

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 799**

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: **22.06.2017 PCT/US2017/038786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2017 WO17223334**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2017 E 17733926 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3475317**

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

30 Prioridad:

**24.06.2016 EP 16382296**

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

**21.01.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 802 799 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

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

**Antecedentes de la invención**

5 El polietileno de baja densidad (LDPE) 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: las patentes de EE.UU. nºs 8445606, 4135044, 7582709, y la patente japonesa nº JP050534422 (Resumen). Se pueden producir productos de LDPE con diferentes propiedades, por ejemplo, diferentes niveles de ramificación de cadena larga, diferentes distribuciones de peso molecular, y diferentes densidades, 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), y dichas resinas se polimerizan típicamente usando altas temperaturas pico o de control. Por otro lado, las resinas de MWD estrechas (que tienen un bajo nivel de ramificación de cadena larga), requeridas para aplicaciones de película, se polimerizan típicamente a temperaturas más bajas. El funcionamiento a temperaturas pico altas o bajas afectará fuertemente al nivel de conversión de etileno y la producción de polímeros de las plantas tubulares de LDPE. Típicamente, las resinas de MWD anchas se polimerizan a costes más bajos, mientras que las resinas MWD estrechas se polimerizan a costes más altos. Existe la necesidad de nuevos procesos de polimerización que se puedan usar para preparar polímeros a base de etileno que tengan altos niveles de LCB, pero una MWD estrecha. Existe una necesidad adicional de dichos procesos que den como resultado altos niveles de conversión de etileno. Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

**Sumario de la invención**

La invención proporciona un proceso para formar un polímero a base de etileno, en presencia de al menos un radical libre, comprendiendo dicho proceso al menos los siguientes aspectos:

polimerizar una mezcla que comprende etileno, en un sistema de reactor tubular que comprende al menos tres alimentaciones basadas en etileno, y una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción, y

25 en donde la relación en peso de "la alimentación basada en etileno a la segunda zona de reacción (EBF2)" con respecto a "la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción (EBF1)", EBF2/EBF1, es de 0,50 a 1,10; y en donde la relación en peso de "la alimentación basada en etileno a la tercera zona de reacción (EBF3)" con respecto a "la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción (EBF1)", EBF3/EBF1, es de 0,40 a 2,50; y

30 en donde en cada zona de reacción, la polimerización tiene lugar a una temperatura inicial superior o igual a 135°C; y en donde se cumple al menos una de las siguientes condiciones:

(a) para tres o más corrientes de alimentación basadas en etileno, las temperaturas pico de polimerización en la primera y la segunda zonas de reacción son, cada una, independientemente, de 200°C a 250°C; o

(b) para cuatro o más corrientes de alimentación basadas en etileno, las temperaturas pico de polimerización en la primera, la segunda y la tercera zonas de reacción, son cada una, independientemente, de 200°C a 250°C;

35 y en donde el diferencial de temperatura entre las temperaturas pico de las tres primeras zonas de reacción cumple al menos una de las siguientes relaciones:

i)  $TP1 > TP2$ , y  $10^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP2) \leq 30^{\circ}\text{C}$ ; y/o

ii)  $TP1 > TP3$ , y  $10^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP3) \leq 30^{\circ}\text{C}$ ; y/o

iii)  $TP1 \geq TP2$ , y  $TP1 > TP3$ , y  $0^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP2) \leq 30^{\circ}\text{C}$ , y  $10^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP3) \leq 30^{\circ}\text{C}$ ; y/o

40 iv)  $TP1 > TP2$ , y  $TP1 \geq TP3$ , y  $10^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP2) \leq 30^{\circ}\text{C}$ , y  $0^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP3) \leq 30^{\circ}\text{C}$ ; en donde TP1 es la temperatura pico de la primera zona de reacción (TP1), TP2 es la temperatura pico de la segunda zona de reacción, y TP3 es la temperatura pico de la tercera zona de reacción, y en donde la corriente de alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción es del 20% en peso al 50% en peso del total de las corrientes de alimentación basadas en etileno alimentadas al sistema del reactor.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso que contiene un reactor tubular, y se utiliza para CP1.1, IP1.1, CP1.2, CP3.1, IP3.1, CP3.2, CP5.1 a CP10.1, CP5.2 a CP10.2, IP5.1 a IP10.1, CP6.1.1, IP6.1.1 y CP6.1.2. La Figura 2 muestra un diagrama de flujo del proceso que contiene un reactor tubular, y se utiliza para CP4.1, CP4.2, e IP4.1.

50 La Figura 3 representa un diagrama de flujo del proceso que contiene un reactor tubular, y se utiliza para CP11.1, CP12.1, CP11.2, CP12.2, IP11.1, e IP12.1. La Figura 4 representa los perfiles de temperatura para la configuración de alimentación de etileno 30/30/40/0/0 que funciona con respectivamente  $\Delta (TP1-TP2) = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta (TP1-TP2) = 30^{\circ}\text{C}$ ,

y  $\Delta$  (TP1-TP2) = 50°C. La Figura 5 muestra los desarrollos de LCB para una configuración de alimentación de etileno 30/30/40/0/0, que funciona con respectivamente  $\Delta$  (TP1-TP2) = 0°C,  $\Delta$  (TP1-TP2) = 30°C, y  $\Delta$  (TP1-TP2) = 50°C.

### Descripción detallada

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

10 Como se analizó anteriormente, la invención proporciona un proceso para formar un polímero a base de etileno, en presencia de al menos un iniciador de radicales libres, como se describió dicho proceso anteriormente. Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

15 En una realización, la relación en peso de la alimentación basada en etileno de la segunda zona de reacción (EBF2) con respecto a la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción (EBF1), EBF2/EBF1, es de 0,50 a 1,05, o de 0,50 a 1,00, o de 0,60 a 1,10, o de 0,60 a 1,05, o de 0,60 a 1,00. En una realización, la relación en peso de la alimentación basada en etileno de la segunda zona de reacción (EBF2) con respecto a la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción (EBF1), EBF2/EBF1, es de 0,70 a 1,10, o de 0,70 a 1,05, o de 0,0 a 1,00, o de 0,80 a 1,10, o de 0,80 a 1,05, o de 0,80 a 1,00.

20 En una realización, la relación en peso de la alimentación basada en etileno de la tercera zona de reacción con respecto a la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, EBF3/EBF1, es de 0,40 a 2,40, o de 0,40 a 2,30, o de 0,40 a 2,20, o de 0,40 a 2,10. En una realización, la relación en peso de la alimentación basada en etileno de la tercera zona de reacción con respecto a la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, EBF3/EBF1, es de 0,50 a 2,50, o de 0,50 a 2,40, o de 0,50 a 2,30, o de 0,50 a 2,20 o de 0,50 a 2,10. En una realización, la relación en peso de la alimentación basada en etileno de la tercera zona de reacción con respecto a la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, EBF3/EBF1, es de 0,60 a 2,50, o de 0,60 a 2,40, o de 0,60 a 2,30, o de 0,60 a 2,20, o de 0,60 a 2,10. En una realización, la relación en peso de la alimentación basada en etileno de la tercera zona de reacción con respecto a la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, EBF3/EBF1, es de 0,70 a 2,50, o de 0,70 a 2,40, o de 0,70 a 2,30, o de 0,70 a 2,20, o de 0,70 a 2,10.

25 En una realización, en donde, en cada zona de reacción, la polimerización tiene lugar a una temperatura inicial superior o igual a 135°C; y en donde se cumple la siguiente condición: (a) para tres o más corrientes de alimentación basadas en etileno, las temperaturas pico de polimerización en la primera y la segunda zonas de reacción, son cada una, independientemente, de 200°C a 250°C.

30 En una realización, el sistema de reactor tubular comprende al menos cuatro alimentaciones basadas en etileno, y en donde en cada zona de reacción, la polimerización tiene lugar a una temperatura de inicio superior o igual a 135 °C; y en donde se cumple la siguiente condición: (b) para cuatro o más corrientes de alimentación basadas en etileno, las temperaturas máximas de polimerización en la primera, la segunda y la tercera zonas de reacción, son cada una, independientemente, de 200°C a 250°C.

35 En una realización, en cada zona de reacción, la polimerización tiene lugar a una temperatura mínima  $\geq 130^\circ\text{C}$ , o  $\geq 140^\circ\text{C}$ , o  $\geq 145^\circ\text{C}$ , o  $\geq 150^\circ\text{C}$ , o  $\geq 155^\circ\text{C}$ , o  $\geq 160^\circ\text{C}$ .

40 En una realización, cuando el reactor se hace funcionar con tres alimentaciones de etileno, el diferencial de temperatura entre las temperaturas pico de la primera zona de reacción (TP1) y la segunda zona de reacción (TP2) cumple la siguiente relación:  $5^\circ\text{C} \leq \Delta$  (TP1-TP2)  $\leq 35^\circ\text{C}$ . En una realización, cuando el reactor se hace funcionar con cuatro corrientes de alimentación de etileno, el diferencial de temperatura entre las temperaturas pico de la primera zona de reacción (TP1) y la segunda zona de reacción (TP2) cumple con la siguiente relación:  $5^\circ\text{C} \leq \Delta$  (TP1-TP2)  $\leq 35^\circ\text{C}$ , y el diferencial de temperatura entre las temperaturas pico de la primera zona de reacción (TP1) y la tercera zona de reacción (TP3) cumple con la siguiente relación:  $10^\circ\text{C} \leq \Delta$  (TP1-TP3)  $\leq 30^\circ\text{C}$ .

45 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos tres corrientes de alimentación basadas en etileno. En una realización, la configuración del reactor comprende sólo tres corrientes de alimentación basadas en etileno. En una realización, la configuración del reactor comprende sólo cuatro corrientes de alimentación basadas en etileno. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos cuatro zonas de reacción. En una realización, la configuración del reactor comprende sólo cuatro zonas de reacción. En una realización, la configuración del reactor comprende sólo cinco zonas de reacción. En una realización, la configuración del reactor comprende sólo seis zonas de reacción.

50 En una realización, la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la primera zona de reacción es de 20 a 60% en moles, o de 20 a 50% en moles, o de 20 a 40%, o de 30 a 40%, de la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la polimerización.

