 los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero con el entendimiento de que se pueden incorporar pequeñas cantidades de impurezas en la estructura del polímero), y el término "interpolímero" como se define a continuación. Pueden incorporarse trazas de impurezas en y/o dentro del polímero. La cantidad traza de impurezas puede incluir residuos de iniciador y otros componentes, como por ejemplo aceite lubricante, disolvente, etc., que muestran actividad de transferencia de cadena. El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refieren 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 basado en etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero y, opcionalmente, al menos un comonómero.

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

El término "proceso de polimerización a alta presión", como se usa en el presente documento, se refiere a un proceso de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una presión elevada (presión de entrada) de al menos 1000 bar (100 MPa).

Los términos "corriente de entrada" o "corriente de entrada de la zona de reacción", como se usan en el presente documento, se refieren al flujo másico total o flujo molar total en la entrada de una zona de reacción, y consiste en el flujo másico o flujo molar transferido desde la zona de reacción previa más corrientes de alimentación opcionales ricas en etileno, más opcionalmente corriente de alimentación de CTA, más opcionalmente 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 el presente documento, se refieren a la corriente de alimentación rica en etileno, la corriente de alimentación del sistema de CTA y/o el sistema iniciador, a las zonas de reacción secuenciales.

- El término "sistema de reactor", como se usa en el presente documento, se refiere a los dispositivos usados para polimerizar y aislar un polímero. Dichos dispositivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más reactores, precalentador(es) del reactor, dispositivo(s) de enfriamiento del reactor de monómero, hipercompresor(es), compresor(es) primario(s) y/o compresor(es) de refuerzo(s).
- 5 El término "configuración del reactor", como se usa en el presente documento, se refiere a uno o más reactores, y opcionalmente uno o más precalentadores del reactor, dispositivo de enfriamiento de alimentación de etileno, usado para polimerizar un polímero. Tales reactores incluyen, pero no se limitan a, reactor(es) de autoclave, reactor(es) tubular(es) y combinaciones de reactores de autoclave y tubulares.
- 10 El término "presión de entrada" o "presión de entrada del reactor", como se usa en el presente documento, se refiere al nivel de presión en la primera entrada de la primera zona de reacción.
- 15 El término "zona de reacción", como se usa en el presente documento, se refiere a una zona del reactor donde la reacción de polimerización se inicia o reinicia mediante la adición de radicales libres o componentes que se disocian 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 nuevo y/o reciclado, y radicales libres o componentes que se disocian en y/o generan radicales libres.
- 20 El término "primera zona de reacción", como se usa en el presente documento, se refiere a la primera zona del reactor donde la polimerización se inicia mediante la adición de radicales y/o componentes que se disocian y/o generan radicales. La primera (u otra) zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de radicales, y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales, y, opcionalmente, etileno y/o comonómero(s) nuevo(s) y/o reciclado(s).
- 25 La frase "temperatura máxima para una zona de reacción" o "temperatura pico", como se usa en este documento, 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 de zona máxima), y en una zona de reacción tubular (típicamente observada como una temperatura pico).
- 30 El hipercompresor (Hyper), o compresor secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) los componentes basados en etileno que provienen del HPR (siglas en inglés para "reciclaje a alta presión), y/o b) los componentes basados en etileno que provienen del primario, cada uno hasta un nivel de presión requerido para alimentar el reactor a su presión de entrada. Esta compresión puede tener lugar en una o varias etapas de compresión, y puede combinarse con enfriamiento intermedio. El Hyper comprende un compresor de émbolo alternativo, y puede consistir en un único o múltiples bastidor(es) del compresor.
- 35 El término "rendimiento del hipercompresor", como se usa en el presente documento, se refiere a la cantidad neta de componentes de alimentación basados en etileno comprimidos y alimentados a la configuración del reactor. El rendimiento del hyper es una función del volumen de compresión y la densidad de los componentes basados en etileno en el lado de succión. Las condiciones de presión y temperatura en el lado de succión del hipercompresor definirán la densidad de los componentes basados en etileno a comprimir. El término "nuevo", cuando se usa en el presente documento, en referencia a un componente de alimentación basado en etileno (es decir, "etileno nuevo", "CTA nuevo"), se refiere al reactivo proporcionado desde una(s) fuente(s) externa(s), y no proporcionado internamente desde una fuente(s) reciclada(s). Por ejemplo, en una realización, se usa etileno nuevo como "etileno de reposición" requerido para compensar el etileno consumido por la polimerización y/o perdido a través de, por ejemplo, la purga de etileno del proceso y el etileno residual en el polímero.
- 40 El término "reciclado", cuando se usa en el presente documento, en referencia a un reactivo (es decir, "etileno reciclado", "CTA reciclado"), se refiere al reactivo no reaccionado separado del polímero en el(los) separador(es) de alta presión y/o el(los) separador(es) de baja presión y devuelto/comprimido al reactor.
- 45 Los términos "alimentación", "flujo de alimentación" o "corriente de alimentación", como se usan en el presente documento, se refieren a componentes nuevos y/o reciclados (por ejemplo, etileno, iniciador, CTA y/o disolvente) añadidos a una zona de reacción en una entrada.
- 50 El término "fracción molar", como se usa en el presente documento, se refiere a la relación molar entre un componente en una mezcla y 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 frase "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)", como se usa en el presente documento, se refiere a la cantidad molar de etileno nuevo alimentado (a través de una corriente frontal) a la primera zona de reacción, dividida por la cantidad molar de etileno más comonómero(s) opcional(es), más CTA opcional(es) alimentado(s) (a través de una corriente frontal) a la primera zona de reacción.
- 55 La frase "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la n^a zona de reacción (RZn)", como se usa en el presente documento, se refiere a la cantidad molar de etileno nuevo alimentado (a través de una corriente lateral) a la n^a zona

de reacción dividida por la cantidad molar de etileno más comonomero(s) opcional(es), más CTA opcional(es) alimentado(s) (a través de una corriente lateral) a la n^a zona de reacción.

5 El término "sistema de CTA" incluye un único CTA, o una mezcla de CTA, añadida al proceso de polimerización, típicamente para controlar el índice de fusión. Un sistema de CTA incluye un componente capaz de transferir un átomo de hidrógeno a una molécula de polímero en crecimiento que contiene un radical, por el cual se forma un radical en la molécula de CTA, que luego puede iniciar una nueva cadena de polímero. El CTA también se conoce como telógeno o telómero.

10 Los términos "actividad de CTA" o "coeficiente de actividad de transferencia de cadena (valor Cs)", como se usan en el presente documento, se refieren a la relación entre la "tasa de transferencia de cadena" y la "tasa de propagación de etileno". Consulte las referencias de Mortimer proporcionadas en la sección experimental más adelante.

15 Los términos "Z1/Zi" como se usan en el presente documento se determinan a continuación. La "concentración molar de la zona del reactor de un CTA_j en una zona de reactor i ([CTA]_{ji})" se define como la "cantidad molar total de dicho CTA alimentada (excluida una transferencia desde una zona de reacción previa) a zonas del reactor k = 1 a k = i" dividida por la "cantidad molar total de etileno alimentada (excluida una transferencia desde una zona de reacción previa) en zonas del reactor 1 a i". Nota i ≥ 1. Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación AC.

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

En la ecuación AC, j ≥ 1, n_{CTA,jk} es la "cantidad de moles de la j^a CTA recién inyectada en la k^a zona del reactor (donde k = 1 a i)", y n_{ethk} es la "cantidad de moles de etileno recién inyectada en la k^a zona del reactor (donde k = 1 a i)".

20 La "actividad de transferencia de un CTA (sistema) en una zona del reactor i (Zi)" se define como la "suma de la concentración molar de la zona del reactor de cada CTA en la zona del reactor" multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) - ver Ecuación BC. La constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) es la relación de velocidades de reacción Ks/Kp, a una presión de referencia (1360 atm) y una temperatura de referencia (130 °C). Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación BC, donde n_{comp*i*} es el número total de CTA en la zona del reactor i. Nota i ≥ 1, y n_{comp*i*} ≥ 1.

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

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

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

Componente	Cs a 130 °C, 1360 atm		Cs a 200 °C, 1360 atm		ΔEa	
	valor	dev	valor	dev	cal/mol	dev
Metano	0	±0,0002				
Etano	0,0006	±0,0005				
Propano	0,00302	±0,0003	0,00652	±0,00002	4200	±300
Isobutano	0,0072	±0,0003	0,0136	±0,0005	3500	±600
n-decano	0,012	±0,001				
Propileno	0,0122	±0,0008	0,02	±0,0006	2700	±800
Buteno-1	0,047	±0,002	0,057	±0,004	1100	±1000
PA	0,33	±0,01	0,283	±0,004	-800	nd

El término "Rn = RZ1/RZn", como se usa en el presente documento, se refiere a, para la zona de reacción n, la relación entre la "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" y la "fracción molar de etileno

nuevo alimentado a la zona de reacción n (RZn) ".

