

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 232**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)

**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: **21.04.2017 PCT/US2017/028864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2017 WO17184990**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2017 E 17721282 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3445789**

54 Título: **Método para producir polímeros a base de etileno tubulares de baja densidad y bajo contenido de volátiles para un procedimiento de revestimiento por extrusión limpio**

30 Prioridad:

**22.04.2016 US 201662326511 P**

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

**25.01.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEN DOELDER, CORNELIS, FJ;  
HINRICHS, STEFAN;  
KUPSCH, EVA-MARIA;  
BERBEE, OTTO, J.;  
PARADKAR, RAJESH, P.;  
FEHR, BERNARD, A. y  
PEREZ, CARMELO, DECLET**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 803 232 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

Método para producir polímeros a base de etileno tubulares de baja densidad y bajo contenido de volátiles para un procedimiento de revestimiento por extrusión limpio

### Referencia a aplicaciones relacionadas

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE.UU. 62/326511, presentada el 22 de abril de 2016.

### Antecedentes

10 Los disolventes estándar utilizados para diluir e inyectar iniciadores, tales como, por ejemplo, peróxidos orgánicos, están típicamente en el intervalo de C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub>, tales como, por ejemplo, iso-dodecano, ISOPAR H (fluido de isoparafina disponible en Exxon Mobil) y SPIRDANE D-60 (disponible en Total). Debido a sus altos puntos de ebullición, tales disolventes C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub> se acumulan en pequeña medida en el procedimiento de fabricación de polietileno de baja densidad (LDPE) por condensación en la sección de compresión y retirada a través del producto producido. Tales disolventes, por lo tanto, no interfieren con el control del índice de fusión (MI).

15 A pesar de la baja acumulación, el alto punto de ebullición de estos disolventes C<sub>10</sub> a C<sub>14</sub> da como resultado un alto nivel de disolvente en el producto producido y enviado. Además, el alto punto de ebullición de estos disolventes hace que las etapas adicionales de retirada de disolventes, tales como, por ejemplo, los procedimientos de desvolatilización, desvolatilización al vacío y/o purga de gránulos, sean menos eficaces. Por lo tanto, durante el procesamiento, tal como revestimiento por extrusión a alta temperatura, estos volátiles residuales causan una emisión de volátiles potencialmente mayor.

20 Otro factor de complicación es que los productos de revestimiento por extrusión tubular requieren una distribución de peso molecular (MWD) amplia. Se logra una amplia MWD con altas temperaturas y condiciones de baja presión. Las condiciones de alta temperatura/baja presión conducen a una alta demanda de iniciador y, en consecuencia, de disolventes. Además, se requiere un bajo nivel de actividad del agente de transferencia de cadenas (CTA) y, por lo tanto, una baja acumulación de disolvente para mantener el control del MI del producto. La aplicación de disolventes de bajo punto de ebullición, tales como, por ejemplo, n-heptano o isooctano, conduce a una acumulación excesiva (menos condensación en la sección de compresión) en el procedimiento de LDPE y complica el control del MI. Tales disolventes de bajo punto de ebullición tampoco son adecuados, debido a su bajo punto de inflamación (p.ej., menos que 5°C), para el transporte de peróxidos orgánicos que requieren dilución.

30 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de un procedimiento mejorado para la fabricación de polímeros a base de etileno, tales como resinas de LDPE, utilizando un disolvente de iniciador que dé como resultado una acumulación baja a moderada, un control de MI aceptable, menor cantidad de productos volátiles y un nivel de emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) reducido durante el procedimiento de extrusión, y un nivel bajo de disolvente residual en el artículo extruido de la aplicación del producto que necesita productos a base de LDPE con una MWD amplia.

El documento US 2010/087606 describe resinas de polietileno de baja densidad y alta presión.

35 Sigue existiendo la necesidad de tal disolvente de iniciador, que permita además el transporte del peróxido orgánico. Sigue existiendo la necesidad de tal disolvente de iniciador, que tenga un bajo contenido de aromáticos.

### Compendio de la invención

40 Un procedimiento para producir un polímero a base de etileno comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos un sistema CTA que comprende uno o más componentes de CTA, en donde la mezcla de reacción se polimeriza por la presencia de al menos un iniciador de radicales libres, utilizando un procedimiento de polimerización tubular a alta presión, para producir el polímero a base de etileno; en donde el iniciador de radicales libres se disuelve en un disolvente que tiene un contenido de aromáticos menor que 300 ppm, en base al peso total del disolvente, para formar una disolución de iniciador, y la disolución de iniciador se añade a la polimerización utilizando una línea de alimentación de iniciador a un bomba de inyección de iniciador, en donde el disolvente comprende un hidrocarburo saturado; en donde al menos 50% en peso del disolvente utilizado en la disolución del iniciador comprende las siguientes propiedades: i) un punto seco menor que, o igual a, 160°C, y ii) un punto de ebullición inicial mayor que, o igual a, 100°C; en donde el procedimiento de polimerización tiene una relación de presión de entrada a la primera temperatura pico menor que, o igual a, 900 kPa (9 bar)/°C; en donde se alimenta al menos una corriente de reconstitución de CTA al procedimiento de polimerización; y en donde ≤ 30% en peso de la al menos una corriente de reconstitución de CTA comprende uno o más CTA(s) de hidrocarburos saturados con un número máximo de átomos de carbono de 6 por molécula.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de flujo para la polimerización descrita en el ejemplo comparativo 1.

La Figura 2 es un esquema de flujo para la polimerización descrita en el ejemplo inventivo 1 y el ejemplo comparativo

2. La Figura 3 incluye diagramas GC de los VOC analizados del ejemplo inventivo 1, los ejemplos comparativos 1 y 3, Sabic NexCoat 5 (CE5) y Borealis CT7200 (CE6). La Figura 4 ilustra la relación del disolvente residual en el revestimiento de polímero/ppm en peso en función del peso del revestimiento para el ejemplo inventivo 1.