55 En una realización, la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la tercera zona de reacción es igual

- o superior a la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la segunda zona de reacción; y en donde la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la segunda zona de reacción es igual o superior a la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la primera zona de reacción. En una realización, la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la cuarta zona de reacción es igual o superior a la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la tercera zona de reacción; y en donde la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la tercera zona de reacción es igual o superior a la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la segunda zona de reacción; y en donde la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la segunda zona de reacción es igual o superior a la cantidad combinada de monómeros y CTA(s) alimentados a la primera zona de reacción.
- 5
- 10 En una realización, la conversión de etileno es  $\geq 26\%$ , o  $\geq 27\%$ , o  $\geq 28\%$ , o  $\geq 29\%$ , o  $\geq 30\%$  o  $\geq 31\%$ .
- La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura de 130 a 180°C, mientras que el etileno restante, enviado como alimentación lateral al reactor, se alimenta a la temperatura de descarga del hipercompresor o se enfría antes de alimentar al reactor. Una temperatura de inicio y/o reinicio más baja aumentará el peso molecular del polímero local formado. Además, la baja temperatura de inicio y/o reinicio acercará la mezcla de reacción a la separación de fases o al límite del punto de enturbiamiento. Especialmente, la alimentación/el mezclamiento de etileno frío puede ser crítico. Se mejora la transferencia de calor y se reducen las incrustaciones al disminuir el peso molecular máximo del polímero local formado y al alejar las condiciones del proceso del límite de separación de fases. Esto se puede lograr seleccionando un valor mínimo para las condiciones de temperatura de inicio y de polimerización dentro de una zona de reacción.
- 15
- 20 En una realización, la temperatura más baja en una zona de reacción es  $\geq 130^\circ\text{C}$ , o  $\geq 140^\circ\text{C}$ , o  $\geq 145^\circ\text{C}$ , o  $\geq 150^\circ\text{C}$ , o  $\geq 155^\circ\text{C}$ , o  $\geq 160^\circ\text{C}$ . En una realización, la temperatura de las alimentaciones basadas en etileno alimentadas al lado del reactor, están a la misma temperatura que la temperatura de descarga del hipercompresor. En una realización, las temperaturas de las alimentaciones basadas en etileno alimentadas al lado del reactor son, cada una, independientemente,  $\leq 80^\circ\text{C}$ , o  $\leq 60^\circ\text{C}$ , o  $\leq 40^\circ\text{C}$ , o  $\leq 20^\circ\text{C}$ .
- 25 En una realización, el sistema de reactor tubular comprende cuatro alimentaciones a base de etileno y un hipercompresor, y en donde la temperatura media de alimentación de la suma de la segunda, tercera y/o cuarta corrientes de alimentación a base de etileno es menor que la temperatura media de descarga del hipercompresor, que se determinó tomando la temperatura media de la suma de las corrientes de descarga del hipercompresor. En una realización, el diferencial entre la temperatura media de descarga del hipercompresor y la temperatura media de alimentación de la suma de la segunda, tercera y/o cuarta corrientes de alimentación basadas en etileno es  $\geq 10^\circ\text{C}$ , o  $\geq 20^\circ\text{C}$ , o  $\geq 30^\circ\text{C}$ , o  $\geq 40^\circ\text{C}$ , o  $\geq 50^\circ\text{C}$ , o  $\geq 60^\circ\text{C}$ , o  $\geq 70^\circ\text{C}$ ; y  $\leq 100^\circ\text{C}$ , o  $\leq 95^\circ\text{C}$ , o  $\leq 90^\circ\text{C}$ .
- 30
- En una forma de realización, la cantidad combinada de alimentación basada en etileno alimentada a la primera y segunda zonas de reacción es de 20% en peso a 52% en peso, o de 20% en peso a 48% en peso, de 20% en peso a 44% en peso, en función de la cantidad total de alimentaciones a base de etileno alimentadas a la polimerización.
- 35 En una realización, el sistema de reactor comprende al menos tres alimentaciones basadas en etileno, y en donde una alimentación se alimenta a una primera zona de reacción (donde  $i = 1$ ), y las otras alimentaciones se alimentan cada una a una zona de reacción posterior diferente, seleccionada a partir de las siguientes zonas: al menos dos de la zona  $i$ , o zona  $j$ , o zona  $k$ , donde  $i > 1$ ,  $j > i$ ,  $k > j$ , y en donde se cumple al menos una de las siguientes relaciones:
- 40 c) para tres alimentaciones basadas en etileno, FE1, FE $i$ , FE $j$ , cada una representa la relación de la fracción en peso respectiva de etileno de reposición en la alimentación basada en etileno a la zona de reacción respectiva (1,  $i$  o  $j$ ), en función del peso total de la alimentación basada en etileno a esta zona de reacción; y en donde se cumplen las relaciones  $\text{RFE}_j \geq \text{RFE}_i \geq \text{RFE}_1$ , en donde  $\text{RFE}_j = \text{FE}_j/\text{FE}_1$ ,  $\text{RFE}_i = \text{FE}_i/\text{FE}_1$  y  $\text{RFE}_1 = \text{FE}_1/\text{FE}_1$ ;
- 45 d) para cuatro o más alimentaciones basadas en etileno, FE1, FE $i$ , FE $j$ , FE $k$ , cada una representa la relación de la fracción en peso respectiva de etileno de reposición en la alimentación basada en etileno a la zona de reacción respectiva (1,  $i$ ,  $j$  o  $k$ ), en función del peso total de la alimentación basada en etileno a esta zona de reacción; y en donde se cumplen las relaciones  $\text{RFE}_k \geq \text{RFE}_j \geq \text{RFE}_i \geq \text{RFE}_1$ , en donde  $\text{RFE}_k = \text{FE}_1/\text{FE}_k$ ,  $\text{RFE}_j = \text{FE}_1/\text{FE}_j$ ,  $\text{RFE}_i = \text{FE}_1/\text{FE}_i$  y  $\text{RFE}_1 = \text{FE}_1/\text{FE}_1$ ; y en donde la "cantidad total de etileno alimentado al proceso de polimerización" se deriva de al menos una corriente de etileno de reposición y al menos una corriente de etileno reciclado.
- 50 en donde la "cantidad total de etileno alimentado al proceso de polimerización" se deriva de al menos una corriente de etileno de reposición y al menos una corriente de etileno reciclado.
- En una realización, la alimentación a base de etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1) y a dos zonas de reacción posteriores 2 y 3, y en donde  $\text{RZ}_3 \geq \text{RZ}_2 \geq \text{RZ}_1$ , en donde cada  $\text{RZ}_n$  (en este caso,  $n = 1, 2$  o  $3$ ) es la fracción en moles de etileno de reposición en la corriente de alimentación basada en etileno a la zona de reacción  $n$ , en función de la cantidad total en moles de alimentación basada en etileno a la  $n$ -ésima zona de reacción (etileno más comonomero(s) opcional(es) más CTA(s) opcional(es) alimentado(s) a la  $n$ -ésima zona de reacción). En una realización, la alimentación a base de etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1) y a tres zonas de reacción posteriores 2, 3, 4, y en donde  $\text{RZ}_4 \geq \text{RZ}_3 \geq \text{RZ}_2 \geq \text{RZ}_1$ , en donde cada  $\text{RZ}_n$  (en este caso,  $n = 1, 2, 3$  o  $4$ ) es la fracción en moles de etileno de reposición en la corriente de alimentación basada en etileno a la zona de reacción  $n$ .
- 55

En una realización, la alimentación basada en etileno se alimenta a una primera zona de reacción (1) y a cuatro zonas de reacción posteriores 2, 3, 4, 5 y en donde  $RZ5 \geq RZ4 \geq RZ3 \geq RZ2 \geq RZ1$ , en donde cada  $RZn$  (en este caso,  $n = 1, 2, 3, 4$  o  $5$ ) es la fracción en moles de etileno de reposición en la corriente de alimentación basada en etileno a la zona de reacción  $n$ .

- 5 En una realización, la primera corriente de alimentación basada en etileno comprende del 0 al 100% en moles, o del 10 al 100% en moles, o del 20 al 100% en moles, de la cantidad total de CTA de reposiciónreposición añadido a la polimerización, y en donde la actividad del sistema de CTA en la primera corriente de alimentación basada en etileno es superior o igual a la actividad del sistema de CTA en cada corriente de alimentación posterior basada en etileno. En una realización, la actividad del sistema de CTA en la primera corriente de alimentación basada en etileno es igual a la actividad del sistema de CTA en la segunda corriente de alimentación basada en etileno. En otra realización, la actividad del sistema de CTA en la primera corriente de alimentación basada en etileno es superior a la actividad del sistema de CTA en la segunda corriente de alimentación basada en etileno. En una realización, la actividad del sistema de CTA en la primera corriente de alimentación basada en etileno es igual a la actividad del sistema de CTA en la tercera corriente de alimentación de etileno. En otra realización, la actividad del sistema de CTA en la primera corriente de alimentación basada en etileno es superior a la actividad del sistema de CTA en la tercera corriente de alimentación basada en etileno. En una realización, la actividad del sistema de CTA en la primera corriente de alimentación basada en etileno es igual a la actividad del sistema de CTA en la cuarta corriente de alimentación basada en etileno. En otra realización, la actividad del sistema de CTA en la primera corriente de alimentación basada en etileno es superior a la actividad del sistema de CTA en la cuarta corriente de alimentación basada en etileno.

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

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

- 30 En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular. 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 total de zonas de reacción es igual a  $i$ , y en donde  $i$  es superior o igual a 4, o  $\geq 5$ , o  $\geq 6$ , o  $\geq 7$ , o  $\geq 8$ , o  $\geq 9$ , o  $\geq 10$ , o  $\geq 20$ . En una realización, el proceso comprende 4, o 5, o 6, o más corrientes de alimentación de etileno.

- 35 En una realización, la alimentación basada en etileno alimentada a la primera zona de reacción es de al menos 20% en moles de la alimentación total basada en etileno alimentada a la polimerización. En una realización, la alimentación basada en etileno alimentada a la primera zona de reacción es de 20 a 60, o de 20 a 55, o de 20 a 50, o de 20 a 45, o de 20 a 40, o de 20 a 35 % en moles del total de las alimentaciones basadas en etileno alimentadas a la polimerización. En una realización, la cantidad combinada de las alimentaciones basadas en etileno alimentadas a la primera y segunda zonas de reacción es de al menos 40% en moles del total de las alimentaciones basadas en etileno alimentadas a la polimerización. En una realización, la cantidad combinada de las corrientes de alimentación de alimentación basadas en etileno primera y segunda comprende cada una de 40 a 85, o de 40 a 75, o de 40 a 70, o de 40 a 65, o de 40 a 60, o de 40 a 55% en moles, del total de las alimentaciones basadas en etileno alimentadas a la polimerización. En una realización, la suma de las alimentaciones basadas en etileno alimentadas a la primera, segunda y tercera zonas de reacción es de al menos 60% en moles del total de las alimentaciones basadas en etileno alimentadas a la polimerización. En una realización, la suma del etileno alimentado a la primera, segunda y tercera zonas de reacción es de 60 a 100, o de 60 a 90, o de 60 a 80, o de 60 a 70 del total de alimentaciones basadas en etileno alimentadas a la polimerización.

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

- 55 En una realización, el etileno de reposición (de nueva aportación), utilizado en la polimerización, sólo se distribuye a la zona de reacción  $n$ , donde ( $n > 1$ ). En una realización, el etileno de reposición, utilizado en la polimerización, sólo se distribuye a la zona de reacción  $n + 1$ , donde ( $n > 1$ ). En una realización, el etileno de reposición, utilizado en la polimerización, sólo se distribuye a la zona de reacción  $n + 2$ , donde ( $n > 1$ ). En una realización, el etileno de reposición sólo se distribuye a la zona de reacción  $n$  y  $n + 1$ , donde ( $n > 1$ ). En una realización, el etileno de reposición, utilizado en la polimerización, sólo se distribuye a la zona de reacción  $n + 1$  y  $n + 2$ , donde ( $n > 1$ ). En una realización, el etileno de reposición, utilizado en la polimerización, se distribuye a todas las zonas de reacción.

En una realización, el CTA de reposición (de nueva aportación), utilizado en la polimerización, sólo se distribuye a la primera zona de reacción. En una realización, la cantidad total de CTA de reposición sólo se distribuye a las dos

primeras zonas de reacción. En una realización, el CTA de reposición, usado en la polimerización, sólo se distribuye a la segunda y tercera zonas de reacción. En una realización, el CTA de reposición, usado en la polimerización, se distribuye a todas las zonas de reacción que reciben una corriente de alimentación basada en etileno.

5 En una realización, cada alimentación a cada zona de reacción contiene el mismo sistema de CTA. En una realización, cada alimentación a cada zona de reacción contiene un sistema de CTA diferente en composición y/o cantidad. En una realización, el sistema de CTA de cada alimentación contiene un único CTA. En una realización, no se distribuye CTA de reposición a la primera zona de reacción.

10 En una realización, el proceso de polimerización se llevó a cabo a una presión elevada de al menos 1.000 bar (100 MPa), o de al menos 1.300 bar (130 MPa), o de al menos 1.600 bar (160 MPa). En una realización, la presión de entrada del sistema de reactor tubular es  $\geq 1.600$  bar (160 MPa),  $\geq 1.800$  bar,  $\geq 2.000$  bar,  $\geq 2.200$  bar,  $\geq 2.400$  bar. En una realización, la presión de entrada del sistema de reactor tubular es  $\leq 4.000$  bar (400 MPa),  $\leq 3.700$  bar,  $\leq 3.400$  bar,  $\leq 3.200$  bar,  $\leq 3.000$  bar,  $\leq 2.800$  bar,  $\leq 2.600$  bar,  $\leq 2.500$  bar,  $\leq 2.400$  bar. En una realización, la capacidad de presión máxima del sistema del reactor es  $\leq 500$  MPa,  $\leq 450$  MPa,  $\leq 400$  MPa,  $\leq 390$  MPa,  $\leq 380$  MPa,  $\leq 370$  MPa,  $\leq 360$  MPa,  $\leq 350$  MPa,  $\leq 340$  MPa,  $\leq 330$  MPa,  $\leq 310$  MPa,  $\leq 300$  MPa,  $\leq 290$  MPa,  $\leq 280$  MPa,  $\leq 270$  MPa,  $\leq 260$  MPa,  $\leq 250$  MPa,  $\leq 230$  MPa. En una realización, cada zona de reacción, independientemente, se ejecuta a una temperatura máxima inferior a  $400^{\circ}\text{C}$ , y a una presión de entrada inferior a 500 MPa.

15 En una realización, la temperatura máxima de polimerización en la zona de reacción 1 es  $\leq 260^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 255^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 250^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 245^{\circ}\text{C}$ . En una realización, la temperatura máxima de polimerización en la zona de reacción 2, es  $\leq 240^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 235^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 230^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 225^{\circ}\text{C}$ . En una realización, la temperatura máxima de polimerización en la zona de reacción 2 y la zona de reacción 3, es en cada una, independientemente,  $\leq 240^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 235^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 220^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 225^{\circ}\text{C}$ .

20 En una realización, el sistema de reactor tubular comprende al menos dos camisas de transferencia de calor, y donde las camisas de transferencia de calor de la primera y segunda zonas de reacción tubular se hacen funcionar con un medio de transferencia de calor a una temperatura de entrada de  $\geq 170^{\circ}\text{C}$ ,  $\geq 175^{\circ}\text{C}$ ,  $\geq 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\geq 185^{\circ}\text{C}$ ,  $\geq 190^{\circ}\text{C}$ ,  $\geq 195^{\circ}\text{C}$ . En una realización, cuando el reactor se hace funcionar con cuatro corrientes de alimentación basadas en etileno, en donde las camisas de transferencia de calor de la primera, segunda y tercera zonas de reacción tubulares se hacen funcionar con un medio de transferencia de calor a una temperatura de entrada superior o igual a  $175^{\circ}\text{C}$ ,  $\geq 180^{\circ}\text{C}$ ,  $\geq 190^{\circ}\text{C}$ ,  $\geq 195^{\circ}\text{C}$ . En una realización, el reactor funciona con una pulsación o golpe de presión periódico para eliminar o reducir la capa de pared laminar o estancada mediante un aumento temporal de la velocidad del proceso.

25 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 provisto de múltiples zonas de transferencia de calor, y donde el calor se intercambia entre el lado del proceso y un medio de transferencia de calor. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y el enfriamiento y/o calentamiento a cada reactor, es proporcionado por agua líquida que circula en un modo de co-corriente y/o modo de contracorriente, en múltiples zonas de enfriamiento que rodean el reactor. En una realización, la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular, y el enfriamiento y/o calentamiento a cada reactor, es proporcionado por un fluido de transferencia de calor líquido (por ejemplo, un aceite de silicio y/o un poliglicol (por ejemplo, fluidos DOWTHERM)), que circula en modo de co-corriente y/o contracorriente, en múltiples zonas de enfriamiento que rodean el reactor.