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

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

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

5

donde

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

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

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

10

$n_{eth, n}$ es el flujo molar de etileno del HPR alimentado a la reacción n.

La ecuación AE y la ecuación BE, como se usan en este documento, para calcular RZ1 y RZn. Se asume que el 60 % en moles de la corriente de alimentación global basada en etileno al reactor proviene del flujo de reciclaje a alta presión (HPR). El restante 40 % en moles de la corriente de alimentación basada en etileno proviene del Primario, que incluye etileno nuevo y flujo de reciclaje a baja presión (LPR, por sus siglas en inglés). El etileno nuevo es 33,3 % en moles, que incluye etileno convertido y perdido por el flujo de purga. Por lo tanto, el flujo de reciclaje a baja presión (LPR) es del 6,7 % en moles, que incluye etileno de LPR y fugas de casquillo del compresor secundario.

15

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

20

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

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

25

El término "velocidad del proceso en la reacción i", como se usa en el presente documento, es el flujo volumétrico del proceso o componente basado en 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 (incluidos monómero, comonomero, CTA, impurezas, etc.) alimentados a la zona de reacción i, calculado al dividir el flujo másico total alimentado a la reacción i a la densidad del flujo; y d_i [m] es el diámetro del tubo interno de la zona del reactor i. El término "velocidad de proceso promedio e

30

n la zona de reacción i" se refiere a la velocidad de proceso promediada a lo largo de la zona de reacción i.

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 informa en gramos eluidos por 10 minutos. El I10 se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/10 kg, reportado en g/10 min.

35

13C RMN para ramificación

Cada muestra de polímero se prepara para 13C RMN al añadir aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d2/ortodichlorobenceno que contiene 0,025 M Cr (AcAc)₃ como agente de relajación, a 0,25 g de muestra en un tubo de RMN Norell 1001-7 de 10 mm. La muestra se disuelve y se homogeneiza al calentar el tubo y su contenido hasta 150 °C usando un bloque de calentamiento y una pistola de calor. Los datos se recopilan utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz, equipado con una sonda CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquieren usando 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 regulado inverso con una temperatura de muestra de 120 °C. Todas las mediciones se realizan en muestras que no giran en modo bloqueado. Se permite que las muestras se equilibren térmicamente durante siete minutos antes de la adquisición de datos. Los desplazamientos químicos de ¹³C

45

RMN están referenciados internamente a la tríada EEE a 30,0 ppm.

El LDPE contiene muchos tipos de ramificaciones; por ejemplo, ramificaciones de 1,3-dietilo, ramificaciones de etilo en un carbono cuaternario (dietilos de gema), C4, C5 y más largos, y si se usa buteno o propileno, se observan ramificaciones aisladas C2 (de buteno) o C1 (metilo, de propileno). Todos los niveles de ramificación se determinan al integrar el espectro de aproximadamente 40 ppm a 5 ppm, y al establecer el valor integral en 1000, después integrar los picos asociados con cada tipo de ramificación, como se muestra en la Tabla A continuación. Las integrales de pico representan el número de cada tipo de ramificación por 1000C en el polímero. La última columna en la Tabla A describe el carbono asociado con cada rango integral. Se da una medición directa de las ramificaciones C6+ en LDPE, donde las ramificaciones largas no se distinguen de los "extremos de la cadena". Este valor representa un nivel de ramificación que se define de manera diferente que en LLDPE, HDPE y otros polímeros lineales. Se usa el pico de 32,2 ppm, que representa el 3er carbono del extremo de todas las cadenas o ramificaciones de 6 o más carbonos. Para derivar 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 .

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

Tipo de ramificación	Pico(s) integrado(s)	Identidad del (de los) pico(s) de carbono integrado(s)
1,3 dietilo	aproximadamente 10,5 a 11,5 ppm	metilos de la ramificación de 1,3 dietilo
C2 sobre carbono cuaternario	aproximadamente 7,5 a 8,5 ppm	2 ramificaciones de etilo en un carbono cuaternario, metilos
C1	aproximadamente 19,75 a 20,50 ppm	C1, metilos
C4	aproximadamente 23,3 a 23,5 ppm	Segundo CH_2 en una ramificación de 4 carbonos, contando el metilo como el primer C
C5	aproximadamente 32,60 a 32,80 ppm	Tercer CH_2 terciario en una ramificación de 5 carbonos, contando el metilo como el primer C
C6 o más largo (o C6+)	Aproximadamente 32,1 a 32,3 ppm	El tercer CH_2 en cualquier ramificación de 6 o más carbonos de longitud

Experimental

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

La Figura 1 muestra un esquema de flujo generalizado de un sistema de reactor de polimerización de alta presión simulado que contiene un reactor tubular, donde todos los componentes de un hipercompresor se envían a la primera zona de reacción (frontal) del reactor, que representa la configuración del reactor "All Front Gas". La corriente (1) es la reposición de etileno nuevo, que se comprime junto con la salida del Reforzador por el primario a la corriente (2). La corriente (2) se combina con la corriente de reciclaje a alta presión (18) para formar la corriente (3) y se envía a la entrada del sistema de compresor secundario (Hyper). El sistema de compresor secundario presuriza la corriente de alimentación de etileno hasta un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). La corriente (4), que representa la alimentación de reposición (nuevo) del sistema CTA en esta configuración de reactor, podría alimentarse en la(s) entrada(s), etapas intermedias o en la salida del sistema de compresor secundario. El sistema de CTA puede constar de un único o múltiples componentes, y puede incluir diferentes composiciones. La corriente (6) representa una alimentación de comonomero opcional que se puede alimentar en la(s) entrada(s), etapa(s) intermedia(s), en la(s) salida(s) del sistema de compresor secundario. La temperatura de descarga del sistema de compresor secundario es típicamente entre 60 y 100 °C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente hasta una temperatura de 130 a 180 °C.

En el reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de un sistema(s) 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 etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa en el separador de alta presión (HPS). El HPS separa la mezcla de reacción en una corriente rica en etileno (15), que contiene pequeñas cantidades de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (11), que se envía al separador de baja presión (LPS) para una separación adicional. La corriente de etileno (15) se enfría y se limpia en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas y/o sustancias inertes.

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

5 **Esquema de flujo de CP4 a CP7, IP4.1 a IP4.2, IP4.5, IP5.1, IP6.1 e IP7.1**

La Figura 2 muestra un esquema de flujo generalizado de un sistema de reactor de polimerización de alta presión simulado que contiene un reactor tubular. El HPR (corriente 17) se combina con el flujo primario (corriente 2) para formar la corriente (3) que se alimenta a la succión del compresor secundario. En estas operaciones, una parte del flujo de descarga del sistema de compresor secundario se envía a la primera zona de reacción (frontal) del reactor (corriente 9), y el flujo restante (corriente 8) se envía como una zona de reacción de corriente lateral ubicada aguas abajo de la primera zona de reacción.

Las corrientes (4) y/o (5) representan la alimentación de reposición (nueva) del sistema de CTA. La composición del CTA puede, en principio, distribuirse libremente por las corrientes de compresión principales alimentadas y/o distribuidas por la corriente lateral (8) y la corriente frontal (9). Las corrientes de reposición de CTA (4) y/o (5) se pueden alimentar en la(s) entrada(s), etapa(s) intermedia(s), en la(s) salida(s) del sistema de compresor secundario y/o entrada(s) de las zonas de reacción. El flujo de comonomero se puede alimentar a la succión del sistema del compresor secundario a través de la corriente 6 y/o 7. Todas las demás partes restantes del sistema del reactor se describieron anteriormente para la Figura 1.

15 **Esquema de flujo de IP4.3, IP4.4, IP5.2, IP6.2 e IP7.2**

La Figura 3 muestra el sistema de reactor de polimerización de alta presión simulado que se usa para IP4.2, IP4.3, IP5.2, IP6.3, IP7.2 e IP8.2. El HPR (corriente 17) se divide en la corriente (18) y la corriente (19). El CTA de reposición (corriente 6 y/o 7) y/o comonomero se añaden a través de las corrientes 6 y/o 7 a la corriente (18) y (19) antes de alimentar la succión del Hyper, pero pueden alimentarse opcionalmente a la etapa intermedia y/o descarga del sistema de compresor secundario. Una parte de la corriente basada en etileno después del Hyper se envía al frente del reactor (corriente 9), mientras que la corriente restante basada en etileno (corriente 4) se envía a un lado como la corriente (8), ubicada aguas abajo de la primera zona de reacción. La corriente (18) se combina con el Primario (corriente 2) y se alimenta como la corriente (4) al Hyper. En IP4.3, el etileno nuevo (reposición) solo se alimenta al lado del reactor y el CTA se distribuye uniformemente por el frente y el lateral del reactor, lo que se denomina "distribución de etileno nuevo". En IP4.4, IP5.2, IP6.2 e IP7.2, se alimenta etileno nuevo al lado del reactor, mientras que todo el CTA nuevo (reposición) se inyecta en la parte frontal del reactor, llamado "etileno nuevo combinado y operación frontal de CTA". Todas las otras partes del sistema del reactor se describieron anteriormente para la Figura 1.