### Descripción detallada

5 En un primer aspecto, la descripción proporciona un procedimiento para producir un polímero a base de etileno que comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos un sistema CTA que comprende uno o más componentes de CTA, en donde la mezcla de reacción se polimeriza por la presencia de al menos un iniciador de radicales libres, utilizando un procedimiento de polimerización tubular a alta presión, para producir el polímero a base de etileno; en donde el iniciador de radicales libres se disuelve en un disolvente para formar una disolución de iniciador, y la disolución de iniciador se añade a la polimerización utilizando una línea de alimentación de iniciador a una bomba de inyección de iniciador, en donde el disolvente comprende un hidrocarburo saturado; en donde al menos 50% en peso de disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende las siguientes propiedades: i) un punto seco menor que, o igual a, 160°C, y ii) un punto de ebullición inicial mayor que, o igual a, 100°C; en donde el procedimiento de polimerización tiene una relación de presión de entrada a la primera temperatura pico menor que, o igual a, 900 kPa (9 bar)/°C; en donde se alimenta al menos una corriente de reconstitución de CTA al procedimiento de polimerización; y en donde  $\leq 30\%$  en peso de la al menos una corriente de reconstitución de CTA comprende uno o más CTA(s) de hidrocarburos saturados con un número máximo de átomos de carbono de 6 por molécula.

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

20 Etileno y comonómeros

En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno. En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y, opcionalmente, uno o más comonómeros.

25 Los comonómeros opcionales que pueden utilizarse en la mezcla de reacción incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados y especialmente alfa-olefinas C<sub>3-20</sub>, preferiblemente  $\alpha$ -olefinas C<sub>3-C10</sub>, monóxido de carbono, acetato de vinilo y acrilatos de alquilo C<sub>2-6</sub>. Las  $\alpha$ -olefinas más preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno; además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y además 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

30 En una realización, se selecciona un comonómero opcional de acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, CO, ácido acrílico, un comonómero que contiene ácido carboxílico o una monoolefina, o seleccionado de acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, ácido acrílico y una monoolefina.

35 En una realización, los comonómeros son capaces de reticular cadenas de polímeros, por ejemplo, comonómeros que contienen múltiples insaturaciones o que contienen una funcionalidad acetilénica o comonómeros con funcionalidad múltiple, como los llamados CTA monoméricos. Estos tipos de comonómeros también se denominan agentes de ramificación.

Sistema de agente de transferencia de cadenas (CTA)

40 En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende al menos un sistema CTA. En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende al menos un sistema CTA que comprende uno o más componentes de CTA. En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende al menos un sistema CTA que comprende una mezcla de dos o más componentes de CTA.

45 Los CTA o telógenos se utilizan para controlar el índice de fusión en un procedimiento de polimerización. La transferencia de cadenas implica la terminación de cadenas poliméricas en crecimiento, limitando así el peso molecular final del material polimérico. Los CTA son típicamente donadores de átomos de hidrógeno que reaccionarán con una cadena de polímero en crecimiento y detendrán la reacción de polimerización de la cadena.

50 Los CTA pueden ser de muchos tipos diferentes, y típicamente comprenden al menos uno de los siguientes grupos: alcanos; alquenos; aldehídos tales como formaldehído o acetaldehído; cetonas tales como acetona, dietilcetona o diamilcetona; alcoholes alifáticos saturados tales como metanol, etanol, propanol o butanol; éteres; ésteres; mercaptanos o fosfinas. Controlando la concentración del CTA/sistema CTA seleccionado, puede controlarse la longitud de las cadenas de polímero y, por lo tanto, el peso molecular, por ejemplo, el peso molecular medio numérico, Mn. El índice de flujo en fusión (MFI o I<sub>2</sub>) de un polímero, que está relacionado con Mn, se controla de la misma manera.

55 En una realización, el sistema CTA comprende al menos un CTA de base polar. Un CTA polar es un CTA con un dipolo permanente (es decir, el CTA tiene un extremo positivo y un extremo negativo). Los electrones en una molécula polar no se comparten por igual entre los átomos de la molécula. Los CTA polares contienen normalmente

heteroátomos como átomos de O, N, S, por ejemplo aldehídos, cetonas, aminas o mercaptanos.

En una realización, el sistema CTA comprende una mezcla de dos o más CTA de base polar. En una realización, el sistema CTA es un sistema CTA de base polar. En una realización, un sistema CTA de base polar comprende uno o más CTA de base polar. En una realización, un sistema CTA de base polar comprende una mezcla o dos o más CTA de base polar.

En una realización, los CTA de base polar utilizados en el presente procedimiento incluyen, pero no se limitan a, compuestos que contienen aldehído, cetona, acetato, éster y alcohol. En una realización, el al menos un CTA de base polar se selecciona del grupo que consiste en un aldehído, una cetona, un acetato, un éster y un alcohol. En una realización, el sistema CTA de base polar comprende una mezcla de dos o más CTA de base polar, en donde cada uno de los dos o más CTA de base polar se selecciona independientemente del grupo que consiste en un aldehído, una cetona, un acetato, un éster y un alcohol.

En una realización, el al menos un CTA de base polar se selecciona del grupo que consiste en propionaldehído, acetaldehídos, metiletilcetona, acetona, metanol, etanol, propanol, isopropanol, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de vinilo y acrilato de etilo.

En una realización, el sistema CTA de base polar comprende una mezcla de dos o más CTA de base polar, en donde cada uno de los dos o más CTA de base polar se selecciona independientemente del grupo que consiste en propionaldehído, acetaldehídos, metiletilcetona, acetona, metanol, etanol, propanol, isopropanol, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de vinilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo.

En una realización, el sistema CTA comprende al menos un CTA no polar. Un CTA no polar es un CTA sin un dipolo permanente (es decir, el CTA no tiene un extremo positivo y un extremo negativo). Los electrones en una molécula no polar se comparten esencialmente por igual entre los átomos de la molécula. Los CTA no polares incluyen, por ejemplo, CTA de hidrocarburos saturados.

En una realización, el sistema CTA comprende al menos un CTA de alfa-olefina. Como se emplea con referencia a los CTA, "alfa-olefina" y términos similares hacen referencia a una molécula de hidrocarburo o una molécula de hidrocarburo sustituido (es decir, una molécula de hidrocarburo que comprende uno o más átomos distintos a hidrógeno y carbono, por ejemplo, halógeno, oxígeno, nitrógeno, etc.), comprendiendo la molécula de hidrocarburo (i) solo una insaturación etilénica, ubicada esta insaturación entre el primer y segundo átomos de carbono, y (ii) al menos 3 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, en algunos casos preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono y en otros casos preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes de  $\alpha$ -olefinas a partir de las cuales se preparan los elastómeros incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de dos o más de estos monómeros. En otra realización, el sistema CTA no tiene ningún CTA de alfa-olefina. En una realización, el sistema CTA no tiene CTAs de alfa-olefina que incluyan propileno y buteno-1.