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

35 En una realización, el polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (I<sub>2</sub>) índice de fluidez en masa fundida (I<sub>2</sub>) de 0,10 a 20,0 g/10 min, o de 0,10 a 10,0 g/10 min, o de 0,10 a 8,0 g/10 min, o de 0,10 a 6,0 g/10 minutos.

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

45 En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero a base de etileno que comprende al menos un comonomero. En una realización, el polímero a base de etileno comprende etileno y uno o más comonomeros, y preferiblemente un comonomero. Los comonomeros incluyen, pero no se limitan a,  $\alpha$ -olefinas, acrilatos, metacrilatos y anhídridos, cada uno de los cuales no tiene típicamente más de 20 átomos de carbono. Los comonomeros de  $\alpha$ -olefina, que tienen una funcionalidad combinada de monómero y CTA, pueden tener de 3 a 10 átomos de carbono, o como alternativa, los comonomeros de  $\alpha$ -olefina pueden tener de 3 a 8 átomos de carbono. Los comonomeros de  $\alpha$ -olefina a modo de ejemplo 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 los mismos. Preferiblemente, los comonomeros de  $\alpha$ -olefina se seleccionan de propileno, 1-buteno y combinaciones de los mismos.

## Iniciadores

Los iniciadores de radicales libres se usan generalmente para producir los polímeros basados en etileno de la

invención. Un iniciador de radicales libres, como se usa en la presente memoria, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Los iniciadores de radicales libres a modo de ejemplo incluyen peróxidos orgánicos, tales como 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 sus mezclas. Además, se puede usar oxígeno como iniciador. En una realización, estos iniciadores de peróxido orgánico se usan en una cantidad de 0,001 a 0,2% en peso, basado en el peso de monómeros polimerizables. La mezcla de iniciadores, potencialmente diluidos con un disolvente, y potencialmente diluidos adicionalmente en una corriente de alimentación lateral basada en etileno, inyectados en una zona de reacción i se denomina sistema de iniciación para la zona de reacción i. En una realización, el oxígeno se usa solo, o en combinación con otros iniciadores, como iniciador de alta temperatura. En una realización, el uso y la eficacia del iniciador se ven afectados por el denominado efecto de jaula o el potencial para formar radicales de polimerización eficaces.

En una realización, se agrega un iniciador a al menos una zona de reacción, y el iniciador tiene una temperatura de vida media, a un segundo, superior a 255°C, preferiblemente superior a 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 de peróxido incorporado en una estructura de anillo, tal como TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaan) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) disponible de United Initiators. Véanse los documentos de patente WO 02/14379 y WO 01/68723.

## 20 Aditivos y Aplicaciones

La invención también proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno preparado mediante un proceso de la invención. Una composición puede comprender uno o más aditivos. Los aditivos incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes nucleantes, rellenos, agentes deslizantes, retardantes de fuego, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de viscosidad y agentes antiadherentes. La composición polimérica puede comprender menos del 10% del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso del polímero de la invención. Una composición de polímero puede comprender además al menos otro polímero, además del polímero a base de etileno. Los polímeros adecuados para mezclar con los polímeros de la invención incluyen polímeros naturales y sintéticos.

Las composiciones de esta invención pueden emplearse en una variedad de procesos convencionales de fabricación de termoplásticos para producir artículos útiles; películas monocapa y multicapa; artículos moldeados, tales como artículos moldeados por soplado, moldeados por inyección o rotomoldeados; revestimientos; fibras; y telas tejidas o no tejidas. Las composiciones también se pueden usar en una variedad de películas, que incluyen, pero no se limitan a, películas retráctiles transparentes, películas retráctiles de embalaje, películas estiradas fundidas, películas de ensilaje, fundas estirables, selladores y láminas posteriores de pañales. Otras aplicaciones adecuadas incluyen, pero no se limitan a, alambres y cables, juntas y perfiles, adhesivos; componentes de calzado y partes interiores de automóviles.

## Definiciones

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

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

La expresión "componentes de alimentación a base de etileno", como se usa en la presente memoria, se refiere a etileno (de reposición y/o reciclado), y opcionalmente CTA (de reposición y/o reciclado), disolvente (de reposición y/o reciclado), comonómero(s) (de reposición y/o reciclado) y/u otros componentes (por ejemplo, incluidos, entre otros, aceite(s) lubricante(s) de reposición y/o reciclados, antioxidante(s), etano, productos de disociación de metano y/o 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 (de reposición y/o reciclado), y opcionalmente CTA (de reposición y/o reciclado), disolvente (de reposición y/o reciclado), comonómero(s) (de reposición y/o reciclado) y/u otros componentes seleccionados entre los siguientes: aceites lubricantes de reposición y/o reciclados, antioxidante(s), etano, metano y/o productos de disociación del iniciador.

La expresión "contenido de LCB" se refiere a un nivel de ramificaciones de cadena larga por 1.000 carbonos (carbonos totales) incorporados en el polímero. El contenido de LCB se calcula con la ayuda de la cinética en "Transferencia a

- 5 polímero" y "Propagación" de etileno y, opcionalmente, comonómeros presentes. Los comonómeros que contienen un enlace doble C=C se representan en el cálculo del nivel de LCB por 1000C por sus dos carbonos en su grupo de enlace doble. El contenido de LCB se puede dar como nivel en el polímero final (producto final LCBf), en la formación progresiva del polímero a lo largo del reactor (LCBf acumulativo) o en el polímero formado localmente en función de las condiciones locales de polimerización en el reactor (LCBf local).
- La expresión "conversión de etileno" se refiere al porcentaje en peso de la cantidad total de etileno alimentado al reactor, que se incorpora al polímero final producido; y  $\{[(\text{peso del polímero producido})/(\text{peso total de etileno alimentado al reactor})] \times 100\}$  = conversión de etileno en % en peso]. Cuando se usa propileno como agente de transferencia de cadena, la cantidad de propileno se incluye en el cálculo, de modo que,  $\{[(\text{peso del polímero producido})/(\text{peso total de etileno y propileno alimentado al reactor})] \times 100\}$  = conversión de etileno en % en peso].
- El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.
- 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 sólo 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, tales 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 refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.
- La expresión "polímero basado en etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en función del peso del polímero y, opcionalmente, al menos un comonómero. La expresión "interpolímero basado en etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en función del peso del interpolímero, y al menos un comonómero. La expresión "copolímero basado en etileno" se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en función del peso del interpolímero, y un comonómero como los únicos tipos de monómero.
- La expresión "proceso de polimerización a alta presión", como se usa en la presente memoria, se refiere a un proceso de polimerización por radicales libres llevado a cabo a una presión elevada de al menos 1.000 bar (100 MPa).
- Las expresiones "corriente de entrada" o "corriente de entrada de la zona de reacción", como se usa en la presente memoria, se refieren al flujo másico total o flujo en moles total en la entrada de una zona de reacción, y consiste en el flujo másico o flujo en moles transferido desde la zona de reacción previa más corrientes de alimentación opcionales ricas en etileno, más opcionalmente una corriente de alimentación de CTA, más opcionalmente una corriente de alimentación de iniciador alimentada opcionalmente sola o junto con otra corriente de alimentación. Las expresiones "corriente lateral" o "corriente de alimentación lateral", como se usan en la presente memoria, se refieren a la corriente de alimentación basada en etileno, la corriente de alimentación del sistema de CTA y/o el sistema iniciador, a las zonas de reacción secuencial.
- La expresión "sistema de reactor", como se usa en la presente memoria, se refiere a los dispositivos usados para polimerizar y aislar un polímero. Dichos dispositivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más reactores, una o más corrientes de alimentación, precalentador(es) del reactor, dispositivo(s) de enfriamiento de monómero-reactor, compresor(es) secundario(s) (o hipercompresor(es)), compresores primarios y/o compresores de refuerzo. La expresión "sistema de reactor tubular", como se usa en la presente memoria, se refiere a un sistema de reactor que comprende únicamente uno o más reactores tubulares como el o los reactores del sistema de reactor, y excluye los reactores de autoclave. Cuando se usa más de un reactor tubular, se usan preferiblemente en una configuración en serie. La expresión "configuración de reactor", como se usa en la presente memoria, se refiere a uno o más reactores, y opcionalmente uno o más precalentadores de reactor, usados para polimerizar un polímero.
- Las expresiones "presión de entrada" o "presión de entrada del reactor" o "presión de entrada del sistema de reactor tubular", o expresiones similares, como se usan en la presente memoria, se refieren al nivel de presión en la entrada de la primera zona de reacción.
- La expresión "zona de reacción", como se usa en la presente memoria, se refiere a una zona del reactor donde la reacción de polimerización se inicia o reinicia mediante la adición de radicales libres o componentes que se disocian en 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 que rodea al reactor. Una zona de reacción comienza típicamente con la adición de etileno de reposición y/o reciclado, y/o radicales libres o componentes que se disocian en y/o generan radicales libres.



- 5 La expresión "primera zona de reacción", como se usa en la presente memoria, se refiere a la primera zona del reactor donde la polimerización se inicia mediante la adición de radicales y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales. La primera zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de radicales, y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales y, opcionalmente, etileno, CTA(s), disolvente(s) y/o comonomero(s) de reposición, reciclados.
- La expresión "temperatura pico en una zona de reacción", o expresiones similares, como se usan en la presente memoria, se refieren a la temperatura más alta medida en una zona de reacción, por ejemplo, en una zona de reacción de un autoclave (típicamente, indicada como temperatura máxima de zona), y en una zona de reacción tubular (típicamente indicada como temperatura pico).
- 10 El compresor de refuerzo (Refuerzo) es un dispositivo que comprime lo que se indica a continuación: a) el reciclaje de baja presión proveniente del LPS (Separador de baja presión), y b) opcionalmente, las fugas de empaquetaduras del compresor recicladas, cada uno al nivel de presión requerido en el lado de entrada del compresor primario. Un compresor de refuerzo puede consistir en bastidores de compresor sencillos o múltiples, y pueden combinarse potencialmente con bastidor(es) de compresor primario. El compresor primario (Primario) es un dispositivo que comprime lo que se indica a continuación: a) el etileno entrante, y/o b) el reciclaje de baja presión proveniente del
- 15 compresor de refuerzo, y/o c) las fugas de empaquetaduras del compresor recicladas, cada uno al nivel de presión requerido para alimentar el lado de entrada del hipercompresor. El compresor primario puede constar de bastidores de compresores sencillos o múltiples, y pueden combinarse potencialmente con bastidores de compresores de refuerzo. El hipercompresor (Hiper), o compresor secundario, es un dispositivo que comprime lo que se indica a continuación: a) componentes a base de etileno procedentes del HPR (reciclaje a alta presión), y/o b) componentes a base de etileno procedentes del compresor primario; cada uno a un nivel de presión requerido para alimentar el reactor a su presión de entrada. Esta compresión puede tener lugar en una o múltiples etapas de compresión. El hipercompresor comprende un compresor alternativo de émbolo y puede consistir en uno o varios bastidores de compresor. Para estos dispositivos, cada compresión se puede combinar con enfriamiento intermedio.
- 20 La expresión "de reposición", cuando se usa en la presente memoria, en referencia a un componente de alimentación a base de etileno (es decir, "etileno de reposición o alimentación de etileno de reposición", "CTA de reposición o alimentación de CTA de reposición"), se refiere al reactante, proporcionado por una(s) fuente(s) externa(s) y no proporcionado internamente por una(s) fuente(s) reciclada(s). Por ejemplo, en una realización, el etileno de reposición se usa 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.
- 25 El término "reciclado", cuando se usa en la presente memoria, en referencia a un reactante (es decir, "etileno reciclado o alimentación de etileno reciclado", "CTA reciclado o alimentación de CTA reciclado"), se refiere al reactante sin reaccionar separado del polímero en el(los) separador(es) de alta presión(s) y/o en el(los) separador(es) de baja presión, y devuelto/comprimido al reactor.
- 30 El término "alimentación", y las expresiones "flujo de alimentación" o "corriente de alimentación", como se usan en la presente memoria, se refieren a componentes de reposición y/o reciclados (por ejemplo, etileno, iniciador, CTA y/o disolvente) añadidos a una reacción zona en una entrada.
- La expresión "temperatura inicial", como se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura en la primera entrada de una zona de reacción. Típicamente, cada zona de reacción tiene sólo una entrada.
- 40 La expresión "temperatura de alimentación", como se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura de entrada en el reactor. Una temperatura de alimentación puede ser igual a la temperatura de descarga de un hipercompresor; o puede ser inferior a la temperatura de descarga de un hipercompresor, por ejemplo, si se enfría usando un elemento refrigerante, por ejemplo, una camisa de enfriamiento que rodea la línea de alimentación al reactor.
- 45 La expresión "fracción en moles", como se usa en la presente memoria, se refiere a la relación en moles de un componente en una mezcla con respecto a los moles totales de los componentes de la mezcla. La fracción en moles se puede determinar calculando las relaciones de cantidades en moles o flujos en moles.
- La expresión "sistema iniciador" incluye un único iniciador, o una mezcla de iniciadores, cada uno típicamente disuelto en un disolvente (por ejemplo, un disolvente hidrocarbonado) agregado al proceso de polimerización. Los sistemas
- 50 iniciadores comprenden uno o una mezcla de iniciadores y se inyectan típicamente en el reactor en diferentes sitios, para crear múltiples zonas de reacción, y así crear un perfil de temperatura de múltiples zonas.
- La expresión "punto de inyección", como se usa en la presente memoria, se refiere al sitio de entrada de un dispositivo (usado en un proceso de polimerización) donde se introduce una corriente de alimentación al dispositivo.
- La expresión "condiciones de alimentación", como se usa en la presente memoria, se refiere a los flujos, en moles, de los componentes alimentados al reactor, por ejemplo, etileno, CTA, iniciadores y/o comonomero(s).
- 55 La expresión "velocidad de proceso en la zona de reacción i", como se usa en la presente memoria, es el flujo

volumétrico de proceso o componente a base de etileno dividido por el área de sección transversal del tubo del reactor, usado en una zona de reacción, y se calcula de la siguiente manera:

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

5      dónde  $\phi_i$  [ $\text{m}^3/\text{s}$ ] es el flujo volumétrico de los componentes totales (que incluyen monómero, comonómero, CTA, impurezas, etc.) alimentados a la zona de reacción  $i$ , que se calcula dividiendo el flujo másico total alimentado a la reacción  $i$  a la densidad del flujo; y  $d_i$  [ $\text{m}$ ] es el diámetro interno del tubo de la zona de reactor  $i$ . La expresión "velocidad media de proceso en la zona de reacción  $i$ " se refiere a la velocidad de proceso promediada a lo largo de la zona de reacción  $i$ .