20 **Simulaciones de polimerización**

Goto et al. describieron 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: Modelo informático para reactor comercial de polietileno de alta presión basado en velocidades de reacción elementales obtenidas experimentalmente. 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 proceso y del producto predichas por estos marcos modelo se determinan 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 el modelo de simulación Goto LDPE, como se describió 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 diferentes temperaturas, presión y concentración de polímero, como se describen 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). Las etapas de reacción elementales descritas por Goto et al. son las siguientes: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) mordedura o formación de SCB, iv) transferencia a formación de polímero o LCB, v) eliminación beta de radicales secundarios que conducen a la formación de vinilo, y vi) eliminación beta de radicales terciarios que conducen a la formación de vinilideno.

Los datos cinéticos para las reacciones principales se muestran en la Tabla 1, donde k_0 es el factor preexponencial o de frecuencia; E_a es la energía de activación, que refleja la dependencia de la temperatura; y ΔV es el volumen de activación, que refleja la dependencia de la presión. Todas las constantes cinéticas son de Goto et al. excepto los valores de k_0 , E_a y ΔV para la mordedura, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (según lo analizado por la técnica C13 RMN) en polietileno de alta presión, como una 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	cc/mol
Propagación	5,63E+11	10520	-19,7
Terminación	3E+11	3000	13
Mordedura	2,6E+12	12130	-14
Transferencia a polímero	1,75E + 12	14080	4,4
Eliminación Beta de rad sec	5,82E + 11	15760	-22,6
Beta Eliminación de rad terc	8,51E + 10	14530	-19,7

- 5 En una polimerización por radicales libres a presión alta (presión de entrada ≥100 MPa), la ramificación se puede formar mediante las siguientes reacciones predominantes: a) reacciones de retro-mordedura, que son reacciones intramoleculares, que conducen a ramificaciones de etilo y butilo, b) reacciones que incorporan alfa-olefinas en la molécula de polímero, y tales alfa-olefinas se usan como agentes de transferencia de cadena (por ejemplo, propileno, 1-buteno, etc.); c) reacciones que implican transferencia a polímero que dan como resultado una ramificación de polímero con una longitud de carbono que depende del número de inserciones de etileno antes de que 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 varía desde ramificaciones de etilo y butilo hasta 1000 carbonos y más. La formación de ramificaciones de etilo y butilo por esta reacción solo ocurre a un nivel muy bajo e insignificante, típicamente menos de 0,1 por 1000 carbonos. Una ramificación de cadena larga se forma a partir de la transferencia de hidrógeno intermolecular ("c" arriba), y conduce a una ampliación de la distribución del peso molecular del polímero final. Para las reacciones en "b" anterior, la incorporación de una alfa-olefina no da como resultado la ampliación de la distribución de peso molecular del polímero final. Se puede usar 13C RMN para medir el nivel de ramificación de cadena larga (LCB), definido como C6 o superior; sin embargo, se pueden hacer correcciones al espectro de RMN con respecto a la presencia de cualquier alfa-olefina (CTA) con un número de carbonos de ocho o más, al comparar 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 centran en la relación de las condiciones del proceso, como la temperatura, la presión y la concentración del polímero (expresada como unidades de etileno incorporadas), en los parámetros cinéticos de la transferencia de hidrógeno intermolecular ("transferencia al polímero") y el impacto del nivel de transferencia de hidrógeno intermolecular sobre la distribución del peso molecular del polímero final.
- 10
- 15
- 20 Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se dan en la Tabla 2. Las constantes cinéticas se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas en el valor Cs (ks/kp) según lo determinado por Mortimer (ver **Referencias** a continuación), y la cinética de propagación de etileno dada por *Goto et al.* (ver Tabla 1).
- 25

Tabla 2: Constantes cinéticas para CTA seleccionados

Componente	Transferencia de cadena al modificador			Relaciones de reactividad	
	kao m ³ /h/kgmol	Ea cal/mol	ΔV cc/mol	r ₁ (k ₁₁ / k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ / k ₂₁)
Propileno (CTA)	2,20E+11	13220	-16,7	3,10	0,77
Propionaldehído (CTA)	1,07E+11	9720	-8,4	0,00	0,00
Isobutano (CTA)	3,51E+11	14020	-16,7	0,00	0,00

- 30 El propileno además de su funcionalidad CTA también actuará como un comonomero, lo que dará como resultado ramificaciones de metilo adicionales. Estas ramificaciones de metilo adicionales disminuirán la densidad del polímero en 0,001 a 0,004 g/cc. Además, la actividad del comonomero aumentará el nivel de consumo por etapa del reactor, por lo que se debe añadir más propileno para compensar el consumo como CTA y comonomero.

Referencias

General: G. Luft, *Chem.-Ing.-Tech., Hochdruck-Polyaethylen*, tomo 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 iniciators in LDPE production*, tomo 18, N. 1-2, Feb 1982, páginas 7-15. La actividad de transferencia de cadena y los datos del esquema de reactividad del comonomero se describen en los siguientes: P.Ehrlich, G.A. Mortimer, *Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene*, Adv. Polymer Sci., tomo 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1; *Chain transfer in ethylene polymerization*; tomo 4, págs. 881-900 (1966); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization. Parte IV. Additional study at 1360 atm and 130 °C*; tomo 8, págs. 1513-1523 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization. Parte V. The effect of temperature*; tomo 8, págs. 1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization Parte V. The effect of pressure*, tomo 8, págs. 1543-1548 (1970); y G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, *Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depletable transfer agents*, tomo 10, págs. 163-168 (1972). Ver modelo de simulación de LDPE en S. Goto et al., *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 36, 21-40, 1981 (Título: *Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reactions 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 tasas de propagación y las tasas de terminación de radicales.

La eficiencia del peróxido se ve afectada por la relación $K_p / K_t^{1/2}$, y por lo tanto aumentará con mayor temperatura y/o mayor presión, y disminuirá con menor temperatura y/o menor presión. Por ejemplo, Theo van der Molen et al. (ver más arriba *Referencias*) muestran, en su artículo "Light-off" temperature and consumption of 16 iniciators in LDPE production", que para que el consumo de iniciadores alcance cierto nivel de temperatura, en un reactor de LDPE de alta presión, se ve fuertemente afectado por la presión de operación. Por lo tanto, reducir la presión de operación, sin aumentar la cantidad de sistema iniciador, conducirá a una zona máxima o temperatura(s) pico(s) más bajas y un nivel de conversión de monómero más bajo, para un sistema de reactor dado y viceversa.

Tabla 3: Temperatura de vida media en diferentes tiempos de cada peróxido orgánico*

Clasificación	Sistema iniciador	Nombre químico	Temperatura de vida media [°C]
			0,1 [h]
Clase 1	TRIGONOX 25	Peroxipivalato de terc-butilo	94
	TRIGONOX 21	Peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo	113
Clase 2	TRIGONOX F	Peroxiacetato de terc-butilo	139
	TRIGONOX 201	Peróxido de di-terc-amilo	150
Clase 3	TRIGONOX 101	2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxil)hexano	156
	TRIGONOX T	Peróxido de terc-butil cumilo	159
	TRIGONOX B	Peróxido de di-terc-butil	164
	TRIGONOX 145-E85		164

* Folleto AkzoNobel.

Detalle de simulaciones en reactor tubular

La Tabla 4 presenta las configuraciones del reactor y las condiciones del proceso para polimerizaciones de la invención y comparativas. Los tipos de CTA utilizados para todas las simulaciones, para controlar el índice de fusión, tienen una actividad (Cs) que varía de 0,01 a 0,33. El índice de fusión de los polímeros usados en las simulaciones varía de 1 a 10, pero puede extenderse fácilmente a un rango más amplio. Las polimerizaciones se simulan para un reactor tubular de alta presión que funciona típicamente a una presión de entrada del reactor de 280 MPa (2800 bar), usando un rendimiento basado en etileno de 60 toneladas métricas/h. El flujo basado en etileno que proviene del hipercompresor se divide por 100/0/0/0 (CP1, CP1.1, CP2 y CP3), o 50/50/0/0 (CP4, CP5 e IP4.1 a IP4.5, IP5.1 e IP5.2) o 75/25/0/0 (CP6, CP7, IP6.1, IP6.2, IP7.1 e IP7.2), lo que indica que la corriente basada en etileno se envía completamente al frente, como en 100/0/0/0., o se distribuye parcialmente entre el frente y el lateral reactor, como en 50/50/0/0 y 75/25/0/0. Una configuración de reactor tubular comprende hasta varios miles de metros de longitud total, para cuatro

o más zonas de reacción. En las simulaciones, 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 38 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 proceso promedio en el rango de 12 a 14 m/s de la zona de reacción i, proporcionando así un buen régimen de flujo para la mezcla, transferencia de calor, así como una caída de presión aceptable en y por el reactor. La caída de presión por el reactor es de alrededor de 500 bares para todas las simulaciones.