Los CTA alfa-olefínicos, como el propileno y el buteno-1, son conocidos por su tendencia a formar radicales alilo estabilizados. La formación de radicales alilo estabilizados disminuirá la eficacia del iniciador y, por lo tanto, aumentará el consumo de disolvente de dilución de iniciador, lo que en consecuencia aumenta el contenido de disolvente residual en el producto. La observación de que la tasa de propagación general disminuye a medida que aumenta la concentración de alfa-olefina es descrita por L. Boghetti et al en J. of Polymer Science, vol 61, páginas 3-8 (1962). Un sistema CTA puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

#### Mezcla de reacción

En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y el al menos un sistema CTA.

En una realización, la mezcla de reacción puede incluir componentes adicionales, que incluyen, por ejemplo, y no se limitan a, agentes de ramificación.

En una realización, la mezcla de reacción no tiene ningún agente de ramificación.

En una realización, la reacción incluye componentes que no son etileno, como metano, etano, CTA, disolventes, etc., y/o componentes formados como productos de disociación de peróxidos, tales como, por ejemplo, terc-butanol, acetona y CO<sub>2</sub>. Debido a la baja tasa de purga y sus bajas conversiones, estos componentes se acumularán, y pueden llevar al contenido de etileno por debajo de 97% en peso. La acumulación de estas impurezas, encontradas en la(s) corriente(s) de etileno reciclado, afectará al procedimiento de polimerización al reducir la concentración de etileno e introducir componentes que muestran actividad de transferencia de cadenas.

#### Iniciadores de radicales libres

El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de polimerización por radicales libres. En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción mediante la presencia de al menos un iniciador de radicales libres. En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción que

comprende etileno y al menos un sistema CTA en presencia de al menos un iniciador de radicales libres.

Un iniciador de radicales libres, como se emplea en la presente memoria, hace referencia a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. En una realización, un iniciador se selecciona de peroxiésteres carboxílicos, peroxicetales, peróxidos de dialquilo y peróxidos de diacilo. Se prefieren iniciadores de peróxido orgánico, tales como perésteres, peracetales, peroxicetonas, percarbonatos y peróxidos cíclicos multifuncionales. Estos iniciadores de peróxido orgánico se utilizan en cantidades convencionales, típicamente de 0,005 a 0,3% en peso, o de 0,01 a 0,2% en peso, o de 0,02 a 0,15% en peso, en base al peso de los monómeros polimerizables. Los ejemplos de iniciadores de peróxido orgánico incluyen, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de benzilo, hidroperóxido de cumeno, peroctoato de t-butilo, peróxido de metiletilcetona, 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, peróxido de laurilo y peracetato de terc-butilo, peróxido de t-butil-alfa-cumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de di-t-amilo, peroxibenzoato de t-amilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, alfa,alfa'-bis(t-butilperoxi)-1,3-diisopropil-benceno, alfa,alfa'-bis(t-butilperoxi)-1,4-diisopropilbenceno, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetil-3-hexano. Un compuesto azo adecuado es nitrito de azobisisobutilo.

Otros iniciadores adecuados incluyen ésteres azodicarboxílicos, dinitrilos azodicarboxílicos y derivados de 1,1,2,2-tetrametiletano, y otros componentes capaces de formar radicales libres en el intervalo de temperatura de operación deseado.

En una realización, el iniciador comprende al menos un grupo de peróxido incorporado en una estructura de anillo. Los ejemplos incluyen: TRIGONOX 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonano) y TRIGONOX 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) de United Initiators. Véanse también las publicaciones internacionales WO 02/14379 y WO 01/68723.

En una realización, se añade un iniciador al menos a una zona de reacción de la polimerización. En una realización, el al menos un iniciador puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Disolvente y disolución de iniciador

En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción mediante la presencia de al menos un iniciador de radicales libres, en donde el iniciador de radicales libres se disuelve en un disolvente para formar una disolución de iniciador, y la disolución de iniciador se añade a la polimerización.

En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción mediante la presencia de al menos un iniciador de radicales libres, en donde el iniciador de radicales libres se disuelve en un disolvente para formar una disolución de iniciador, y la disolución de iniciador se añade a la polimerización utilizando una línea de alimentación de iniciador a una bomba de inyección de iniciador.

Típicamente, los iniciadores se añaden al procedimiento de polimerización como disoluciones diluidas en un disolvente. Un disolvente puede incluir un único compuesto o ser una mezcla de compuestos. El disolvente puede originarse en el procedimiento de fabricación de peróxido, y/o fuentes adicionales requeridas para el transporte del peróxido, y/o fuentes adicionales requeridas para una dilución adicional antes o durante la inyección del peróxido en un procedimiento de polimerización. En las realizaciones descritas a continuación, el disolvente utilizado como vehículo para el iniciador de radicales libres se describe tal como es cuando se utiliza para añadir (p.ej., inyectar) el iniciador de radicales libres a la polimerización.

En una realización, el disolvente comprende al menos un hidrocarburo saturado. Un hidrocarburo saturado es un compuesto formado por carbono e hidrógeno con enlaces simples entre los átomos de carbono y sin enlaces dobles y/o triples entre los átomos de un grupo radical. Los hidrocarburos saturados pueden ser de cadena abierta o cíclicos. En una realización, el disolvente comprende una mezcla de dos o más hidrocarburos saturados.

En una realización, el al menos un hidrocarburo saturado tiene un punto de ebullición  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ .

En una realización, al menos 50% en peso, o al menos 55% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 65% en peso del disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende un punto de ebullición inicial  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ , o  $\geq 105^{\circ}\text{C}$ , o  $\geq 110^{\circ}\text{C}$ , o  $\geq 115^{\circ}\text{C}$ , o  $\geq 120^{\circ}\text{C}$ , medido de acuerdo con ASTM D86.

En una realización, al menos 50% en peso, o al menos 55% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 65% en peso del disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende un punto seco  $\leq 160^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 155^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 150^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 145^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 140^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 135^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 130^{\circ}\text{C}$ , medido con ASTM D86.