10      El nivel de presión en un reactor de alta presión está controlado por una válvula de control (válvula de descenso) en la salida del reactor. El término "golpe" se refiere a la pulsación de presión periódica para eliminar o reducir la capa de la pared aumentando temporalmente la velocidad en un reactor tubular.

15      La expresión "sistema de CTA" incluye un único CTA, o una mezcla de CTA, agregada al proceso de polimerización, típicamente para controlar el índice de fluidez en masa fundida. 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.

20      Las expresiones "actividad de CTA" o "coeficiente de actividad de transferencia de cadena (valor  $C_s$ )" como se usan en la presente memoria, se refieren a la relación entre la "velocidad de transferencia de cadena" con respecto a la "velocidad de propagación de etileno". Véanse las referencias bibliográficas de Mortimer proporcionadas en la sección experimental indicada más adelante. Los términos " $Z_1$  y  $Z_i$ ", como se usan en la presente memoria, se determinan como se indica a continuación. La "concentración en moles de zona de reactor de un  $\text{CTA}_j$  en una zona de reactor  $i$  ( $[\text{CTA}]_{j,i}$ )" se define como la "cantidad total en moles de ese CTA alimentado a las zonas de reactor  $k = 1$  a  $k = i$ " dividida por la "cantidad total en moles de etileno alimentado a las zonas de reactor 1 a  $i$ ". Cabe señalar que  $i \geq 1$ . Esta relación se muestra en la ecuación AC.

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

25      En la ecuación AC,  $j \geq 1$ ,  $n_{\text{CTA},jk}$  es la "cantidad de moles del  $j$ -ésimo CTA inyectada en la  $k$ -ésima zona del reactor (donde  $k = 1$  a  $i$ )", y  $n_{\text{et},k}$  es la "cantidad de moles de etileno inyectada en la  $k$ -ésima zona del reactor (donde  $k = 1$  a  $i$ )". La "actividad de transferencia de un CTA (sistema), o actividad de un sistema de CTA, en una zona de reactor  $i$  ( $Z_i$ )" se define como la "suma de la concentración en moles de zona de reactor de cada CTA en la zona de reactor" multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena ( $C_s$ ) - véase la ecuación BC. La constante de actividad de transferencia de cadena ( $C_s$ ) es la relación de velocidades de reacción  $K_s/K_p$ , a una presión de referencia (1.360 atm) y una temperatura de referencia (130°C). Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación BC, donde  $n_{\text{compi}}$  es el número total de CTA en la zona de reactor  $i$ . Cabe señalar que  $i \geq 1$ , y  $n_{\text{compi}} \geq 1$ .

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

35      Los valores de la constante de transferencia de cadena ( $C_s$ ) para algunos agentes de transferencia de cadena se muestran a continuación en la Tabla A, que muestra las constantes de transferencia de cadena ( $C_s$ ) derivadas por Mortimer a 130°C y 200°C, y a 1.360 atm, para los agentes de transferencia de cadena mostrados.

Tabla A: Valores Cs medidos por Mortimer a 130°C, o 200°C, y 1.360 atm, en las referencias 1-3 y Energías de Activación Derivadas

Componente	Cs a 130°C, 1.360 atm		Cs a 200°C, 1.360 atm		ΔEa	
	valor	desv.	valor	desv.	cal/mol	desv.
Metano	0	±0,0002				
Etano	0,0006	±0,0005				
Propano	0,00302	±0,0003	0,00652	±0,00002	4.200	±300
Isobutano	0,0072	±0,0003	0,0136	±0,0005	3.500	±600
n-decano	0,012	±0,001				
Propileno	0,012	±0,0008	0,02	±0,0006	2.700	±800
Buteno-1	0,047	±0,002	0,057	±0,004	1.100	±1.000
Propionaldehído (PA)	0,33	±0,01	0,283	±0,004	-800	nd

5 La expresión "fracción en peso de etileno de reposición alimentada a la primera zona de reacción (FE1)", como se usa en la presente memoria, se refiere a la fracción en peso de etileno de reposición alimentada (a través de una corriente frontal) a la primera zona de reacción dividida por la cantidad en peso total de alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción (etileno más comonomero(s) opcional(es) más CTA(s) opcional(es)) alimentada (a través de una corriente frontal) a la primera zona de reacción).

10 La expresión "fracción en peso de etileno de reposición alimentada a la n-ésima zona de reacción (FEn)", como se usa en la presente memoria, se refiere a la fracción en peso de etileno de reposición alimentada (a través de una corriente lateral) a la n-ésima zona de reacción dividida por la cantidad en peso total de alimentación basada en etileno a la n-ésima zona de reacción (etileno más comonomero(s) opcional(es) más CTA(s) opcional(es)) alimentado(s) (a través de una corriente lateral) a la n-ésima zona de reacción).

15 El término "RFFn = FE1/FEn", como se usa en la presente memoria, se refiere a, para la zona de reacción n, la relación de la "fracción en peso de etileno de reposición alimentada a la primera zona de reacción (RFE1)" con respecto a la "fracción en peso de etileno de reposición alimentada a la zona de reacción n (RFEEn)".

**Supuestos utilizados para el cálculo de RFEEn en todas las configuraciones de la Figura 1 a la Figura 5:**

20 Las corrientes 13 y 15 tienen la misma cantidad de CTA. El polímero que pasa de HPS a LPS contiene 20% en peso de etileno adicional. La corriente 13 es 20% en peso de la producción de polímero de la corriente 12. La corriente 1 (etileno de reposición) es la conversión de etileno = flujo de purga (corriente 16) que es 1% en peso. FE1 es la relación de la fracción en peso de etileno de reposición en la corriente de alimentación frontal (rxn zona 1) basada en etileno frente a la cantidad total (peso) de la corriente de alimentación frontal basada en etileno. FE2 es la relación de la fracción en peso de etileno de reposición en la corriente de alimentación basada en etileno del primer lado (rxn zona 2) frente a la cantidad total de la corriente de alimentación basada en etileno del primer lado. FE3 es la relación de la cantidad de etileno de reposición en la corriente de alimentación basada en etileno del segundo lado (rxn zona 3) frente a la cantidad total de la corriente de alimentación basada en etileno del segundo lado.

30 *Ejemplo IP6.1 configuración del reactor 30/30/40/0/0:* Conversión de etileno: 33% en peso. Flujo de purga: 1% en peso. Etileno en el polímero procedente de LPR: 6,6% en peso. Concentración de etileno de reposición en la salida del compresor primario =  $(33\% + 1\%)/(33\% + 1\% + 6,6\%) = 84\%$ . Concentración de etileno de reposición a la corriente frontal (rxn. zona 1) FE1 = 0. Concentración de etileno de reposición en la 2<sup>da</sup> corriente lateral (rxn. zona 3) FE3 =  $(33\% + 1\%)/(33\% + 1\% + 7\%)*40\%/ 40\% \approx 0,8$ . Concentración de etileno de reposición a la primera corriente lateral (rxn. zona 2) FE2 =  $(33\% + 1\% + 6,6\% -40%)*84\%/ 30\% = 0,02$ . Concentración de etileno de reposición en la 2<sup>da</sup> corriente lateral, FE3 = 0. RFE2 = FE1/FE2 = 0/0,02 = 0. RFE3 = FE1/FE3 = 0/0,8 = 0.

**Métodos de ensayo**

35 *Índice de fluidez en masa fundida* - El índice de fluidez en masa fundida, o I2, se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg, y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos. El I10 se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238, Condición 190°C/10 kg, y se indicó en gramos eluidos por 10 minutos.

**Parte experimental****Esquema de flujo para CP1.1, IP1.1, CP1.2, CP3.1, IP3.1, CP3.2, CP5.1 hasta CP10.1, CP5.2 hasta CP10.2, IP5.1 hasta IP10.1, CP6.1.1, IP6.1.1 y CP6.1.2**

5 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 con tres flujos de alimentación de etileno. El flujo de HPR (línea 18) y el flujo de descarga del compresor primario (línea 2) se envían al lado de succión del hipercompresor a través de, entre otras, la línea (4), la línea (5) y la línea (8). El lado de succión del hipercompresor está provisto de tres entradas de succión separadas. Los tres flujos de entrada de succión se mantienen separados durante la compresión y la descarga y se alimentan por separado al reactor a través de la línea (9), la línea (20) y la línea (21). La única conexión entre flujos comprimidos es potencialmente equilibrar las líneas provistas de orificios para restringir la pulsación de la presión de amortiguación del flujo. El flujo de HPR (línea 18) se envía principalmente a través de la línea (9) al reactor, mientras que el flujo de descarga del compresor primario (2) se envía principalmente al lado del reactor a través de la línea (21). El flujo restante procedente del compresor primario y el HPR se combinan y el flujo resultante se comprime en el hipercompresor y se alimenta al reactor a través de la línea (20). En este esquema de flujo, la primera zona de reacción tiene el nivel más alto de CTA (utilizado procedente de HPR) mientras que la tercera zona de reacción recibe un flujo con la concentración de CTA más baja (procedente del compresor primario). La concentración de CTA en el flujo hacia la segunda zona de reacción tiene una mezcla de composición de HPR y flujo del compresor primario y es de concentración de alimentación (entre la primera y la tercera zonas de reacción). El hipercompresor presuriza la corriente de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). La temperatura de descarga del hipercompresor es típicamente entre 60 y 100°C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción normalmente se precalienta a una temperatura de 130 a 180°C, mientras que el etileno restante, enviado a una alimentación lateral al reactor, se alimenta a temperatura de descarga del hipercompresor o se enfría antes de alimentarlo al reactor.

25 En el reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de un sistema o sistemas de iniciación de radicales libres inyectados, y/o activados, en la entrada de cada zona de reacción. La temperatura máxima en cada zona de reacción se controla en un punto establecido, regulando la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de inicio al comienzo de cada zona de reacción. Después de finalizar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (línea 10), y se separa en el separador de alta presión (HPS). El HPS separa la mezcla de reacción en una corriente rica en etileno (línea 15), que contiene cantidades menores de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente rica en polímero (línea 11), que se envía al LPS para una separación adicional. La corriente de etileno (línea 15) se enfría y limpia en la corriente (17) y se devuelve a través de la línea (18) al lado de succión del hipercompresor. La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas y/o elementos inertes.

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

40 Las corrientes (6) y/o (7) representan la alimentación de reposición de sistema de CTA. La línea (7) representa la inyección de CTA ya sea en la corriente (5) y/o la corriente (8). El sistema de reposición de CTA (línea 6) y/o (línea 7) se puede alimentar en la(s) entrada(s), entre etapas, salida(s) del hipercompresor y/o entrada(s) de las zonas de reacción. Todas las demás partes restantes del sistema de reactor se han descrito anteriormente para la Figura 1.

**Esquema de flujo utilizado para CP4.1, IP4.1 y CP4.2**

45 La Figura 2 muestra un esquema de flujo generalizado de un sistema de reactor de polimerización de alta presión simulado con tres distribuciones de alimentación basadas en etileno (30/30/40/0/0). Este esquema de flujo se utiliza para los ejemplos CP4.1, IP4.1 y CP4.2. En este esquema de flujo, el flujo de reciclaje de alta presión (línea 17) se combina con el flujo del compresor primario (línea 2) para formar la corriente (18) y se distribuye al lado de succión del hipercompresor. Esto significa que el "etileno de reposición" que proviene de la línea (1) se distribuye uniformemente a las zonas de reacción a través de la línea (4) y la línea (5). El hipercompresor presuriza la corriente de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). La temperatura de descarga del hipercompresor es típicamente entre 60 y 100°C. La alimentación de etileno a la primera zona de reacción se precalienta típicamente a una temperatura de 130 a 180°C, mientras que el etileno restante, enviado como alimentación lateral al reactor, se alimenta a la temperatura de descarga del hipercompresor y/o se enfría antes de alimentarlo al reactor. El flujo de descarga del hipercompresor luego se distribuye por la corriente frontal (primera zona de reacción - línea 9) y las corrientes laterales (línea 20 y 21) al reactor. Por lo tanto, da como resultado una concentración uniforme de "etileno de reposición" en los flujos de alimentación basados en etileno al reactor.