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

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

Las simulaciones se han realizado con una temperatura de entrada de la primera zona de reacción de 150 °C. El propionaldehído (PA) y el isobutano se usan como un agente de transferencia de cadena (CTA), que tienen actividades (Cs) de 0,33 y 0,01, respectivamente, y una conversión/reposición de alrededor del 10 % y 1 %, respectivamente, por etapa de reactor.

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

El término "frecuencia de ramificación de cadena larga (LCBf)" usado en este documento se refiere a la relación, descrita a continuación, relacionada con la transferencia a etapas de polímero, que conduce a ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de C (o 500 unidades de etileno) convertidas en polietileno. Típicamente, la LCBf es el número promedio del polímero entero. Esta relación puede determinarse mediante RMN o calcularse mediante simulaciones. Los números usados en este documento se derivan por simulaciones. La LCBf derivada por simulaciones es la relación entre transferencia y la tasa de reacción de polímero R_{LCB} tasa y la tasa de propagación R_p , y se multiplica la relación por 500. $R_{LCB} = k_{LCB} \cdot [Rad] \cdot [Pol]$ y $R_p = k_p \cdot [Rad] \cdot [Etileno]$. La relación R_{LCB} / R_p solo indicaría la frecuencia de formación de LCB por una unidad de etileno convertida. Para obtener la LCBf total de todo el polímero, la relación debe integrarse con respecto a los perfiles de temperatura, presión y conversión y formación de polímero del reactor usado. Esto típicamente se realiza en un programa informático de simulación como Predici de CiT o programas similares, que pueden resolver ecuaciones diferenciales.

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

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

$$M_{P40\%} = M_{Ptotal} \times 0,4 \quad [kg/hr] \quad (Ec. 1),$$

dónde M_{Ptotal} es la cantidad total de polímero acumulado producido al final (salida) del reactor. La LCB en esta posición se determina a partir de la salida de simulación del proceso y se considera en el LCB_{40%}.

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

$$LCBf_{60\%} = \frac{LCBf_{polímero\ final} - 0,4 \times LCBf_{40\%}}{0,6} \quad [1/1000C] \quad (Ec. 2).$$

La relación entre el primer LCB_{40%} con respecto al polímero total y LCB_{60%} con respecto a LCB_{40%} se simplifican en (Ec. 3) y (ec. 4) a continuación.

$$R_{LCBf40\%} = \frac{LCBf_{40\%}}{LCBf_{polímero\ final}} \times 100\% \quad [\%] \quad (Ec. 3),$$

$$\frac{R_{LCBf60\%}}{R_{LCBf40\%}} = \frac{LCBf_{60\%}}{LCBf_{40\%}} \quad [\%] \quad (Ec. 4).$$

Ejemplo para el cálculo de LCB₄₀ % (hecho para el caso IP4.1)

Las salidas de simulación del proceso (cinética de Goto - ver Tabla 1) en la posición del reactor donde se forman diferentes % en peso de polímero: el 37,2 % de peso de polímero formado (P_{37,2} %) tiene una LCB de 0,576/1000C; el 42,1 % de peso de polímero formado (P_{42,1} %) tiene una LCB de 0,673/1000C.

$$LCB_{f_{40\%}} = \frac{40\% - 37,2\%}{42,1\% - 37,2\%} \times (0,673/1000C - 0,576/1000C) + 0,576/1000C = 0,63/1000C;$$

5

$$R_{LCB_{f_{40\%}}} = \frac{LCB_{f_{40\%}}}{LCB_{f_{final}}} \times 100\% = \frac{0,63/1000C}{3,07/1000C} = 20,58\%;$$

$$LCB_{60\%} = \frac{LCB_{f_{final}} - 0,4 \times LCB_{f_{40\%}}}{0,6} = \frac{3,07/1000C - 0,4 \times 0,63/1000C}{0,6} = 4,69/1000C;$$

$$\frac{R_{LCB_{f_{60\%}}}}{R_{LCB_{f_{40\%}}}} = \frac{4,69/1000C}{0,63/1000C} = 7,45.$$

Distribución de peso molecular normalizada (MWD)

- 10 La distribución de peso molecular (que representa la relación entre (dw/dlogM) y logM) es un parámetro importante usado en los diseños de polimerización, desarrollo mejora y operación de procesos. Es necesario determinar los tipos de polímeros producidos (MWD estrecha o amplia) que proporcionan las propiedades deseadas del producto. Los datos de MWD normalizados se pueden obtener usando el paquete de programa informático comercial PREDICI (con licencia del Dr. M. Wulkow, Computing in Technology, GmbH, Pater-Klbe-Straße 7, D-26180 Rastede, Alemania), para
- 15 construir MWD a partir de la cinética de polimerización (cinética de 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 CTA, perfiles de temperatura y presión, así como el tiempo transcurrido, todo lo cual se puede obtener de la simulación del proceso. El paquete de programa informático PREDICI se puede usar para generar datos MWD normalizados.
- 20 La MWD de cada polímero se ha calculado y posteriormente normalizado con la MWD de CP1 (comparativo - 100/0/0/0), siguiente (Ec. 5):

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

Polimerizaciones comparativas para reactor tubular: CP1, CP1.1 y CP2 a CP7

- 25 Las simulaciones de CP1, CP1.1, CP2 y CP3 se han realizado para la configuración del reactor 100/0/0/0 (donde la corriente de alimentación basada en 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 proceso promedio de 13,6 m/s en toda la longitud del reactor. En todas las simulaciones, la presión de entrada del reactor y el nivel de conversión general se mantienen a 2800 bar respectivamente y al 31,9 %, 33,9 % o 31,4 % (dependiendo del tipo de MI y/o CTA). El nivel de conversión se mantiene al nivel objetivo ajustando las últimas temperaturas pico en CP1.1. Se han simulado los CTA con
- 30 diferentes actividades, a saber, Cs = 0,33 y Cs = 0,01. Estos CTA se simularon con niveles generales de conversión o reposición de 10 % y 1 % respectivamente. La mayoría de las simulaciones se llevaron a cabo para productos con un índice de fusión de 1 g/10 min, a excepción de CP2 que se simuló para un índice de fusión del producto de 10 g/10 min. Para CP1, CP1.1, CP2 y CP3, todo el CTA, de reposición y reciclado, se alimenta a la primera zona de reacción. Las conversiones de etileno en los ejemplos comparativos y de la invención son respectivamente 31,9 % (1MI, Cs =
- 35 0,33), 34,3 % (10MI, Cs = 0,33) y 31,7 % (1MI, Cs = 0,01). Se pueden encontrar más detalles en la Tabla 4 y la Tabla 5.

En el CP1, el etileno se polimeriza con altas temperaturas pico de 290, 290, 290 y 290 °C en las cuatro zonas de reacción, lo que da como resultado un contenido de LCB de 3,13/1000C en el producto final. El contenido de LCB_{f₄₀} % es de 0,79/1000C, dando una R_{LCB_{f₄₀}} % del 25,3 %. La distribución del peso molecular (MWD) normalizada es del 100 %, es decir

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

40

La MWD de CP1 se usa para calcular los valores normalizados de MWD informados en la Tabla 2. En el CP1.1, la polimerización se lleva a cabo con la primera temperatura pico de 240 °C, mientras que los picos restantes se incrementan a 302/302/302 °C, para alcanzar el nivel de conversión objetivo del CP1. Es interesante observar que el primer 40 % de polímero se produce a un LCB_{f₄₀} % significativamente más bajo de 19,8 % con respecto a 25,3 % para

45 el CP1 correspondiente. El 60 % restante de polímero en CP1.1 tiene, por lo tanto, un LCB_{f₆₀} % más alto ya que el

nivel general de LCB aumenta. Esto da como resultado una MWD más amplia (103 % frente a 100 %). La Figura 4 muestra los desarrollos del nivel de LCB en el polímero formado localmente a lo largo de la longitud del reactor.

5 El efecto del índice de fusión (10MI) y la actividad de CTA ($C_s = 0,01$) sobre las propiedades del polímero se abarca en CP2 y CP3. Se muestra claramente que un MI más alto reduce la MWD (el ejemplo CP2 tiene una MWD normalizada del 82 %), mientras que se obtiene un polímero con MWD mucho más amplia al operar con un CTA de baja actividad (el ejemplo CP3 tiene una MWD normalizada del 160 %).