En una realización, al menos 50% en peso, o al menos 55% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 65% en peso del disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende un punto de ebullición inicial  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ , o  $> 105^{\circ}\text{C}$ , o  $\geq 110^{\circ}\text{C}$ , o  $\geq 115^{\circ}\text{C}$ , o  $\geq 120^{\circ}\text{C}$  y un punto seco  $\leq 160^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 155^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 150^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 145^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 140^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 135^{\circ}\text{C}$ , o  $\leq 130^{\circ}\text{C}$ , medidos con ASTM D86.

En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un intervalo de ebullición de  $100^{\circ}\text{C}$  a

160°C, o de 100°C a 155°C, o de 105°C a 155°C, o de 100°C a 150°C, o de 105°C a 150°C, o de 100°C a 145°C, o de 105°C a 145°C, o de 100°C a 140°C, o de 105°C a 140°C, o de 110°C a 140°C. Como se emplea en la presente memoria, el intervalo de ebullición hace referencia a un intervalo de temperaturas en el que se encuentran tanto el punto de ebullición inicial como el punto seco del disolvente.

5 En una realización, al menos 50% en peso, o al menos 55% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 65% en peso del disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un intervalo de ebullición de 100°C a 160°C, o de 100°C a 155°C, o de 105°C a 155°C, o de 100°C a 150°C o de 105°C a 150°C, o de 100°C a 145°C, o de 105°C a 145°C, o de 100°C a 140°C, o de 105°C a 140°C, o de 110°C a 140°C.

10 En una realización, al menos 50% en peso o al menos 55% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 65% en peso del disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende un punto de ebullición inicial  $\geq 100^\circ\text{C}$ , o  $> 105^\circ\text{C}$ , o  $\geq 110^\circ\text{C}$ , o  $\geq 115^\circ\text{C}$ , o  $\geq 120^\circ\text{C}$ , un punto seco  $\leq 160^\circ\text{C}$ , o  $\leq 155^\circ\text{C}$ , o  $\leq 150^\circ\text{C}$ , o  $\leq 145^\circ\text{C}$ , o  $\leq 140^\circ\text{C}$ , o  $\leq 135^\circ\text{C}$ , o  $\leq 130^\circ\text{C}$ , y un intervalo de ebullición de 100°C a 160°C, o de 100°C a 155°C, o de 105°C a 155°C, o de 100°C a 150°C, o de 105°C a 150°C, o de 100°C a 145°C, o de 105°C a 145°C, o de 100°C a 140°C, o de 105°C a 140°C, o de 110°C a 140°C, en donde el punto de ebullición inicial y el punto seco son como se miden de acuerdo con ASTM D86.

15 En una realización, al menos 50% en peso, o al menos 55% en peso, o al menos 60% en peso, o al menos 65% en peso del disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende un punto de inflamación  $\geq 5^\circ\text{C}$  (ASTM D56).

Los disolventes o componentes de disolvente de bajo punto de ebullición presentes en un disolvente (sistema) afectarán negativamente y disminuirán el punto de inflamación. Se requiere un punto de inflamación mínimo de 5°C para hacer que un disolvente o sistema disolvente sea adecuado para el transporte de peróxidos orgánicos. Además, un disolvente o componentes de disolvente de bajo punto de ebullición presentes en un disolvente (sistema) aumentará el nivel de disolvente en el procedimiento de polimerización por radicales libres a alta presión. Típicamente, el nivel de conversión en reactor en un procedimiento de reactor tubular LDPE varía entre 20% y 40%. El etileno no convertido, junto con otros componentes, como CTA(s), impurezas del proceso, disolvente, etc., se recicla a través del reciclado de alta y baja presión de regreso al hipercompresor, donde se comprime y se alimenta al reactor. El reciclado de baja presión es comprimido primero por el compresor de refuerzo. En el compresor de refuerzo, la condensación de los componentes tendrá lugar en función de su punto de ebullición y nivel de concentración. La salida del compresor de refuerzo se comprime y se alimenta junto con una corriente de reconstitución de etileno con la ayuda del compresor primario a la entrada de succión del hipercompresor. Los cálculos del balance de masas con la ayuda de ASPEN PLUS de Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, EE. UU., muestran que el nivel de acumulación de disolvente en la entrada del reactor está fuertemente influenciado por el punto de ebullición del disolvente, por ejemplo se han calculado los siguientes niveles normalizados de disolvente para disolventes comparativos e inventivos.

Tabla 1

Punto de ebullición (°C)	Nivel de disolvente normalizado*	Punto de ebullición (°C)	Nivel de disolvente normalizado*
75	380%	150	70%
100	170%	175	50%
125	100%	200	40%

\*en relación con el disolvente a 125°C que tiene un nivel de disolvente acumulado normalizado de 100%

35 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende un porcentaje en peso mayoritario del hidrocarburo saturado o mezcla de hidrocarburos saturados, en base al peso total del disolvente. En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende  $\geq 50\%$  en peso o  $\geq 80\%$  en peso, o  $\geq 90\%$  en peso, o  $\geq 95\%$  en peso, o  $\geq 98\%$  en peso, o  $\geq 99\%$  en peso de hidrocarburo saturado, en base al peso total del disolvente.

40 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador consiste esencialmente en uno o más hidrocarburos saturados. En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador consiste esencialmente en una mezcla de dos o más hidrocarburos saturados.

En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un contenido de aromáticos de  $< 300$  ppm, o  $< 200$  ppm, o  $< 150$  ppm, o  $< 100$  ppm, en base al peso total del disolvente, determinado por UV.

45 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un nivel de nafteno  $< 10\%$  en peso, o  $< 8\%$  en peso, o  $< 6\%$  en peso, o  $< 4\%$  en peso, o  $< 2\%$  en peso, o  $< 1\%$  en peso, en base al peso total del disolvente, determinado por cromatografía de gases (GC) y/o espectroscopía de masas.

Como se emplea en la presente memoria, los naftenos son alcanos cíclicos que incluyen, pero no se limitan a, ciclohexano, decalina y derivados de alquilo de estos compuestos. Los naftenos tienen un olor distintivo, típicamente

## ES 2 803 232 T3

descrito como a gasolina, queroseno o aromático. Debido al olor de los naftenos, es deseable reducir y/o eliminar la cantidad de compuestos de nafteno en el disolvente y/o producto resultante.