55 La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de reposición de sistema de CTA. El sistema de reposición de CTA (línea 6) y/o (línea 7) se puede alimentar en la(s) entrada(s), entre etapas, salida(s) del

hipercompresor, y/o entrada(s) de las zonas de reacción. En el caso de CP4.1, IP4.1 y CP4.2, el CTA es proporcionalmente distribuido sobre los flujos de alimentación al reactor (9), (20) y (21) dando como resultado concentraciones de CTA uniformes en estos flujos de alimentación al reactor. Todas las demás partes restantes del sistema de reactor se han descrito anteriormente para la Figura 1.

#### 5 **Esquema de flujo de CP11.1, CP 12.1, CP11.2, CP12.2, IP11.1 e IP 12.1.**

La Figura 3 muestra un esquema de flujo generalizado de un sistema de reactor de polimerización de alta presión simulado que contiene un reactor tubular con cuatro flujos de alimentación de etileno.

10 El flujo de HPR (línea 18) y el flujo de descarga del compresor primario (línea (2) se envían al lado de succión del hipercompresor. El lado de succión (líneas (8), (11), (12) y (13)) del hipercompresor está provisto de cuatro entradas de succión separadas. Los cuatro flujos de entrada de succión se mantienen separados durante la compresión y la descarga y se alimentan por separado al reactor a través de la línea (9), la línea (20), la línea (21) y la línea (22). El flujo de HPR (línea 18) se envía principalmente a través de las líneas (9) y (20) al reactor, mientras que el flujo de descarga del compresor primario (2) se envía principalmente al lado del reactor a través de la línea (22). El flujo restante desde el compresor primario (2) y HPR (18) se envían preferentemente a través de la línea (21) al reactor.

15 En los casos simulados, la línea (20) consiste en una alimentación basada en etileno que se origina en el HPR, mientras que la línea (21) tiene una composición combinada que se origina en el HPR y el compresor primario. En los casos simulados, la mayor parte del etileno de reposición que se origina en la línea (1) se envía a la(s) zona(s) de reacción trasera(s), mientras que la mayor parte del flujo basado en etileno que se origina en el HPR se envía a la(s) zona(s) de reacción frontal(es).

20 La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de reposición (de reposición) de sistema de CTA. La corriente (7) puede enviarse preferentemente a la línea (8) y/o la línea (11) mientras que la corriente (6) puede enviarse preferentemente a la línea (12) y/o la línea (13). Las corrientes de reposición de CTA (línea 6) y/o (línea 7) pueden alimentarse en la(s) entrada(s), entre etapas, salida(s) del hipercompresor, y/o entrada(s) de las zonas de reacción. Todas las demás partes restantes del sistema del reactor se han descrito anteriormente para la Figura 1.

#### 25 **Simulaciones de polimerización**

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

30

35 Las simulaciones de polimerización se lograron mediante el modelo de simulación de LDPE de Goto, como se ha descrito anteriormente. Los datos cinéticos utilizados por *Goto et al.* se derivaron de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a alta presión, realizados a diferentes temperaturas, presiones y concentraciones de polímeros, como se describe en la siguiente referencia bibliográfica: 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 son descritas por *Goto et al.*, de la siguiente manera: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) retromordida o formación de SCB, iv) transferencia a formación de polímero o LCB, v) eliminación beta de radicales secundarios que dan lugar a la formación de vinilo, y vi) eliminación beta de terciario radicales que dan lugar 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  $\Delta V$  es el volumen de activación, que refleja la dependencia de la presión. Todas las constantes cinéticas son de *Goto et al.*, excepto los valores de  $k_0$ ,  $E_a$  y  $\Delta V$  para la retromordida, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (según lo analizado por la técnica de RMN de C13) en polietileno de alta presión, en función de las condiciones de presión y temperatura.

45

Tabla 1: Constantes cinéticas para las reacciones principales

Reacción	ko	Ea	ΔV
Unidades	[m <sup>3</sup> /(h*kmol)]	cal/mol	cm <sup>3</sup> /mol
Propagación	5,63E + 11	10.520	-19,7
Terminación	3E + 11	3.000	13
Retromordida	2,6E + 12	12.130	-14
Transferencia a polímero	1,75E + 12	14.080	4,4
Eliminación Beta de radicales secundarios	5,82E + 11	15.760	-22,6
Beta Eliminación de radicales terciarios	8,51E + 10	14.530	-19,7

5 Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se dan en la Tabla 2. Las constantes cinéticas no se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas en el valor Cs (ks/kp) según las determinó Mortimer (véanse las **Referencias bibliográficas**, a continuación), y la cinética de propagación de etileno según la proporcionaron Goto et al. (véase la Tabla 1).

Tabla 2: Constantes cinéticas para los CTA seleccionados

Componente	Transferencia de cadena a modificador			Relaciones de reactividad	
	kao [m <sup>3</sup> /(h*kmol)]	Ea (cal/mol)	ΔV (cm <sup>3</sup> /mol)	r <sub>1</sub> (k <sub>11</sub> / k <sub>12</sub> )	r <sub>2</sub> (k <sub>22</sub> / k <sub>21</sub> )
Propileno (CTA)	2,20E + 11	13.220	-16,7	3,10	0,77
Propionaldehído (CTA)	1,07E + 11	9.720	-8,4	0,00	0,00
Isobutano (CTA)	3,51E + 11	14.020	-16,7	0,00	0,00

10 El propileno además de su funcionalidad de CTA también actuará como un comonomero, lo que dará como resultado ramificaciones de metilo adicionales. Estas ramificaciones de metilo adicionales típicamente disminuirán la densidad del polímero en 0,001 a 0,004 g/cm<sup>3</sup>. Además, la actividad del comonomero aumentará el nivel de consumo por paso del reactor, por lo que se debe agregar más propileno para compensar el consumo como CTA y también como comonomero. **Referencias bibliográficas:** General: G. Luft, *Chem.-Ing.-Tech., Hochdruck-Polyaethylen*, vol. 51 (1979), nº. 10, páginas 960-969. Eficiencia de peróxido: T. van der Molen et al., *Ing. Chim. Ital., "Light-off" temperature and consumption of 16 initiators in LDPE production*, vol. 18, nº 1-2, febrero de 1982, páginas 7-15.

20 La actividad de transferencia de cadena y los datos del esquema de reactividad del comonomero se describen en las siguientes referencias bibliográficas: P.Ehrlich, G.A. Mortimer, *Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene*, *Adv. Polymer Sci.*, Vol. 7, páginas 386-448 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-I; Chain transfer in ethylene polymerization*; Vol. 4, páginas 881-900 (1966); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-I, Chain transfer in ethylene polymerization. Part IV. Additional study at 1360 atm and 130°C*; Vol. 8, páginas 1513-1523 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-I, Chain transfer in ethylene polymerization. Part V. The effect of temperature*; Vol. 8, páginas 1535-1542 (1970); G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-I, Chain transfer in ethylene polymerization Part V. The effect of pressure*; vol. 8, páginas 1543-1548 (1970); y G. Mortimer, *Journal of Polymer Science: Part A-I, Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depleteable transfer agents*; vol. 10, páginas 163-168 (1972). Véase el modelo de simulación de LDPE en S. Goto et al., *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 36, 21-40, 1981 (*Título: Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor based on elementary reaction rates obtained experimentally*).

### Simulaciones de reactores tubulares

30 Las Tablas 3A, 3B, 4A y 4B presentan las configuraciones de reactor y las condiciones de proceso para las polimerizaciones de la invención y comparativas. Las polimerizaciones se simulan para un reactor tubular de alta presión, que se hace funcionar típicamente a una presión de entrada del reactor de 280 MPa (2.800 bar), utilizando

un rendimiento basado en etileno de 60 toneladas métricas/hora. Una configuración de reactor tubular comprende hasta varios miles de metros de longitud total para cuatro o más zonas de reacción. En este estudio de simulación, la longitud del reactor varía de 1.300 a 1.500 metros. Los diámetros interiores de los tubos del reactor se varían para mantener una velocidad de proceso deseada en el intervalo de 12 a 14 m/s, proporcionando así un buen régimen de flujo para el mezclado, transferencia de calor, así como una caída de presión aceptable en el reactor. La caída de presión en el reactor se mantiene alrededor de 500 bar para todas las simulaciones.

Las configuraciones del reactor y las distribuciones de etileno utilizadas en este estudio de simulación se indican en la Tabla 3A y 3B. Una configuración de reactor con una distribución de etileno de 33/33/33/0 significa 4 zonas de reacción y las tres primeras zonas de reacción reciben cada una 1/3 de la alimentación total basada en etileno proveniente del HPR y/o compresor primario.

Una configuración de reactor con una distribución de etileno de 25/25/25/25/0 significa 5 zonas de reacción y las primeras cuatro zonas de reacción reciben cada una 25% de la alimentación total basada en etileno proveniente del HPR y/o compresor primario. Otras configuraciones de reactores y distribuciones de etileno que abarcan las distribuciones 25/25/50/0/0, 40/40/20/0/0, 30/30/40/0/0 y 30/20/25/25/0 se enumeran en la Tabla 4A y la Tabla 4B. Información en la distribución del etileno de reposición (FE1, FE2, FE3 y FE4), las relaciones de las concentraciones de etileno de reposición en los flujos de alimentación basados en etileno (RFE2, RFE3 y RFE4) y la relación de las concentraciones de CTA en los flujos de alimentación acumulativos a las zonas de reacción (Z1/Z2, Z1/Z3 y Z1/Z4) se pueden encontrar en la Tabla 4A y la Tabla 4B.

Todas las simulaciones se han realizado con una temperatura de entrada de la primera zona de reacción de 150°C. El propionaldehído (PA), el propileno y el isobutano se usan como un agente de transferencia de cadena (CTA), que tienen una actividad (Cs) de 0,33, 0,012 y 0,0072, respectivamente, y una conversión correspondiente de alrededor del 10%, 20% y 1% por pase del reactor, respectivamente. El propileno muestra el nivel de conversión más alto debido a su actividad de comonomero. En las simulaciones, el índice de fluidez en masa fundida se ha variado de 0,2, 1 y 10 g/10 min. El principio de la invención puede expandirse fácilmente en un intervalo de índice de fluidez en masa fundida más amplio, ajustando el nivel de concentración del sistema de CTA aplicado.

Típicamente, las mezclas de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPO) y peróxido de di-terc-butilo (DTBP) se han utilizado como sistema de ignición; sin embargo, con bajas temperaturas de inicio y/o reiniciación, se añadió peroxipivalato de terc-butilo (TBPIV) o, en el caso de una temperatura pico más baja, 270°C o inferior, se reemplazó DTBP por peracetato de terc-butilo (TBPA). El agua, para enfriar o calentar las zonas de reacción, se hace circular a una temperatura de entrada de 190°C y de 155°C en modo contracorriente. Alternativamente, las temperaturas del agua se pueden aplicar a otros entornos uniformes o no uniformes. Las zonas de enfriamiento se pueden hacer funcionar en modo de co-corriente y/o contracorriente.

#### **Distribución de peso molecular normalizada (MWD)**

La distribución de peso molecular (que representa la relación entre  $(dw/d\log M)$  y  $\log M$ ) es un parámetro importante utilizado en los diseños de polimerización, desarrollo de procesos, mejora y funcionamiento. Es necesario determinar los tipos de polímeros producidos (MWD estrecha o ancha) que proporcionen las propiedades deseadas del producto. Los datos de MWD normalizados se pueden obtener utilizando el paquete de software comercial PREDICI (con licencia del Dr. M. Wulkow, Computing in Technology, GmbH, Pater-Klbe-Straße 7, D-26180 Rastede, Alemania), para construir una 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. Los registros de datos requeridos para PREDICI incluyen la cinética de Goto utilizada, y los flujos de monómero y/o comonomero, iniciador y CTA, perfiles de temperatura y presión, así como el tiempo transcurrido, todo lo cual se puede obtener a partir de la simulación del proceso. El paquete de software PREDICI se puede utilizar para generar datos de MWD normalizados.

En cada serie de CPx.1, IPx.1 y CPx.2, se utilizó la MWD de CPx1 para la normalización de los valores de MWD. Por ejemplo, los resultados de MWD para CP1.1, IP1.1 y CP1.2 se normalizaron con la ecuación 5:

$$MWD_{normalizada} (CPx.1, IPx.1, CPx.2) = \frac{MWD_{ejemplo}}{MWD_{CPx.1}} \times 100\% \quad (\text{Ec. 5}).$$

Se realizó una normalización general de los valores de MWD comparando todos los resultados de MWD frente a la MWD de CP1.1 según la ecuación 6:

$$MWD_{normalizada} = \frac{MWD_{ejemplo}}{MWD_{CP1.1}} \times 100\% \quad (\text{Ec. 6}).$$

#### **Análisis de las polimerizaciones comparativas y las de la invención: CP1.1 a CP12.2 e IP1.1 a IP12.1**

##### **A. Configuración del reactor con tres flujos basados en etileno:**

El ejemplo CP3.1 se ha realizado con las dos primeras temperaturas pico a 240°C, mientras que los dos últimos picos

se ajustaron para lograr un nivel de conversión de etileno del 33%. En IP3.1, la segunda temperatura pico se redujo a 220°C, mientras que la primera temperatura pico se mantuvo en 240°C y las dos últimas temperaturas pico se aumentaron a 297°C para mantener el nivel de conversión de etileno al 33%. En CP3.2, la segunda temperatura pico se redujo a 200°C, mientras que la primera temperatura pico se mantuvo a 240°C y las dos últimas temperaturas pico se aumentaron a 300°C con el fin de mantener el mismo nivel de conversión de etileno. Las propiedades del producto resultante tales como SCBf, LCBf y los valores normalizados de MWD para CP3.1 y CP1.1. La tendencia relativa en los valores de MWD se investigó en cada serie de datos a través de la normalización frente a una referencia seleccionada en una serie, véanse las tablas 5A y 5B. Los datos muestran que el aumento de  $\Delta$  (TP1-TP2) de 0 a 20°C reduce el valor de MWD normalizado de 100% a 97,4%, mientras que el aumento de  $\Delta$  (TP1-TP2) de 20 a 40°C aumenta el MWD normalizado frente a IP1.1 de 97,4% a 99,5%. Esta tendencia se ha repetido en las otras series de simulación (CPx.1, IPx.1 y CPx.2) que describen la configuración del reactor con tres flujos basados en etileno. En estas series, la distribución del flujo de alimentación a base de etileno, el número de zonas de reacción, la distribución de etileno de reposición, el tipo de CTA y el índice de fluidez en masa fundida del producto variaron entre las series.