10 Los ejemplos de CP4 a CP7 representan la polimerización tubular de alta presión con la parte frontal y lateral de la corriente de alimentación basada en etileno. En CP6 y CP7, el 75 % en moles del flujo de alimentación basado en etileno se envía al frente, mientras que el 25 % en moles se envía al lateral del reactor, mientras que el CTA (reposición y reciclado) es proporcional a los flujos de alimentación de etileno distribuidos por las zonas de reacción dando como resultado una concentración de alimentación igual a lo largo del reactor. En los casos comparativos, se han aplicado las altas temperaturas pico para todas las zonas de reacción (290, 290, 290 y 290 °C). La longitud del reactor se ha elegido para obtener/igualar el 31,9 % de conversión (para $C_s = 0,33$ y 1MI), el 31,7 % (para $C_s = 0,01$ y 1MI) o el 34,3 % (para $C_s = 0,33$ y 10MI). Cabe señalar que debido a la diferente distribución del flujo por el reactor, el diámetro del tubo y la longitud del reactor se han reajustado para cada caso para mantener una velocidad de proceso promedio de alrededor de 13 m/s para mantener un buen régimen de flujo. y transferencia de calor.

15 Se ha aplicado un enfoque similar para los ejemplos CP4 y CP5 con la configuración del reactor de 50/50/0/0. En estos ejemplos, el etileno nuevo que proviene del compresor primario y el etileno reciclado que proviene del HPR se distribuyen por igual en ambas corrientes de alimentación, lo que da como resultado una concentración de alimentación de CTA uniforme a lo largo del reactor. De los valores normalizados de MWD de CP1, CP4 y CP6 se puede concluir que si bien se mantienen las mismas condiciones de proceso, como el nivel de conversión, la presión y las temperaturas pico, la distribución creciente de la corriente de alimentación de etileno por la corriente de alimentación lateral amplía la MWD. Esta tendencia en la MWD normalizada no está respaldada por el nivel de LCB en el polímero final ni por los valores de LCB_{f40} %. Una vez más, el índice de fusión creciente reduce la MWD, ver CP5.

20 Las propiedades detalladas de los polímeros simulados se presentan en la Tabla 6.

25

Tabla 4: Configuraciones de proceso y condiciones de operación

Distribución de alimentación de etileno en moles ^a	Ejemplo de alimentación de etileno en moles ^a	Temperatura de Cl	Temperatura pico	Temp. inicio/finicio	Conversión de	Presión de entrada del reactor	Rendimiento de Hyper	Díámetro del tubo	Longitud del reactor
		[°C]	[°C]	[°C]	[%]	[bar]	[Mol/h]	[mm]	[metro]
100/0/0/0	CP1	N/A	290/290/290/290	150/251/256/262	31,9	2800			
	CP1.1	N/A	240/302/302/302	150/211/263/270	31,9	2800	60	54,64/54,64	374/323/374/37 (longitud total 1408)
	CP2	N/A	290/290/290/290	150/244/246/253	31,9	2800			
	CP3	N/A	290/290/290/290	150/255/253/261	31,9	2800			
50/50/0/0	CP4	40	290/290/290/290	150/156/253/268	31,9	2800			
	IP4.1 ^(*)	40	255/293/293/293	150/145/257/269	31,9	2800			
	IP4.2	40	240/295/295/295	150/140/259/261	31,9	2800			
	IP4.3 ^(**)	40	240/294/294/294	150/140/257/260	31,9	2800	60	38,64/54,64	136/408/391/37 (longitud total 1272)
75/25/0/0	IP4.4 ^(***)	40	240/294/294/294	150/140/257/260	31,9	2800			
	IP4.5	80	240/298/298/298	150/160/254/263	31,9	2800			
	CP5	40	290/290/290/290	150/166/243/248	34,3	2800			
	IP5.1	40	240/295/295/295	150/140/248/251	34,3	2800			
75/25/0/0	IP5.2 ^(***)	40	240/294/294/294	150/140/257/260	34,3	2800			
	CP6	40	290/290/290/290	150/226/240/257	31,9	2800			
	IP6.1	40	240/297/297/297	150/189/253/260	31,9	2800			
	IP6.2 ^(***)	40	240/296/296/296	150/189/252/260	31,9	2800	60	47,64/54,64	170/408/459/37 (longitud total 1374)
75/25/0/0	CP7	40	290/290/290/290	150/226/239/256	31,7	2800			
	IP7.1	40	240/297/297/297	150/185/252/261	31,7	2800			
	IP7.2 ^(***)	40	240/296/296/296	150/185/252/259	31,7	2800			

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

Tabla 5: Distribución de agente de transferencia de cadena y etileno a cada zona de reacción							
Distribución de alimentación de etileno % en moles	Ejemplo	MI	Actividad de CTA (Cs)	RZ1	RZ2	R2	Z1/Z2 ^B
		g/10 min					
100/0/0/0	CP1	1	0,33	0,333	N/A	N/A	1
	CP1.1	1	0,33	0,333	N/A	N/A	1
	CP2	10	0,33	0,333	N/A	N/A	1
	CP3	1	0,01	0,333	N/A	N/A	1
50/50/0/0	CP4	1	0,33	0,333	0,333	1	1
	IP4.1 ^(*)	1	0,33	0,333	0,333	1	1
	IP4.2	1	0,33	0,333	0,333	1	1
	IP4.3 ^(**)	1	0,33	0	0,667	0	1,45
	IP4.4 ^(***)	1	0,33	0	0,667	0	1,55
	IP4.5	1	0,33	0,333	0,333	1	1
	CP5	10	0,33	0,333	0,333	1	1
	IP5.1	10	0,33	0,333	0,333	1	1
	IP5.2 ^(***)	10	0,33	0	0,667	0	1,55
75/25/0/0	CP6	1	0,33	0,333	0,333	1	1
	IP6.1	1	0,33	0,333	0,333	1	1
	IP6.2 ^(***)	1	0,33	0,157	0,833	0,188	1,30
	CP7	1	0,01	0,333	0,333	1	1
	IP7.1	1	0,01	0,333	0,333	1	1
	IP7.2 ^(***)	1	0,01	0,157	0,833	0,188	1,31

B) Z1/Z2 es la relación entre la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno (Z1) y la actividad del sistema de CTA en la segunda alimentación de etileno (Z2).

Tabla 6: Propiedades de los polímeros simulados.

Distribución de alimentación de etileno % en moles	Ejemplo	SCB [1/1000C]	LCBf final [1/1000C]	Mw/Mn	Mw/Mn Normalizada [%]	LCBf _{0%} 1/1000C	LCBf _{60%} 1/1000C	R _{LCB60% X100}	R _{LCB60% LCB40%}
100/0/0/0	CP1	22,91	3,13	8,05	100	0,79	4,68	25,32	5,92
	CP1.1	23,06	3,32	8,33	103	0,66	5,10	19,78	7,76
	CP2	23,58	3,89	6,62	82	0,67	6,03	17,35	8,94
	CP3	24,00	3,23	12,90	160	0,81	4,84	25,07	5,98
	CP4	22,47	3,10	9,61	119	0,91	4,56	29,26	5,03
	IP4.1	22,08	3,21	8,33	103	0,63	4,69	20,55	7,45
50/50/0/0	IP4.2	22,09	3,10	8,24	102	0,58	4,78	18,79	8,20
	IP4.3	22,01	3,07	6,70	83	0,58	4,73	18,96	8,12
	IP4.4	22,00	3,07	6,44	80	0,58	4,73	18,97	8,12
	IP4.5	22,69	3,21	9,11	113	0,68	4,90	21,08	7,24
	CP5	22,79	3,35	7,66	95	0,962	4,94	28,74	5,13
	IP5.1	22,47	3,36	6,71	83	0,662	5,17	19,69	7,80
75/25/0/0	IP5.2	22,43	3,35	5,19	64	0,662	5,14	19,79	7,76
	CP6	22,98	3,15	9,24	115	1,14	4,48	36,35	3,92
	IP6.1	22,72	3,18	8,69	108	0,68	4,84	21,41	7,12
	IP6.2	22,64	3,16	7,34	91	0,67	4,81	21,35	7,14
	CP7	24,07	3,26	14,95	186	1,20	4,63	36,83	3,86
	IP7.1	23,83	3,30	14,13	176	0,69	5,01	21,00	7,27
	IP7.2	23,75	3,27	11,91	148	0,68	4,96	20,98	7,28

Polimerización de la invención IP4.1 a IP4.5, IP5.1, IP5.2, IP6.1, IP6.2, IP7.1 e IP7.2

Todos los polímeros de la invención se han simulado con la reducción de la primera temperatura pico hasta 240 °C, a excepción del ejemplo IP4.1, que opera con la primera temperatura pico a 255 °C. IP4.1 se usa para establecer el límite de reivindicación. Las temperaturas de los picos restantes se incrementan para alcanzar los niveles de conversión objetivo. Como se puede observar, el efecto combinado de la inyección de gas frío en el lateral del reactor y la baja primera temperatura pico (como se muestra en todos los casos IP), dan como resultado temperaturas de reinicio significativamente más bajas de la segunda zona de reacción.

En comparación con los polímeros comparativos (CP4, CP5, CP6, CP7), las propiedades de los polímeros de la invención muestran claramente menores valores de LCB_{40} %. Los niveles de LCB asociados de polímero formado localmente a lo largo del reactor se muestran para CP4 e IP4.2 en la Figura 5. Las diferencias en estos perfiles de nivel de LCB locales resultan sorprendentemente en un estrechamiento significativo de la MWD como se muestra por los valores de MWD normalizados de CP4 e IP4.2, ver Tabla 6.