En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende n-parafinas y/o iso-parafinas. Como se emplea en la presente memoria, el término "parafina" es sinónimo de alcano.

5 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un contenido de n-parafina  $\geq 70\%$  en peso, o  $\geq 80\%$  en peso, o  $\geq 90\%$  en peso, o  $\geq 95\%$  en peso, o  $\geq 99\%$  en peso, en base al peso total del disolvente y determinado por cromatografía de gases (GC) y/o espectroscopía de masas. En una realización, las n-parafinas son hidrocarburos saturados de cadena lineal (alcanos).

10 En una realización, las n-parafinas se describen típicamente como que tienen un olor a gasolina. Puede ser deseable, en algunas realizaciones, reducir la cantidad de n-parafinas (n-alcanos) presentes en el disolvente utilizado en la disolución de iniciador.

En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un contenido de n-parafina  $\leq 8\%$  en peso, o  $\leq 6\%$  en peso, o  $\leq 4\%$  en peso, o  $\leq 2\%$  en peso, o  $\leq 1\%$  en peso, en base al peso total del disolvente y determinado por GC y/o espectroscopía de masas.

15 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un contenido de iso-parafina  $\geq 70\%$  en peso, o  $\geq 80\%$  en peso, o  $\geq 90\%$  en peso, o  $\geq 95\%$  en peso, o  $\geq 99\%$  en peso, en base al peso total del disolvente y determinado por cromatografía de gases (GC) y/o espectroscopía de masas. Las iso-parafinas se describen típicamente como inodoras.

20 En otra realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un contenido de iso-parafina  $\leq 30\%$  en peso, o  $\leq 25\%$  en peso, o  $\leq 20\%$  en peso, o  $\leq 10\%$  en peso, o  $\leq 5\%$  en peso, o  $\leq 2\%$  en peso, o  $\leq 1\%$  en peso, en base al peso total del disolvente, determinado por GC y/o espec. de masas.

25 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un contenido de n-parafina  $\geq 70\%$  en peso, o  $\geq 80\%$  en peso, o  $\geq 90\%$  en peso, o  $\geq 95\%$  en peso, o  $\geq 99\%$  en peso, y un contenido de iso-parafina  $\leq 30\%$  en peso, o  $\leq 25\%$  en peso, o  $\leq 20\%$  en peso, o  $\leq 10\%$  en peso, o  $\leq 5\%$  en peso, o  $\leq 2\%$  en peso, o  $\leq 1\%$  en peso, en base al peso total del disolvente, determinado por GC y/o espectroscopía de masas (espec. de masas).

En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un contenido de iso-parafina  $\geq 70\%$  en peso, o  $\geq 80\%$  en peso, o  $\geq 90\%$  en peso, o  $\geq 95\%$  en peso, o  $\geq 99\%$  en peso, y un contenido de n-parafina  $\leq 30\%$  en peso, o  $\leq 20\%$  en peso, o  $\leq 10\%$  en peso, o  $\leq 5\%$  en peso, o  $\leq 1\%$  en peso, en base al peso total del disolvente, determinado por GC y/o espectroscopía de masas (espec. de masas).

30 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende una mezcla de dos o más hidrocarburos saturados con un contenido de aromáticos inferior a 300 ppm en peso, en base al peso total del disolvente. Más preferiblemente, el contenido de nafteno del disolvente utilizado en la disolución de iniciador es menos que 8% en peso, en base al peso total del disolvente. Incluso más preferiblemente, los contenidos de nafteno y n-alcano del disolvente utilizado en la disolución de iniciador son cada uno menos que 8% en peso, en base al peso total del disolvente.

35 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un intervalo de ebullición de 100°C a 160°C, o de 100°C a 155°C, o de 105°C a 155°C, o de 100°C a 150°C o de 105°C a 150°C, o de 100°C a 145°C, o de 105°C a 145°C, o de 100°C a 140°C, o de 105°C a 140°C, o de 110°C a 140°C. Preferiblemente, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende una mezcla de dos o más hidrocarburos saturados con un contenido de aromáticos  $< 300$  ppm en peso, o  $< 250$  ppm en peso, o  $< 200$  ppm en peso, o  $< 150$  ppm en peso, o  $< 100$  ppm en peso, en base al peso total del disolvente. Más preferiblemente, el contenido de nafteno del disolvente utilizado en la disolución de iniciador es  $< 6\%$  en peso, o  $< 4\%$  en peso, o  $< 2\%$  en peso, o  $< 1\%$  en peso, en base al peso total del disolvente. Más preferiblemente, los contenidos de nafteno y n-alcano del disolvente utilizado en la disolución de iniciador son cada uno  $< 6\%$  en peso, o  $< 4\%$  en peso, o  $< 2\%$  en peso o  $< 1\%$  en peso, en base al peso total del disolvente.

40 En una realización, el disolvente utilizado en la solución de iniciador tiene un intervalo de ebullición de 100°C a 160°C, o de 100°C a 155°C, o de 105°C a 155°C, o de 100°C a 150°C o de 105°C a 150°C, o de 100°C a 145°C, o de 105°C a 145°C, o de 100°C a 140°C, o de 105°C a 140°C, o de 110°C a 140°C. Preferiblemente, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende una mezcla de dos o más hidrocarburos saturados con un contenido de aromáticos  $< 300$  ppm en peso, o  $< 250$  ppm en peso, o  $< 200$  ppm en peso, o  $< 150$  ppm en peso, o  $< 100$  ppm en peso, en base al peso total del disolvente. Más preferiblemente, el contenido de nafteno del disolvente utilizado en la disolución de iniciador es  $< 8\%$  en peso, o  $< 6\%$  en peso, o  $< 4\%$  en peso, o  $< 2\%$  en peso, o  $< 1\%$  en peso, en base al peso total del disolvente, y el contenido de iso-parafina es  $\leq 30\%$  en peso, o  $\leq 25\%$  en peso, o  $\leq 20\%$  en peso, o  $\leq 10\%$  en peso, o  $\leq 5\%$  en peso, o  $\leq 1\%$  en peso, en base al peso total del disolvente.