### **B. Configuración de reactor con cuatro flujos basados en etileno:**

El ejemplo CP11.1 se ha realizado con las tres primeras temperaturas pico a 240°C, mientras que los dos últimos picos se ajustaron para lograr un nivel de conversión de etileno del 33%. En IP11.1, la segunda y tercera temperatura pico se redujeron a 220°C, mientras que la primera temperatura pico se mantuvo a 240°C y las dos últimas temperaturas pico se aumentaron a 313°C para mantener el nivel de conversión de etileno a 33 %. En CP11.2, la segunda y tercera temperatura pico se redujeron a 200°C, mientras que la primera temperatura pico se mantuvo a 240°C y las dos últimas temperaturas pico se incrementaron a 321°C con el fin de mantener el mismo nivel de conversión de etileno. Las propiedades del producto resultante tales como SCBf, LCBf y el valor MWD normalizado para CP11.1 frente a CP1.1 se pueden encontrar en la Tabla 5A. Los datos muestran que aumentar  $\Delta$  (TP1-TP2) y  $\Delta$  (TP1-TP3), de 0 a 20°C, reduce el valor de MWD normalizado de 100% a 94%, mientras que aumentar  $\Delta$  (TP1-TP2) y  $\Delta$  (TP1-TP3), de 20 a 40°C, aumenta la MWD normalizada de 94 a 98% frente a IP1.1. Esta tendencia se ha repetido en las otras series de simulación (CPx.1, IPx.1 y CPx.2), donde x puede ser 11 o 12, que describen la configuración del reactor con cuatro flujos basados en etileno. En estas series, la distribución del flujo de alimentación a base de etileno, el número de zonas de reacción, la distribución de etileno de reposición, el tipo de CTA y el índice de fluidez en masa fundida del producto variaron entre las series.

IP11.1, IP11.2 e IP11.3 muestran que el beneficio completo en el estrechamiento de la MWD se obtiene cuando se bajan tanto la segunda como la tercera temperatura pico. Sin embargo, también se puede lograr un estrechamiento sustancial de la MWD al disminuir la segunda o tercera temperatura pico. IP11.5, IP11.1 e IP11.4, muestran que el estrechamiento de la MWD puede optimizarse aún más disminuyendo la temperatura de entrada de la segunda, tercera y cuarta corrientes de alimentación basadas en etileno, por ejemplo, aumentando la temperatura de la segunda, tercera y cuarta corrientes de alimentación basadas en etileno de 70 a 40°C, reduciendo la MWD normalizada de 105,3 a 94,1%, al tiempo que la temperatura de la segunda, tercera y cuarta corrientes de alimentación basadas en etileno de 40 a 31°C disminuye la MWD normalizada de 94,1% a 92 %, al tiempo que se mantiene la temperatura de polimerización más baja en cada zona de reacción a 135°C o más.

*Resumen* - Se ha descubierto que, para la configuración de reactor con respectivamente tres o cuatro flujos de alimentación basados en etileno, el reducir la temperatura pico segunda y/o tercera en  $10^{\circ}\text{C} \leq \Delta$  (TP1-TP2) y/o  $\Delta$  (TP1-TP3)  $\leq 30^{\circ}\text{C}$  al tiempo que se aumentan las últimas temperaturas pico con el fin de controlar la conversión de etileno a un nivel deseado, da lugar a productos con MWD más estrechas o con la misma MWD, a un mayor nivel de conversión de etileno. Una mayor disminución de  $\Delta$  (TP1-TP2) y/o  $\Delta$  (TP1-TP3) más allá de 30°C da lugar, inesperadamente, a una MWD más amplia o un menor nivel de conversión de etileno en la misma MWD, lo que da como resultado una mala rentabilidad del reactor o capacidad del producto. También se ha descubierto que el impacto positivo del procedimiento de la invención (disminución de la segunda y/o tercera temperaturas pico) se mejora aún más disminuyendo la segunda, tercera o cuarta temperaturas de corriente de alimentación basada en etileno.



Tabla 3A: Configuraciones de proceso y condiciones de operación para varios polímeros a base de etileno

Distribución de alimentación de etileno * EBF1/EBF2/EBF3/EBF4	Ej.	Temperatura de alimentación **		Temperatura pico TP1/TP2/TP3/TP4	Temperaturas de inicio de las zonas de reacción		BW ***	Conv.	Presión de entrada del reactor
		[°C]	[°C]		[°C]	[°C]			
Corriente de alimentación de etileno 33/33/33/0	CP1.1	40/40/40	150/150/675/375 (m) y diámetro interno del reactor 150/139/176/219	240/240/294/294	150/139/176/219	190/190/155/155/155	31,2 ± 0,1	2.800	
	IP1.1	40/40/40	150/150/675/375 (m) y diámetro interno del reactor 150/139/176/219	240/220/299/299	150/138/162/222	190/190/155/155/155	31,2 ± 0,1	2.800	
	CP1.2	40/40/40	150/150/675/375 (m) y diámetro interno del reactor 150/139/176/219	240/200/302/302	150/138/148/224	190/190/155/155/155	31,2 ± 0,1	2.800	
Corriente de alimentación de etileno 25/25/50/0/0	CP2.1	40/40/40	150/150/450/375/375 (m) y diámetro interno del reactor 150/136/135/256/260	240/240/294/294	150/136/142/252/259	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	IP2.1	40	150/150/450/375/375 (m) y diámetro interno del reactor 150/136/135/256/260	240/227/296/296	150/142/202/246/261	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
Corriente de alimentación de etileno 40/40/20/0/0	CP3.1	40	150/150/450/225/525 (m) y diámetro interno del reactor 150/142/186/248/262	240/240/295/295	150/142/202/246/261	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	IP3.1	40	150/150/450/225/525 (m) y diámetro interno del reactor 150/142/186/248/262	240/220/297/297	150/142/169/251/264	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	CP3.2	40	150/150/450/225/525 (m) y diámetro interno del reactor 150/142/186/248/262	240/200/300/300	150/142/169/251/264	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
Corriente de alimentación de etileno 25/25/25/25/0	CP11.1	40	120/120/120/120/615/525 (m) y diámetro interno del reactor 120/139/176/192/240	240/240/240/309/309	150/139/176/192/240	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	IP11.1	40	120/120/120/120/615/525 (m) y diámetro interno del reactor 120/139/176/192/240	240/220/220/313/313	150/139/162/177/243	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	IP11.2	40	120/120/120/120/615/525 (m) y diámetro interno del reactor 120/139/176/192/240	240/220/240/310/310	150/139/162/193/240	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	IP11.3	40	120/120/120/120/615/525 (m) y diámetro interno del reactor 120/139/176/192/240	240/240/220/313/313	150/139/176/177/242	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	IP11.4	31	120/120/120/120/615/525 (m) y diámetro interno del reactor 120/139/176/192/240	240/220/220/313/313	150/135/159/175/243	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	IP11.5	70	120/120/120/120/615/525 (m) y diámetro interno del reactor 120/139/176/192/240	240/220/220/318/318	150/154/171/184/243	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
Corriente de alimentación de etileno 30/20/25/25/0	CP12.1	40	120/120/120/120/615/300 (m) y diámetro interno del reactor 120/160/175/192/240	240/200/200/321/321	150/139/148/162/247	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	IP12.1	40	120/120/120/120/615/300 (m) y diámetro interno del reactor 120/160/175/192/240	240/240/240/309/309	150/160/175/192/240	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	IP12.2	40	120/120/120/120/615/300 (m) y diámetro interno del reactor 120/160/175/192/240	240/220/220/313/313	150/160/162/177/243	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	
	CP12.2	40	120/120/120/120/615/300 (m) y diámetro interno del reactor 120/160/175/192/240	240/200/200/321/321	150/160/148/162/247	190/190/190/155/155	33,0 ± 0,1	2.800	

\* La corriente de alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, en función del total de corriente(s) de alimentación basadas en etileno alimentada(s) al sistema de reactor. \*\* Se supuso una temperatura de descarga del hipercompresor de 70 °C. \*\*\* BW es la temperatura "agua hirviendo", como se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura del agua (o líquido) a la cual la presión de vapor de agua (líquido) es igual a la presión del tambor que contiene agua (líquido) y en donde el agua (líquido) cambia de fase líquida a fase de vapor, que se utiliza para restar el calor generado en el sistema de reactor durante la polimerización. Típicamente, la presión del tambor de agua utilizado en la polimerización de etileno es de alrededor de 8 bares a 20 bares, o de 10 bares a 18 bares, o de 12 bares a 16 bares.

Tabla 3B: Configuraciones de proceso y condiciones de funcionamiento

Distribución de alimentación de etileno * EBF1/EBF2/EBF3/EBF4	Ej.	Temperatura de alimentación ** EBF2/EBF3/EBF4/EBF5 [°C]	Temperaturas pico [°C]	Temperaturas de inicio [°C]	BW *** [°C]	Conversión de etileno % en peso	Presión de entrada del reactor bar
Corriente de alimentación de etileno 30/30/40/0/0, longitud del reactor 136/153/595/238/150 (m) y diámetro interno del reactor 30/42/54/54/54 (mm) para diferentes zonas de reacción							
	CP4.1	40/40/40/40	240/240/295/295/295	150/139/163/252/260	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	IP4.1	40/40/40/40	240/220/297/297/297	150/139/150/255/261	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP4.2	40	240/200/302/302/302	150/139/138/260/264	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP5.1	40	240/240/293/293/293	150/138/163/249/258	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	IP5.1	40	240/220/295/295/295	150/138/150/252/259	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP5.2	40	240/200/301/301/301	150/138/138/258/263	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP6.1	40	250/250/294/289/289	150/141/168/246/256	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	IP6.1	40	250/220/294/294/294	150/140/150/251/259	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP6.2	40	250/200/299/299/299	150/140/138/257/261	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP6.1.1	40	240/240/295/295/295	150/138/163/248/258	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	IP6.1.1	40	240/220/299/299/299	150/138/150/252/259	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP6.1.2	40	240/200/301/301/301	150/138/138/257/263	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP7.1	40	240/240/279/279/279	150/137/162/231/238	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	IP7.1	40	240/220/282/282/282	150/137/150/235/239	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP7.2	40	240/200/288/288/288	150/137/138/240/241	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP8.1	40	240/240/307/307/307	150/139/163/270/279	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	IP8.1	40	240/220/307/310/310	150/139/150/274/281	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP8.2	40	240/200/316/316/316	150/138/138/262/265	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP9.1	40	240/240/295/295/295	150/138/163/251/260	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	IP9.1	40	240/220/297/297/297	150/138/150/255/261	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP9.2	40	240/200/303/303/303	150/138/138/262/265	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP10.1	40	240/240/298/298/298	150/138/163/255/262	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	IP10.1	40	240/220/301/301/301	150/138/150/259/265	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800
	CP10.2	40	240/200/306/306/306	150/138/138/265/267	190/190/155/155/155	33,0 ± 0,1	2.800

\* La corriente de alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, en función del total de corriente(s) de alimentación basada(s) en etileno alimentada(s) al sistema de reactor. \*\* Se supuso una temperatura de descarga del hipercompresor de 70 °C. \*\*\* BW es la temperatura del agua hirviendo. La expresión "agua hirviendo", como se usa en la presente memoria, se refiere a la temperatura del agua (o líquido) a la cual la presión de vapor del agua (líquido) es igual a la presión del tambor que contiene agua (líquido) y en donde el agua (líquido) cambia de fase líquida a fase de vapor, que se utiliza para restar el calor generado en el sistema del reactor durante la polimerización. Típicamente, la presión del tambor de agua utilizado en la polimerización de etileno es de alrededor de 8 bares a 20 bares, o de 10 bares a 18 bares, o de 12 bares a 16 bares.