Sorprendentemente, se ha encontrado que la secuencia, en la que se forman los LCB en el polímero, puede tener un profundo efecto en la MWD final del polímero. Para hacer polímeros de MWD estrecha, o polímeros con una cierta MWD a niveles de conversión más altos, se prefiere retrasar la formación de LCB y mantener el nivel de LCB bajo en el primer 40 % en peso de polímero formado, mientras que el nivel de LCB más alto en el polímero restante formado no afectará significativamente la capacidad del proceso para producir polímeros de MWD estrecha o para producir polímeros con cierta MWD a niveles de conversión más altos.

La influencia de la temperatura de inyección de gas frío (CI) en las propiedades del polímero se ha estudiado en IP4.5 (temperatura de CI de 80 °C). En comparación con el caso IP3 (temperatura CI de 40 °C), IP4.5 proporciona un reinicio más alto de la segunda zona de reacción y temperaturas pico ligeramente aumentadas en las últimas tres zonas de reacción. En general, IP4.5 tiene un nivel de LCB_{40} % aumentado y además la MWD se amplía. El IP4.3 muestra un ejemplo con una distribución de todo el etileno nuevo proveniente del compresor primario a la corriente lateral del reactor. Esta distribución reduce la MWD normalizada de 102 % a 83 %. Finalmente, la combinación de la distribución anterior del etileno nuevo a las corrientes laterales del reactor con la distribución de todo el CTA de reposición a las corrientes frontales del reactor reduce aún más la reducción de MWD normalizada al 80 %.

Se observan beneficios similares de la disminución de la invención de la primera temperatura pico y distribuciones favorables de etileno y/o CTA nuevo para la MWD normalizada, cuando se fabrican polímeros a diferentes MI o con diferentes CTA de actividad (ver IP6.1, IP6.2 para 10MI e IP7.1 e IP7.2 para CTA con Cs de 0,01). Los perfiles de temperatura de los ejemplos comparativos y de la invención se muestran en la Figura 6 y la Figura 7. Las condiciones simuladas detalladas y las propiedades del polímero se pueden encontrar en la Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6.

Capacidad del producto

El impacto de la distribución de las corrientes de alimentación basadas en etileno, y las condiciones del proceso en las propiedades del producto (MWD normalizada), se ha graficado en la Figura 8. Sorprendentemente, se ha descubierto que la polimerización de la invención usando una primera temperatura pico más baja, en combinación con una distribución de flujo de alimentación basada en etileno en dos corrientes de alimentación, mejora la capacidad de producir polímeros con MWD estrecha a un nivel de conversión dado. Este efecto se demuestra en la Figura 8 mediante los puntos de datos de etiqueta de diamante y círculo abierto. Este hallazgo de la invención puede mejorarse aún más aplicando distribuciones favorables de etileno nuevo y/o CTA nuevo para reducir aún más la MWD del producto polimérico, mientras se mantiene un alto nivel de conversión.

Resumen

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

Se ha descubierto para un proceso tubular, que la MWD del polímero formado puede verse influida por la formación de ramificaciones de cadena larga durante la formación de polímero a lo largo de las zonas de reacción tubulares. Los polímeros con MWD más estrecha, o los polímeros con MWD similar a niveles de conversión más altos, se pueden lograr disminuyendo la relación de LCB ($R_{LCB_{40} \% / LCB_{60} \%}$) entre el "primer 40 % en peso de polímero total formado" y el "último 60 % en peso de polímero total formado", por ejemplo, esta relación $\leq 22,5$.

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

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar un polímero basado en etileno, en presencia de al menos un radical libre, dicho proceso comprende al menos lo siguiente:
- 5 polimerizar una mezcla que comprende etileno, en una configuración de reactor que comprende al menos tres zonas de reacción, y que comprende dos corrientes de alimentación de etileno, y
- en donde la relación ($R_{LCBf\ 40\ \%}$), en porcentaje, entre el "contenido de LCB del primer 40 % en peso del polímero total formado" y el "contenido de LCB total en el polímero final" es $\leq 22,5\ \%$; y en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la primera zona de reacción, es de 40 % en moles a 80 % en moles, en base a los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o
- 10 más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la polimerización;
- en donde el término "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero, y, opcionalmente, al menos un comonómero.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la configuración del reactor contiene solo dos corrientes de alimentación de etileno.
- 15 3. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación LCB ($R_{LCBf60\ \%}/R_{LCBf\ 40\ \%}$) entre el "último 60 % en peso de polímero total formado" y el "primer 40 % en peso de polímero total formado", es mayor o igual que 6,8.
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la primera zona de reacción, es de 45 % en moles a 75 % en moles, basada en los moles totales de etileno, y opcionalmente uno o más comonómeros, y
- 20 opcionalmente uno o más CTA, alimentados a la polimerización.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la conversión de etileno es mayor o igual que 28 %.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el etileno se alimenta a una primera zona de reacción ($i = 1$) y a una zona de reacción posterior ($i = n$, y $n > 1$), y en donde el etileno comprende etileno nuevo y reciclar etileno, y en donde para la zona de reacción posterior, la relación, R_n , entre "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la primera zona de reacción (RZ1)" y "fracción molar de etileno nuevo alimentado a la n^{a} zona de reacción (RZn)" es ($R_n = RZ1/RZn$) menor o igual que 1; y en donde la "cantidad total de etileno alimentado al proceso de polimerización" deriva de al menos una corriente de etileno fresca y al menos una corriente de etileno reciclado.
- 25
7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera corriente de alimentación de etileno comprende de 30 a 100 % en moles de la cantidad total de CTA nuevo añadida a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno (Z1) es mayor o igual que la actividad del sistema de CTA en la segunda alimentación de etileno (Z2).
- 30
8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero basado en etileno tiene un índice de fusión (I2) de 0,10 a 20,0 g/10 min.
- 35 9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla comprende además al menos un CTA seleccionado de un aldehído, un alcano, una cetona, un alcohol, un éster, una alfa-olefina o una combinación de estos.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero basado en etileno es un LDPE.