55 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador se selecciona del grupo que consiste en ISOPAR E y n-octano. Las propiedades de los disolventes utilizados en una disolución de iniciador como se describe en la

## ES 2 803 232 T3

presente memoria se proporcionan en las Tablas 2 y 3, a continuación.

En una realización, el disolvente comprende una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

- 5 En una realización, la disolución de iniciador comprende al menos un iniciador de radicales libres y el disolvente. En una realización, la concentración media de iniciador de la disolución de iniciador es de 10% en peso a 50% en peso, o de 15% en peso a 45% en peso, o de 20% en peso a 40% en peso, en base al peso de la disolución de iniciador.

Tabla 2

Disolvente	Proveedor	Punto de ebullición inicial (°C) ASTM D86	Punto seco (°C) ASTM D86	Punto de inflamación (°C) ASTM D56	Presión de vapor a 20°C (kPa)
n-hexano	Haltermann Carless	68*	70*	< -20*	12,5
n-heptano	Haltermann Carless	97*	100*	≤ -4*	3.9
ISOPAR C	ExxonMobil	98	104	< 0	5
2,2,4-trimetilpentano	Haltermann Carless	98*	101*	-10*	3.7
ISOPAR E	ExxonMobil	114	139	7	2
n-octano	Haltermann Carless	124*	127*	12*	1,3
n-decano	Haltermann Carless	172*	177*	45*	0,16
Isododecano	Ineos	176**	192**	45**	-
Isopar H	ExxonMobil	180	188	54	0,07
Spiridane D60	Total	187	219	67*	0,04
n-undecano	Haltermann Carless	193*	198*	67*	0,04
n-dodecano	Haltermann Carless	214*	219*	79*	0,02
n-tridecano	Haltermann Carless	233*	238*	95*	0,01

\*Método equivalente \*\*Valores estimados \*\*\*Determinado por el vendedor

Tabla 3

Disolvente	Proveedor	Contenido de aromáticos* (ppm en peso**)	Contenido de isoparafina* (% en peso***)	Contenido de n-parafina (% en peso***)	Contenido de nafteno (% en peso***)	Contenido total de alifáticos (% en peso***)
n-hexano	Haltermann Carless	<100	<5	>95	<5	<99
n-heptano	Haltermann Carless	<200	<5	>95	<5	>99
Isopar C	ExxonMobil	10	>99	<1	<1	>99
2,2,4-trimetilpentano	Haltermann Carless	<100	<5	>95	<5	>99
Isopar E	ExxonMobil	10	>99	<1	<1	>99
n-octano	Haltermann Carless	<100	<5	>95	<5	>99
n-decano	Haltermann Carless	<100	<5	>95	<5	>99
Isododecano	Ineos	<1	>99	<1	<1	>99

Isopar H	ExxonMobil	10	>99	<1	<1	>99
Spiridane D60	Total	<20	<70	<70	>10	>99
n-undecano	Haltermann Carless	<1.000	<5	>95	<5	>99
n-dodecano	Haltermann Carless	<1.000	<5	>95	<5	>99
n-tridecano	Haltermann Carless	<500	<5	>95	<5	>99

\* Determinado por el vendedor. \*\* ppm en peso determinado por UV y en base al peso total del disolvente. \*\*\* Porcentajes en peso determinados por cromatografía de gases y/o espectrometría de masas, cada uno en base al peso total del disolvente

- 5 Aplicando condiciones de presión por debajo de 100 kPa (1 bar) en el separador y/o la etapa de extrusión, puede optimizarse la cantidad de disolvente retirado. En una etapa de desvolatilización a vacío, se aplica una presión por debajo de 100 kPa (1 bar) en un separador o durante la extrusión del polímero. Las siguientes condiciones influyen en la eficacia de retirada: condición de vacío, punto de ebullición de los volátiles y peso molecular. Para n-alcános en condiciones de vacío constante, la eficacia de retirada disminuye con el aumento del número de carbonos, como se describe en la tesis doctoral del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Swansea, Gales, 1996, de Werner Schuler. En una realización, la disolución de iniciador comprende una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

#### Polimerizaciones

- En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción utilizando un procedimiento de polimerización tubular a alta presión para producir un polímero a base de etileno.
- 15 En una realización, el procedimiento de polimerización utiliza un reactor tubular con camisa que tiene una o más zonas de reacción. En una realización, el procedimiento tiene lugar en un reactor tubular como se describe en la solicitud de patente internacional PCT/US12/059469, presentada el 10 de octubre de 2012.
- En una realización, la polimerización tiene lugar en dos reactores, en donde al menos uno de los reactores es un reactor tubular. En una realización, la polimerización tiene lugar en un reactor tubular con múltiples o al menos dos zonas de reacción.
- 20 En una realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos dos zonas de reacción, la zona de reacción 1 y la zona de reacción  $i$  ( $i \geq 2$ ) y en donde la zona de reacción  $i$  está corriente abajo de la zona de reacción 1. En una realización,  $i$  es de 2-5, o de 2-4. En una realización,  $i = 2$ .
- En una realización, el número total de zonas de reacción =  $i$ , en donde  $i$  es  $\geq 2$ . En otra realización,  $i$  es de 2 a 20, además de 2 a 10 y además de 2 a 6.
- 25 La temperatura de polimerización en cada zona del reactor tubular del procedimiento es típicamente de 100°C a 400°C, más típicamente de 130°C a 360°C, e incluso más típicamente de 140°C a 330°C.
- En una realización, la temperatura de polimerización en la primera zona de reacción es de 100 a 400, más típicamente de 130 a 360, e incluso más típicamente de 140 a 330°C.
- 30 En una realización, para el procedimiento de polimerización descrito en la presente memoria, la temperatura máxima (o pico) para cada zona de reacción es de 150°C a 360°C, o de 170°C a 350°C, o de 200°C a 340°C.
- En una realización, para el procedimiento de polimerización descrito en la presente memoria, la temperatura máxima (o pico) para la primera zona de reacción es de 150°C a 360°C, o de 170°C a 350°C, o de 200°C a 340°C. En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es al menos > 300°C, o al menos > 310°C, o al menos > 320°C. En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es al menos 10°C, o al menos 20°C, o al menos 30°C mayor que la temperatura máxima de cada zona de reacción consecutiva.
- 35 En una realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es al menos 10°C, o al menos 20°C, o al menos 30°C mayor que la temperatura máxima de la última zona de reacción.
- En una realización, las temperaturas máximas en las dos primeras zonas de reacción son al menos 10°C, o al menos 20°C, o al menos 30°C mayores que la temperatura máxima de la última zona de reacción.
- 40 En una realización, la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular que tiene al menos tres zonas de reacción, en donde las temperaturas máximas en las dos primeras zonas de reacción son cada una al menos 10°C mayores que la temperatura máxima de la última zona de reacción.