Tabla 4A.: Agente de transferencia de cadena y distribución de etileno a cada zona de reacción \*\*\*

Distribución de la alimentación de etileno *	Ejemplo	IF	Cs **	FE1	FE2	FE3	FE4	RFE2 (FE1/FE2)	RFE3 (FE1/FE3)	RFE4 (FE1/FE4)	Z1/Z2	Z1/Z3	Z1/Z4
33/33/33/0	CP1.1	1	0,33	0	0,1	0,8	N/A	0	0	N/A	2,89	1,65	N/A
	IP1.1	1	0,33	0	0,1	0,8	N/A	0	0	N/A	2,89	1,65	N/A
	CP1.2	1	0,33	0	0,1	0,8	N/A	0	0	N/A	2,89	1,65	N/A
	CP2.1	1	0,33	0	0	0,7	N/A	Indefinido	0	N/A	1,14	1,61	N/A
	IP2.1	1	0,33	0	0	0,7	N/A	Indefinido	0	N/A	1,14	1,61	N/A
	CP3.1	1	0,33	0	0,4	0,8	N/A	0	0	N/A	1,33	1,63	N/A
40/40/20/0/0	IP3.1	1	0,33	0	0,4	0,8	N/A	0	0	N/A	1,33	1,63	N/A
	CP3.2	1	0,33	0	0,4	0,8	N/A	0	0	N/A	1,33	1,63	N/A
	CP11.1	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,12
	IP11.1	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,12
	IP11.2	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,12
	IP11.3	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,12
25/25/25/25/0	IP11.4	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,12
	IP11.5	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,12
	CP11.2	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,12
	CP12.1	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,08
	IP12.1	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,08
	CP12.2	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,08
30/20/25/25/0	IP12.1	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,08
	CP12.2	1	0,33	0	0	0,5	0,8	Indefinido	0	0	0	0	1,08

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

C) Z1/Z3 es la relación de la actividad del sistema de CTA en la primera alimentación de etileno (Z1) con respecto a la actividad del sistema de CTA en la tercera alimentación de etileno (Z3).

FE1, FE2 y FE3 son el etileno de reposición/distribuido en la zona de reacción correspondiente. REF2 y REF3 son la relación de etileno de reposición de la zona de reacción correspondiente en la primera zona de reacción.

\* La corriente de alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, en función del total de corriente(s) de alimentación basada(s) en etileno alimentada(s) al sistema de reactor. \*\* Véase la Tabla A, por ejemplo, propionaldehído. \*\*\* Para cada polimerización, se formó un LDPE.

Tabla 4B: Agente de transferencia de cadena y distribución de etileno de reposición (FE<sub>i</sub>, i = 1-4) a cada zona de reacción \*\*\*

Distribución de la alimentación de etileno	Ejemplo	IF	Cs **	FE1	FE2	FE3	FE4	RFE2 (FE1/FE2)	RFE3 (FE1/FE3)	RFE4 (FE1/FE4)	Z1/Z2	Z1/Z3	Z1/Z4
		dg/min	[-]	[-]	[-]	[-]		[-]	[-]		[-]	[-]	
30/30/40/0/0	CP4.1	1	0,33	0,3	0,3	0,3	N/A	1	1	N/A	1	1	N/A
	IP4.1	1	0,33	0,3	0,3	0,3	N/A	1	1	N/A	1	1	N/A
	CP4.2	1	0,33	0,3	0,3	0,3	N/A	1	1	N/A	1	1	N/A
	CP5.1	1	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1	1,4	N/A
	IP5.1	1	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1	1,4	N/A
	CP5.2	1	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1	1,4	N/A
	CP6.1	1	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,21	1,78	N/A
	IP6.1	1	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,21	1,78	N/A
	CP6.2	1	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,21	1,78	N/A
	IP6.1.1	1	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,21	1,78	N/A
	CP6.1.2	1	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,21	1,78	N/A
	CP7.1	10	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,1	1,62	N/A
	IP7.1	10	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,1	1,62	N/A
	CP7.2	10	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,1	1,62	N/A
	CP8.1	0,2	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,1	1,62	N/A
	IP8.1	0,2	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,1	1,62	N/A
	CP8.2	0,2	0,33	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,1	1,62	N/A
	IP9.1	1	0,012	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,18	1,74	N/A
	CP9.2	1	0,012	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,18	1,74	N/A
	CP9.1	1	0,012	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,18	1,74	N/A
	CP10.1	1	0,0072	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,01	1,49	N/A
	IP10.1	1	0,0072	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,01	1,49	N/A
	CP10.2	1	0,0072	0	0,02	0,8	N/A	0	0	N/A	1,01	1,49	N/A

\* La corriente de alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, en función del total de corriente(s) de alimentación basada(s) en etileno alimentada(s) al sistema del reactor.  
 \*\* Véase la Tabla A: propionaldehído (Cs = 0,33), propileno (Cs 0,0122), isobuteno (Cs 0,0072). \*\*\* Para cada polimerización, se formó un LDPE; excepto para CP9.1, IP9.1 y CP9.2, donde se incorpora una pequeña cantidad de propileno como comonomero.

Tabla 5A: Propiedades del polímero simulado

Distribución de la alimentación de etileno *	Ejemplo	SCBf	LCBf	M w/Mn	MWD normalizada		MWD normalizada frente a CP1.1	EBF2/EBF1	EBF3/EBF1	Δ (TP1-TP2)	Δ (TP1-TP3)
					%	%					
33/33/33/0	CP1.1	1/1000C	1/1000C	-	-	CP1.1/CP1.1	100,0%	1	1	0	0
	IP1.1	21,71	2,88	5,04	2,88	IP1.1/CP1.1	98,9%	1	1	20	0
	CP1.2	21,83	3,00	4,99	3,00	CP1.2/CP1.1	99,0%	1	1	40	0
25/25/50/0/0	CP2.1	22,39	3,37	5,97	3,37	CP2.1/CP2.1	100,0%	1	2	0	0
	IP2.1	22,43	3,42	5,87	3,42	IP2.1/CP2.1	98,2%	1	2	13	0
	CP3.1	22,88	3,41	6,04	3,41	CP3.1/CP3.1	100,0%	1	0,5	0	0
25/25/25/25/0	IP3.1	22,83	3,43	5,89	3,43	IP3.1/CP3.1	97,4%	1	0,5	20	0
	CP3.2	23,05	3,50	6,01	3,50	CP3.2/CP3.1	99,5%	1	0,5	40	0
	CP11.1	23,05	3,56	6,46	3,56	CP11.1/CP11.1	100,0%	1	1	0	0
30/20/25/25/0	IP11.1	22,99	3,6	6,08	3,6	IP11.1/CP11.1	94,1%	1	1	20	20
	IP11.2	23	3,57	6,21	3,57	IP11.2/CP11.1	96,1%	1	1	20	0
	IP11.3	23,03	3,59	6,31	3,59	IP11.3/CP11.1	97,7%	1	1	0	0
	IP11.4	22,82	3,57	5,95	3,57	IP11.4/CP11.1	92,0%	1	1	20	20
	IP11.5	23,71	3,79	6,8	3,79	IP11.5/CP11.1	105,3%	1	1	20	20
30/20/25/25/0	CP11.2	23,48	3,8	6,34	3,8	CP11.2/CP11.1	98,1%	1	1	40	40
	CP12.1	23,07	3,55	8,20	3,55	CP12.1/CP12.1	100,0%	1	1	0	0
	IP12.1	23,00	3,58	7,69	3,58	IP12.1/CP12.1	93,8%	1	1	20	20
	CP12.2	23,48	3,78	7,99	3,78	CP12.2/CP12.1	97,5%	1	1	40	40

\* La corriente de alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, en función del total de corriente(s) de alimentación basada(s) en etileno alimentada(s) al sistema de reactor.  
 NA = No aplicable.

Tabla 5B: propiedades de l polímero simulado

Ejemplo	SCBf	LCBf	M wM n	MWD normalizada		MWD normalizada (frente a CP1.1)	EBF2/EBF1	EBF3/EBF1	$\Delta$ (TP1-TP2)	$\Delta$ (TP1-TP3)
				%	%					
Distribución de la alimentación de etileno * 30/30/40/0/0	1/1000C	1/1000C	-				-	-	-	-
	22,62	3,41	8,63	CP4.1/CP4.1	100,0%	171	1	1,33	0	N/A
	22,54	3,42	8,18	IP4.1/CP4.1	94,8%		1	1,33	20	N/A
	22,92	3,56	8,3	CP4.2/CP4.1	96,2%		1	1,33	40	N/A
	22,43	3,33	6,34	CP5.1/CP5.1	100,0%	126	1	1,33	0	N/A
	22,36	3,35	6,07	IP5.1/CP5.1	95,8%		1	1,33	20	N/A
	22,83	3,52	6,38	CP5.2/CP5.1	100,5%		1	1,33	40	N/A
	22,28	3,26	5,92	CP6.1/CP6.1	100,0%	118	1	1,33	0	N/A
	22,31	3,33	5,42	IP6.1/CP6.1	85,5%		1	1,33	30	N/A
	22,69	3,46	5,64	CP6.2/CP6.1	95,2%		1	1,33	50	N/A
	22,44	3,34	7,24	CP6.1.1/CP6.1.1	100,0%	144%	1	1,33	0	N/A
	22,36	3,35	6,58	IP6.1.1/CP6.1.1	90,9%		1	1,33	20	N/A
	22,82	3,52	6,91	CP6.1.2/CP6.1.1	95,4%		1	1,33	40	N/A
	21,52	2,94	3,9	CP7.1/CP7.1	100,0%	77	1	1,33	0	N/A
	21,54	2,99	3,84	IP7.1/CP7.1	98,4%		1	1,33	20	N/A
	21,95	3,12	4,01	CP7.2/CP7.1	102,8%		1	1,33	40	N/A
	23,38	3,77	8,94	CP8.1/CP8.1	100,0%	177	1	1,33	0	N/A
	23,39	3,83	8,67	IP8.1/CP8.1	97,0%		1	1,33	20	N/A
	23,84	4,01	9,31	CP8.2/CP8.1	104,1%		1	1,33	40	N/A
	26,57	3,49	8,12	CP9.1/CP9.1	100,0%	161	1	1,33	0	N/A
26,5	3,5	7,85	IP9.1/CP9.1	96,7%		1	1,33	20	N/A	
26,63	3,66	8,5	CP9.2/CP9.1	104,6%		1	1,33	40	N/A	
24,07	3,68	11,42	CP10.1/CP10.1	100,0%	227	1	1,33	0	N/A	
24,07	3,74	11,19	IP10.1/CP10.1	98,0%		1	1,33	20	N/A	
24,35	3,87	11,86	CP10.2/CP10.1	103,9%		1	1,33	40	N/A	

\* La corriente de alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción, en función del total de corriente (s) de alimentación basada(s) en etileno alimentada(s) al sistema de reactor.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para formar un polímero a base de etileno, en presencia de al menos un radical libre, comprendiendo dicho proceso al menos los siguientes aspectos:

5 polimerizar una mezcla que comprende etileno, en un sistema de reactor tubular que comprende al menos tres alimentaciones basadas en etileno, y una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción, y

en donde la relación en peso de "la alimentación basada en etileno a la segunda zona de reacción (EBF2)" con respecto a "la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción (EBF1)", EBF2/EBF1, es de 0,50 a 1,10; y en donde la relación en peso de "la alimentación basada en etileno a la tercera zona de reacción (EBF3)" con respecto a "la alimentación basada en etileno a la primera zona de reacción (EBF1)", EBF3/EBF1, es de 0,40 a 2,50; y

10 en donde en cada zona de reacción, la polimerización tiene lugar a una temperatura inicial superior o igual a 135°C; y en donde se cumple al menos una de las siguientes condiciones:

(a) para tres o más corrientes de alimentación basadas en etileno, las temperaturas pico de polimerización en la primera y la segunda zonas de reacción son, cada una, independientemente, de 200°C a 250°C; o

15 (b) para cuatro o más corrientes de alimentación basadas en etileno, las temperaturas pico de polimerización en la primera, la segunda y la tercera zonas de reacción, son cada una, independientemente, de 200°C a 250°C;

y en donde el diferencial de temperatura entre las temperaturas pico de las tres primeras zonas de reacción cumple al menos una de las siguientes relaciones:

i)  $TP1 > TP2$ , y  $10^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP2) \leq 30^{\circ}\text{C}$ ; y/o

ii)  $TP1 > TP3$  y  $10^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP3) \leq 30^{\circ}\text{C}$ ; y/o

20 iii)  $TP1 \geq TP2$ , y  $TP1 > TP3$ , y  $0^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP2) \leq 30^{\circ}\text{C}$ , y  $10^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP3) < 30^{\circ}\text{C}$ ; y/o

iv)  $TP1 > TP2$ , y  $TP1 \geq TP3$ , y  $10^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP2) \leq 30^{\circ}\text{C}$ , y  $0^{\circ}\text{C} \leq \Delta (TP1-TP3) \leq 30^{\circ}\text{C}$ ; y en donde TP1 es la temperatura pico de la primera zona de reacción (TP1), TP2 es la temperatura pico de la segunda zona de reacción, y TP3 es la temperatura pico de la tercera zona de reacción, y en donde la corriente de alimentación basada en etileno a la primera reacción la zona es del 20% en peso al 50% en peso del total de la(s) corriente(s) de alimentación basada(s) en etileno alimentada(s) al sistema del reactor.

25 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la configuración del reactor comprende al menos un reactor tubular.

30 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el sistema de reactor tubular comprende cuatro corrientes de alimentación basadas en etileno y un hipercompresor, y en donde la temperatura media de alimentación de la suma de la segunda, tercera y/o cuarta corrientes de alimentación basadas en etileno es menor que la temperatura media de descarga del hipercompresor, determinada tomando la temperatura media de la suma de las corrientes de descarga del hipercompresor.

35 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad combinada de alimentación basada en etileno alimentada a la primera y segunda zonas de reacción es de 20% en peso a 52% en peso, en función de la cantidad total de alimentaciones basadas en etileno alimentadas a la polimerización.