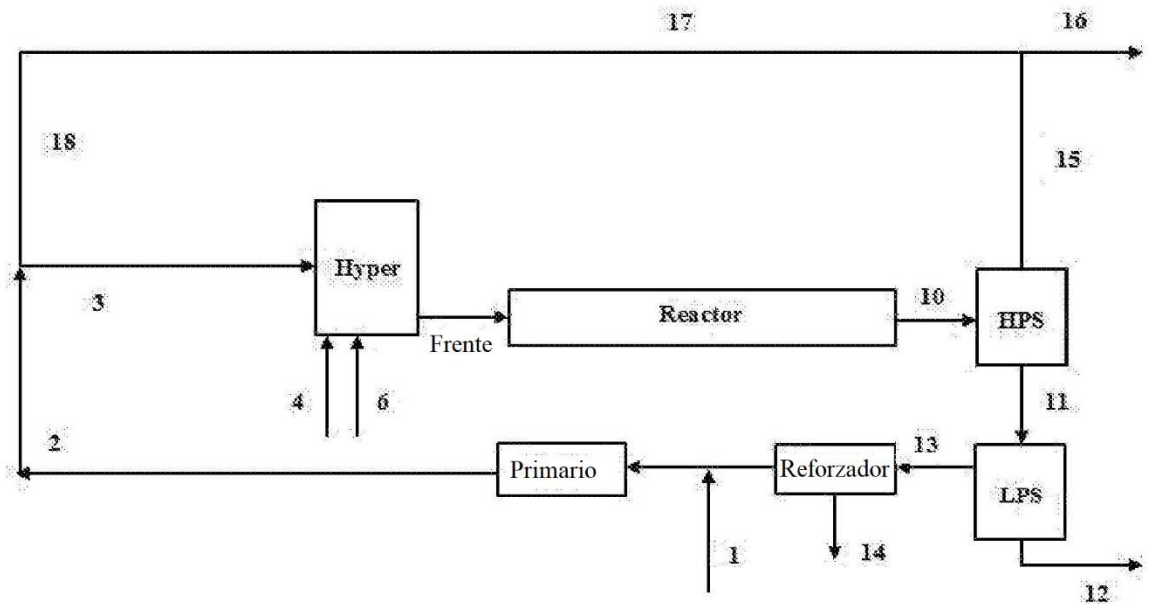


FIGURA 1

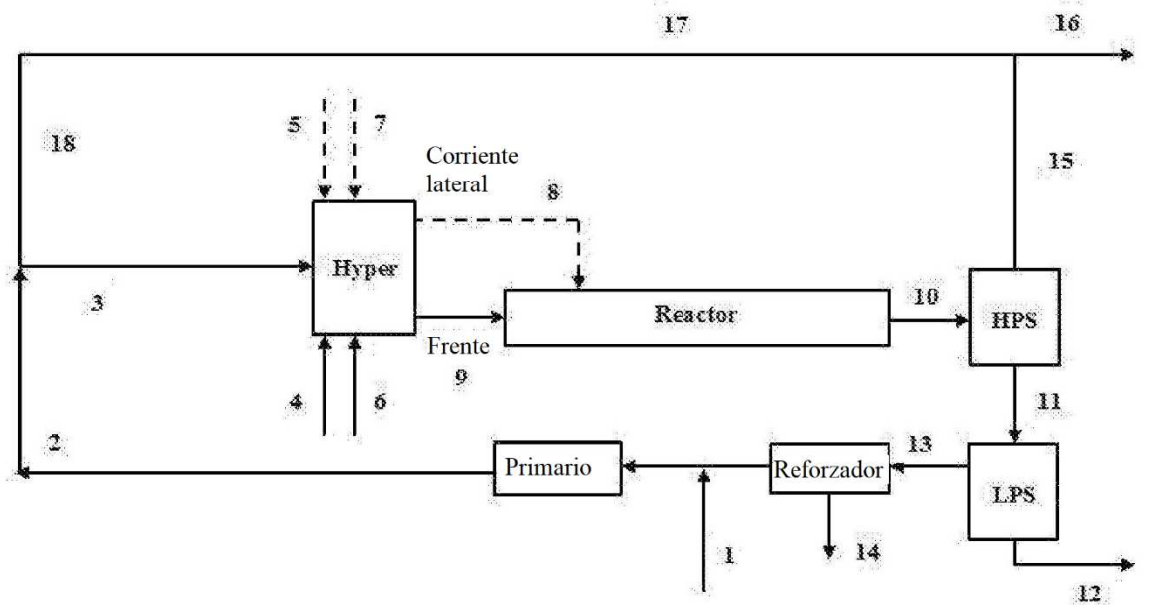


FIGURA 2

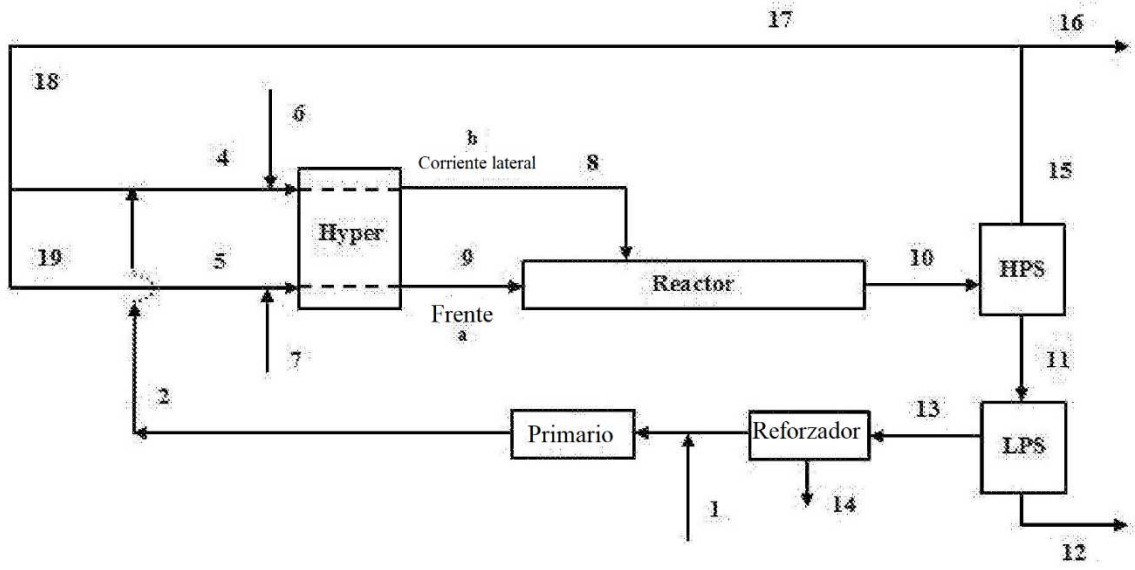


FIGURA 3

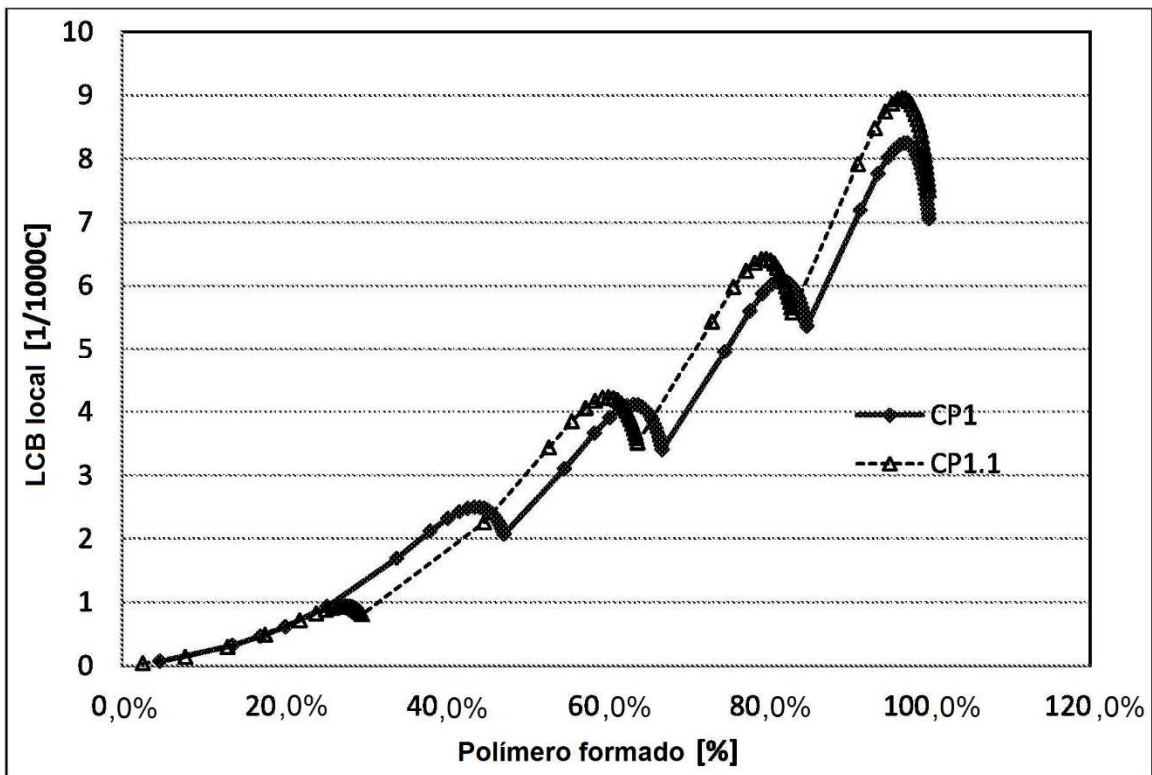


FIGURA 4