## ES 2 803 232 T3

En una realización, la presión de polimerización medida en la primera entrada del reactor es de 100 MPa (1.000 bar) a 360 MPa (3.600 bar), o de 120 MPa (1.200 bar) a 350 MPa (3.500 bar), o de 150 a 340 MPa (1.500 a 3.400 bar), o de 200 a 320 MPa (2.000 a 3.200 bar).

- 5 En una realización, la relación de la presión de entrada a la primera temperatura máxima es  $\leq 900$  kPa (9 bar)/°C, o  $\leq 875$  kPa (8,75 bar)/°C, o  $\leq 850$  kPa (8,5 bar)/°C, o  $\leq 825$  kPa (8,25 bar)/°C, o  $\leq 800$  kPa (8,0 bar)/°C, o  $\leq 775$  kPa (7,75 bar)/°C, o  $\leq 750$  kPa (7,5 bar)/°C, o  $\leq 725$  kPa (7,25 bar)/°C.

- 10 En una realización, el procedimiento incluye alimentar al menos una corriente de reconstitución de CTA en el procedimiento de polimerización. En una realización, el procedimiento incluye alimentar al menos una corriente de reconstitución de CTA en el procedimiento de polimerización, en donde menos que o igual a 30% en peso, o menos que o igual a 25% en peso, o menos que o igual a 20% en peso, o menos que o igual a 15% en peso de la al menos una corriente de reconstitución de CTA comprende uno o más CTA(s) de hidrocarburos saturados con un número máximo de carbonos de seis por molécula.

En una realización, el nivel de conversión del reactor del procedimiento es al menos 28%, o al menos 29%, o al menos 30%.

- 15 En una realización, el procedimiento comprende la granulación del polímero a base de etileno para producir gránulos. En una realización, el recuento de gránulos es de 5 a 200/gramo, o de 10 a 100/gramo, o de 15 a 50/gramo, o de 25 a 40/gramo, o de 25 a 37/gramo, o de 27 a 35/gramo, o de 29 a 33/gramo. En una realización, los gránulos están en condiciones "listas para el envío" o "listas para enviar".

- 20 En una realización, el procedimiento comprende polimerizar una mezcla de reacción mediante la presencia de al menos un iniciador de radicales libres para formar un polímero a base de etileno, en donde el iniciador de radicales libres se disuelve en un disolvente que comprende al menos un hidrocarburo saturado para formar una solución de iniciador, en donde el al menos un hidrocarburo saturado tiene un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$ , y granular el polímero a base de etileno para formar gránulos.

En una realización, el procedimiento comprende aislar el polímero a base de etileno.

- 25 En una realización, el procedimiento comprende condensar y recoger una corriente a base de disolvente que comprende al menos una porción del disolvente durante el aislamiento del polímero a base de etileno, en donde el disolvente recogido en la corriente a base de disolvente no se recicla de regreso al procedimiento de polimerización para reutilización.

- 30 El disolvente condensado de la sección del compresor de refuerzo contendrá otros componentes que se originan en la lubricación y la disociación de peróxido y otros subproductos, y los compuestos cetónicos, aldehídicos y/o acéticos formados a partir de esta disociación y otros subproductos contaminan el disolvente condensado, lo que a su vez contamina el producto polimérico, dando como resultado problemas de olor en el producto polimérico.

En una realización, el procedimiento comprende separar el disolvente del polímero a base de etileno.

En una realización, el procedimiento comprende separar el disolvente del polímero a base de etileno utilizando un separador de alta presión y un separador de baja presión.

- 35 En una realización, el separador de alta presión funciona a un intervalo de temperatura de  $230^\circ\text{C}$  a  $280^\circ\text{C}$ , o de  $230^\circ\text{C}$  a  $270^\circ\text{C}$ , o de  $230^\circ\text{C}$  a  $260^\circ\text{C}$ .

En una realización, el separador de baja presión funciona a un intervalo de presión de 100 kPa (1,0 bar) a 400 kPa (4,0 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 300 kPa (3,0 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 250 kPa (2,5 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 200 kPa (2,0 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 170 kPa (1,7 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 150 kPa (1,5 bar).

- 40 En una realización, el procedimiento comprende separar el disolvente del polímero a base de etileno usando un separador de alta presión y un separador de baja presión, en donde el separador de alta presión funciona a un intervalo de temp. de  $220^\circ\text{C}$  a  $280^\circ\text{C}$ , o de  $220^\circ\text{C}$  a  $270^\circ\text{C}$ , o de  $220^\circ\text{C}$  a  $260^\circ\text{C}$  o de  $230^\circ\text{C}$  a  $260^\circ\text{C}$ , y el separador de baja presión funciona a un intervalo de presión de 100 kPa (1,0 bar) a 400 kPa (4,0 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 300 kPa (3,0 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 250 kPa (2,5 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 200 kPa (2,0 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 170 kPa (1,7 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 150 kPa (1,5 bar). En una realización adicional, el procedimiento comprende separar el disolvente del polímero a base de etileno usando un separador de alta presión y un separador de presión más baja y extruir el polímero a base de etileno para formar gránulos.

- 50 En una realización, el procedimiento comprende separar el disolvente del polímero a base de etileno o aislar de otro modo el polímero a base de etileno de al menos el disolvente y cualquier etileno sin reaccionar utilizando un separador de baja presión. El separador de baja presión funciona en un intervalo de presión de 100 kPa (1,0 bar) a 400 kPa (4,0 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 300 kPa (3,0 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 250 kPa (2,5 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 200 kPa (2,0 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 170 kPa (1,7 bar), o de 100 kPa (1,0 bar) a 150 kPa (1,5 bar).

En una realización, el procedimiento comprende separar el disolvente del polímero a base de etileno utilizando un separador de alta presión y un separador de presión más baja y extruir el polímero a base de etileno para formar

gránulos.

En una realización, el procedimiento comprende separar el disolvente del polímero a base de etileno utilizando uno o más separadores.