5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la conversión de etileno es superior o igual a 26%.

40 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el sistema de reactor comprende al menos tres alimentaciones basadas en etileno, y en donde una alimentación se alimenta a una primera zona de reacción (donde  $i = 1$ ), y las otras alimentaciones se alimentan a una diferente zona de reacción posterior, seleccionada entre las siguientes: al menos dos de la zona i, o zona j, o zona k, donde  $i > 1$ ,  $j > i$ ,  $k > j$ , y en donde se cumple al menos una de las siguientes relaciones:

45 a) para tres alimentaciones basadas en etileno, FE1, FEi, FEj, cada una, representa la relación de la fracción en peso respectiva de etileno de reposición en la alimentación basada en etileno con respecto a la zona de reacción respectiva (1, i o j), en función del peso total de la alimentación basada en etileno a esta zona de reacción; y en donde se cumplen las relaciones  $RFEj \geq RFEi \geq RFE1$ , en donde  $RFEj = FEj/FE1$ ,  $RFEi = FEi/FE1$  y  $RFE1 = FE1/FE1$ ;

50 b) para cuatro o más alimentaciones basadas en etileno, FE1, FEi, FEj, FEk, cada una, representa la relación de la fracción en peso respectiva de etileno de reposición en la alimentación basada en etileno a la zona de reacción respectiva (1, i, j o k), en función del peso total de la alimentación basada en etileno a esta zona de reacción; y en donde se cumplen las relaciones  $RFEk \geq RFEj \geq RFEi \geq RFE1$ , en donde  $RFEk = FE1/FEk$ ,  $RFEj = FE1/FEj$ ,  $RFEi = FE1/FEi$ ;

=  $FE1/FE_j$  y  $RFE1 = FE1/FE1$ ; y

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

- 5 **7.** El proceso de acuerdo con 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 los mismos.
- 8.** El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la presión de entrada del sistema de reactor tubular es inferior o igual a 3.000 bar.
- 10 **9.** El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno tiene un índice de fluidez en masa fundida (I2) índice de fluidez en masa fundida (I2) de 0,10 a 20,0 g/10 min.
- 10.** El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero a base de etileno es un LDPE.



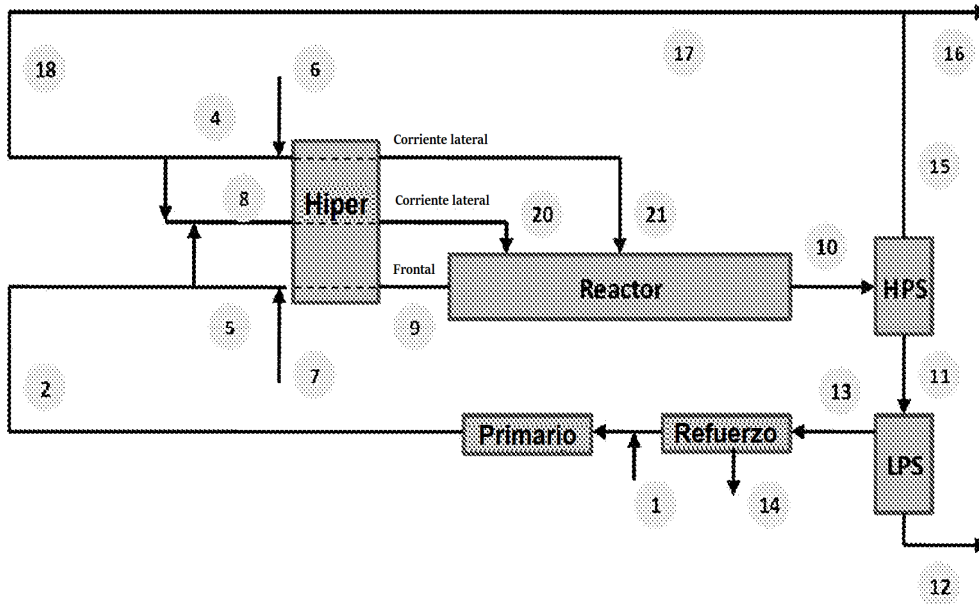


FIGURA 1:

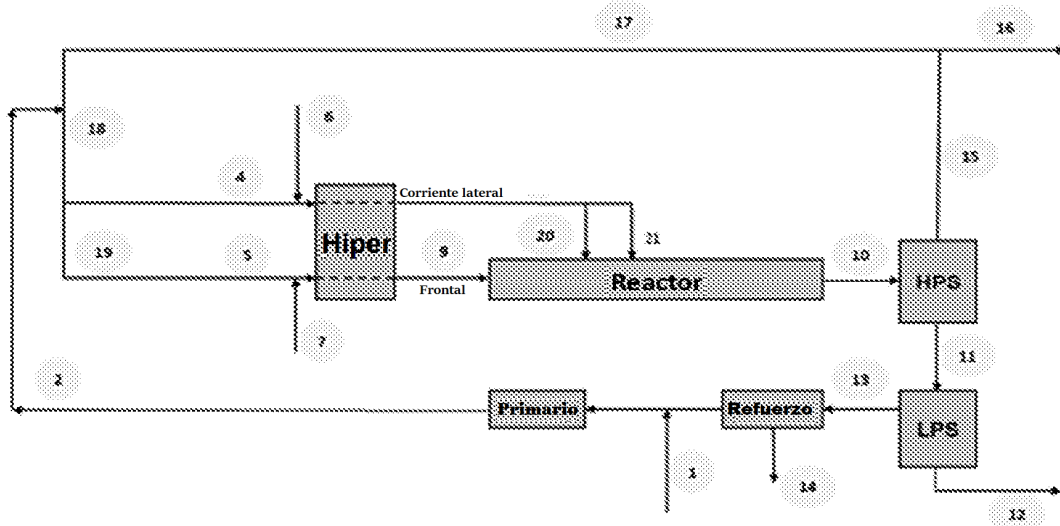


FIGURA 2

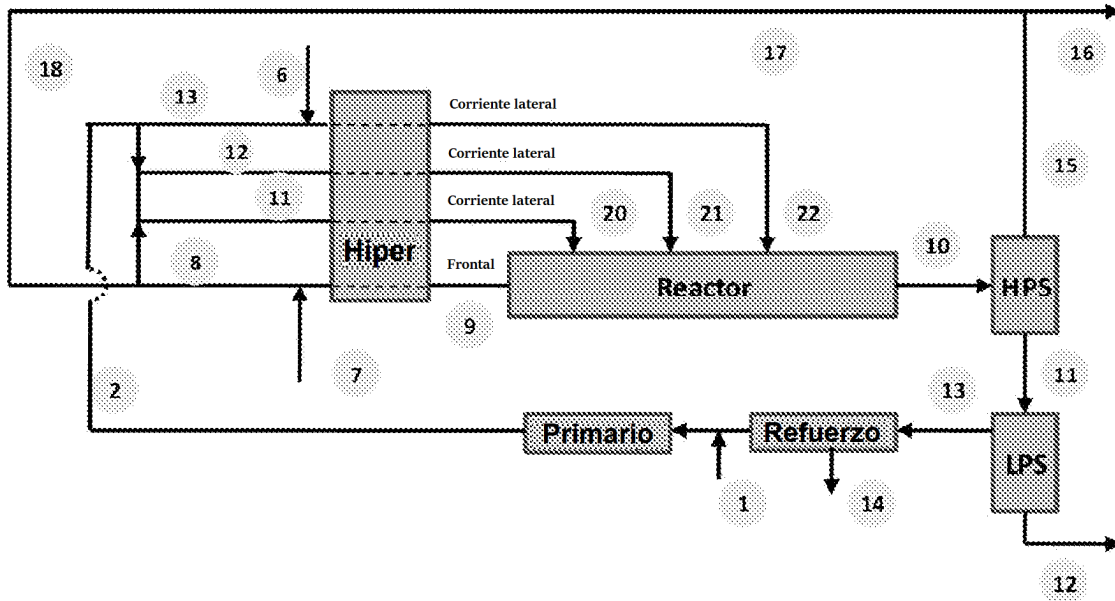


FIGURA 3

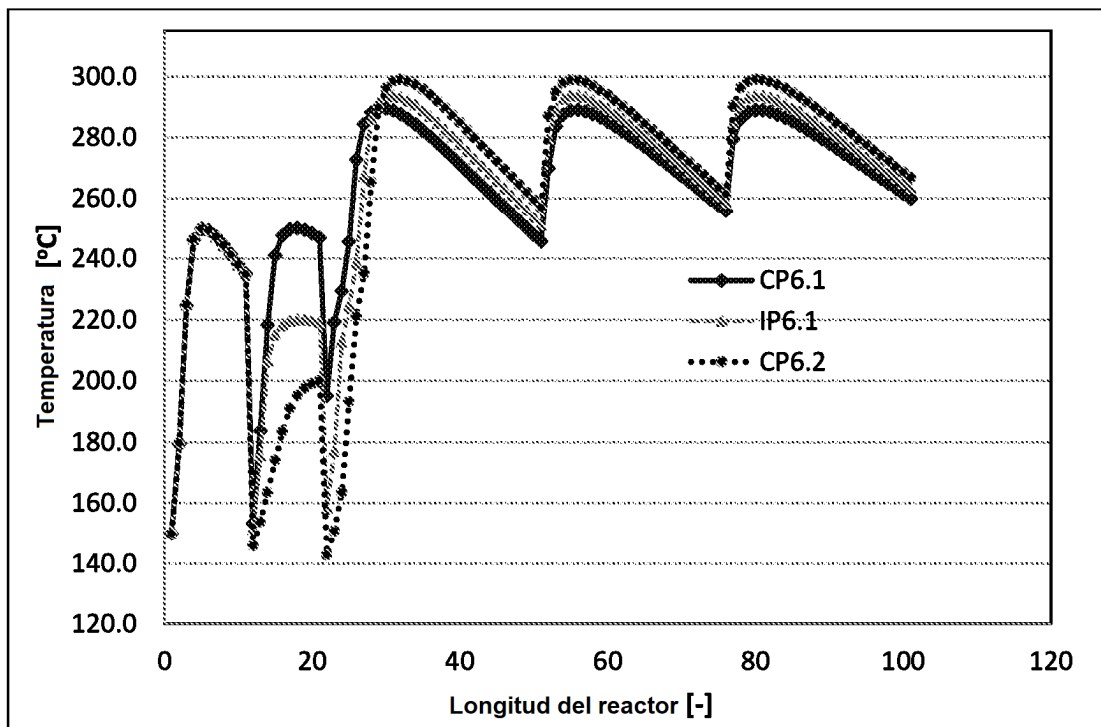


FIGURA 4

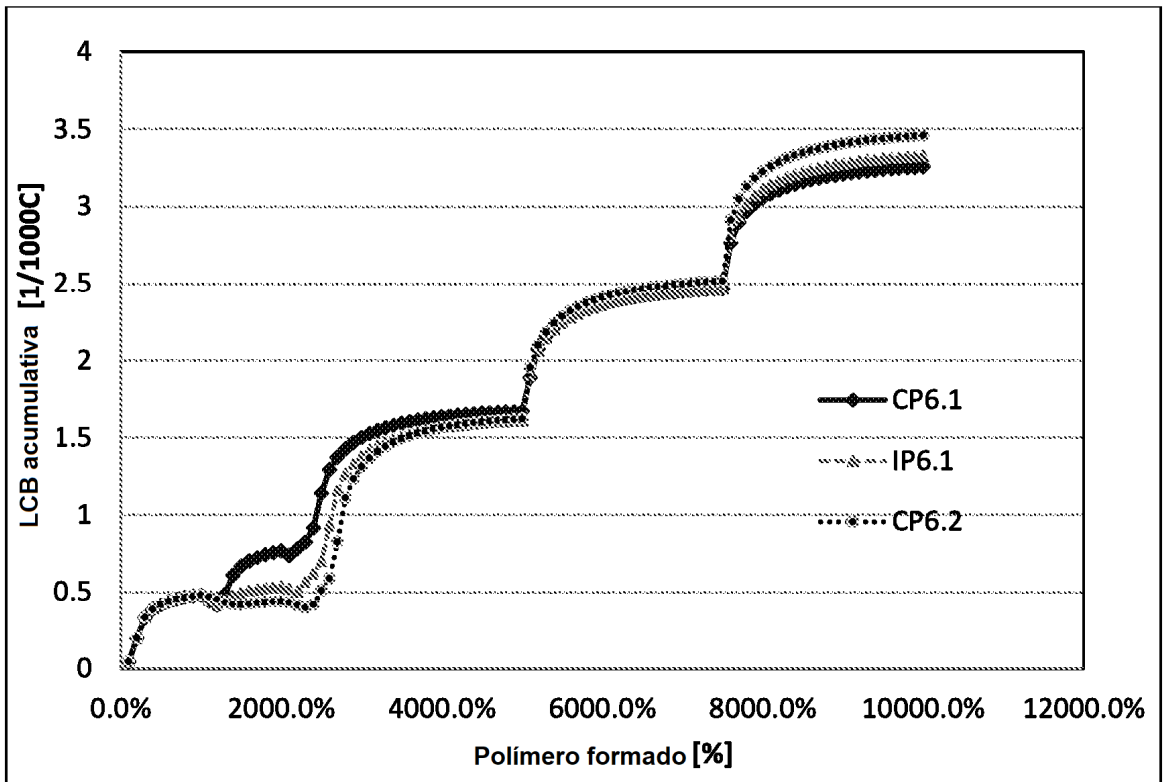


FIGURA 5