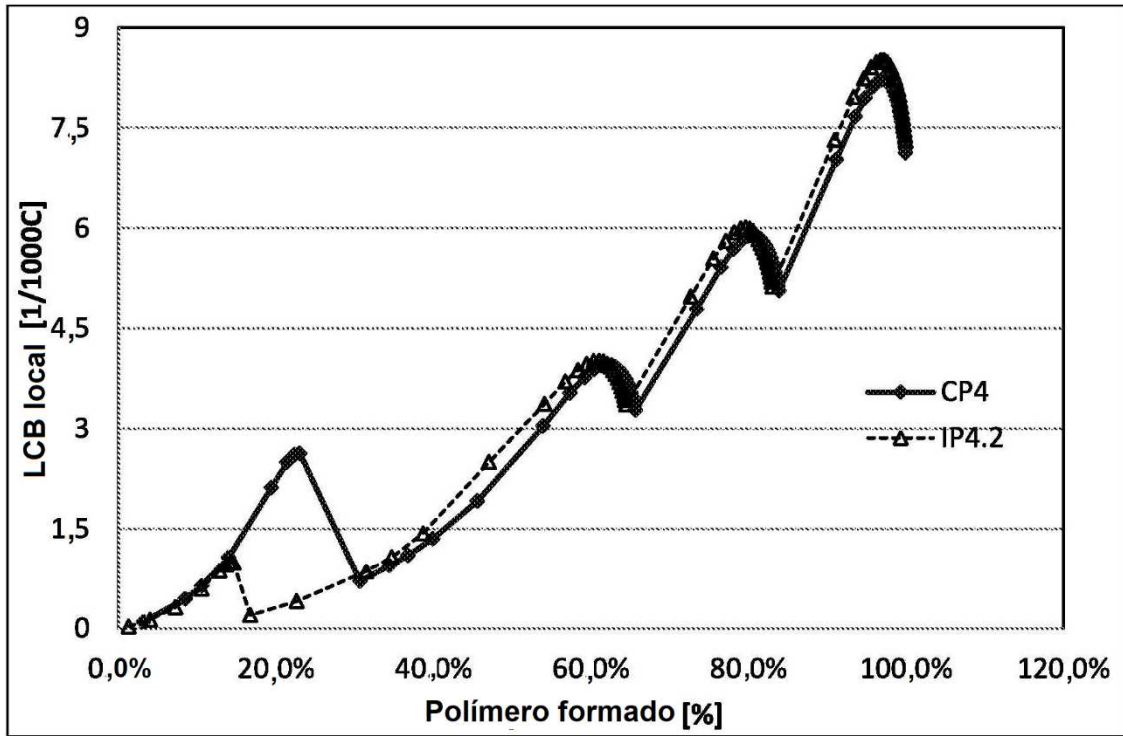


FIGURA 5

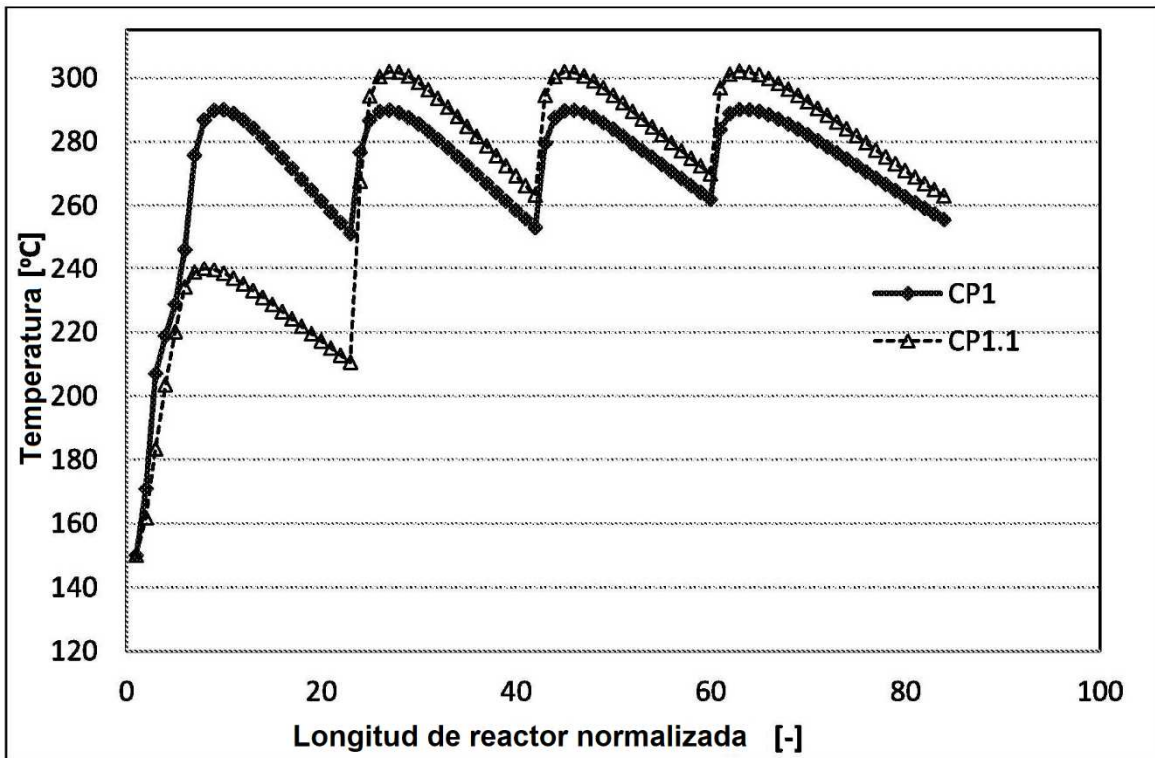


FIGURA 6

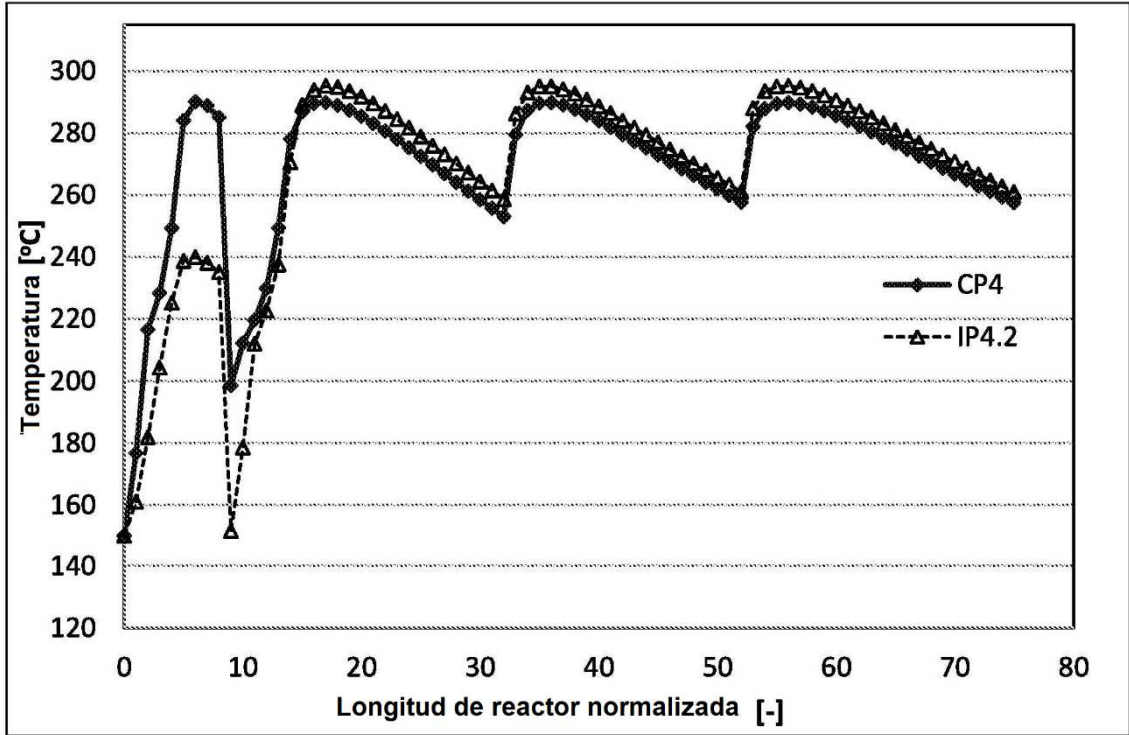


FIGURA 7

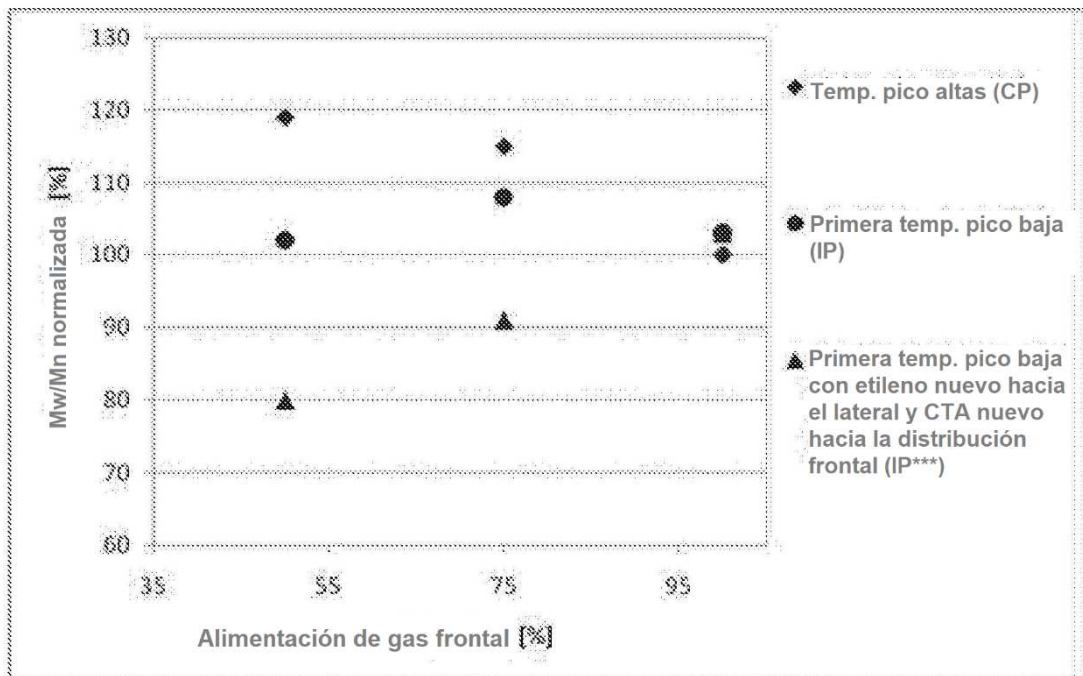


FIGURA 8