5 En una realización, el procedimiento comprende separar el disolvente del polímero a base de etileno utilizando uno o más separadores y extruir el polímero a base de etileno para formar gránulos, en donde al menos uno de los uno o más separadores y la extrusión aplican una presión menor que 100 kPa (1,0 bar).

En una realización, el procedimiento comprende extruir el polímero a base de etileno aislado para formar gránulos del polímero a base de etileno aislado.

10 En una realización, el procedimiento comprende separar al menos una porción del disolvente del polímero a base de etileno utilizando al menos un separador para formar un producto polimérico a base de etileno, en donde el al menos un separador funciona a un intervalo de presión menor que 100 kPa (1,0 bar).

15 En una realización, el procedimiento comprende extruir el producto polimérico a base de etileno para formar gránulos. En una realización, el procedimiento comprende separar al menos una porción del disolvente del polímero a base de etileno utilizando al menos un separador, para formar un producto polimérico a base de etileno, y extruir el producto polimérico a base de etileno para formar gránulos, en donde uno o más de las etapas de separación y extrusión aplica una presión < 100 kPa (1,0 bar). En una realización, el separador es un separador de baja presión.

En una realización, el procedimiento comprende una etapa de desvolatilización. En una realización, la desvolatilización es volatilización al vacío.

En una realización, el procedimiento no utiliza un agente de ramificación.

20 Un procedimiento de polimerización puede comprender combinaciones de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Polímero a base de etileno

25 En una realización, el polímero a base de etileno es un polímero a base de etileno formado por el procedimiento descrito en la presente memoria, o cualquier combinación de dos o más realizaciones del procedimiento descrito en la presente memoria. En una realización, el polímero a base de etileno comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno y, opcionalmente, al menos un comonómero.

30 En una realización, el polímero a base de etileno se selecciona de un homopolímero de polietileno y un interpolímero a base de etileno. El término interpolímero de etileno, como se emplea en la presente descripción, y las reivindicaciones, hace referencia a polímeros de etileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros adecuados para utilizar en los polímeros de etileno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados y especialmente alfa-olefinas C<sub>3-20</sub>, preferiblemente  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, monóxido de carbono, acetato de vinilo y acrilatos de alquilo C<sub>2-6</sub>. Las  $\alpha$ -olefinas más preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, además incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

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

35 En una realización, el polímero a base de etileno es un interpolímero a base de etileno, o un copolímero a base de etileno.

En una realización, el polímero a base de etileno no contiene comonómeros capaces de reticular cadenas de polímeros, por ejemplo, comonómeros que contienen múltiples insaturaciones o que contienen una funcionalidad acetilénica.

40 En una realización, el polímero a base de etileno se selecciona de un homopolímero de polietileno y un copolímero a base de etileno, en donde el comonómero del copolímero a base de etileno se selecciona de acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, CO, ácido acrílico, un comonómero que contiene ácido carboxílico o una monoolefina, o seleccionado de acetato de vinilo, un acrilato de alquilo, ácido acrílico o una monoolefina.

45 En una realización, el interpolímero a base de etileno comprende  $\geq 60\%$  en peso, además  $\geq 70\%$  en peso, además  $\geq 80\%$  en peso, además  $\geq 85\%$  en peso, de etileno polimerizado, en base al peso del interpolímero. En una realización adicional, está presente un comonómero en una cantidad de 0,5 a 10% en peso, en base al peso del copolímero.

En una realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,914 a 0,940, más típicamente de 0,916 a 0,930 e incluso más típicamente de 0,918 a 0,926, gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm<sup>3</sup>).

En una realización, los polímeros a base de etileno tienen un MI (I<sub>2</sub>) de 0,5 a 15 g/10 min, o de 0,7 a 12 g/10 min, o de 1,0 a 10 g/10 min, o de 1,5 a 8 g/10 min.

50 En una realización, los polímeros a base de etileno tienen un G' (a G" a 500 Pa, a 170°C) > A + B \* MI, en donde A =

127 Pa y  $B = -1,25 \text{ Pa}/(\text{dg}/\text{min})$ .

En una realización, los polímeros a base de etileno tienen un MI ( $I_2$ ) de 0,5 a 15 g/10 min, o de 0,7 a 12 g/10 min, o de 1,0 a 10 g/10 min, o de 1,5 a 8 g/10 min y un  $G'$  (a  $G''$  a 500 Pa, a 170°C)  $> A + B * \text{MI}$ , en donde  $A = 127 \text{ Pa}$  y  $B = -1,25 \text{ Pa}/(\text{dg}/\text{min})$ .

- 5 Los polímeros a base de etileno incluyen homopolímero de LDPE y copolímeros de alta presión, que incluyen etileno/acetato de vinilo (EVA), etileno acrilato de etilo (EEA), etileno acrilato de butilo (EBA), etileno ácido acrílico (EAA) y etileno monóxido de carbono (ECO). Se describen otros comonómeros adecuados en Ehrlich, P.; Mortimer, G.A.; Adv. Polymer Science; Fundamentals of Free-radical Polymerization of Ethylene; Vol. 7, págs. 386-448 (1970).  
 10 En una realización, los comonómeros excluyen los comonómeros capaces de reticular cadenas de polímeros, por ejemplo que contienen múltiples insaturaciones o una funcionalidad acetilénica.

Se entiende que pueden incorporarse trazas de impurezas en la estructura del polímero; por ejemplo, pueden estar presentes componentes acetilénicos en trazas bajas (menos de 20 ppm en moles en el polímero) en la alimentación de etileno, según las especificaciones típicas para el etileno (por ejemplo, acetileno a un máximo de 5 ppm en moles en el suministro de etileno).

- 15 En una realización, el polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, contiene  $\leq [900 \text{ ppm en peso} - (400 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [800 \text{ ppm en peso} - (400 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [700 \text{ ppm en peso} - (400 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [600 \text{ ppm en peso} - (400 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, en donde  $A$  = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y  $B$  = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición mayor que o igual a 100°C presentes en la disolución de iniciador. En una realización adicional, el  
 20 polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, tiene un MI ( $I_2$ ) de 0,5 a 15 g/10 min, o de 0,7 a 12 g/10 min, o de 1,0 a 10 g/10 min, o de 1,5 a 8 g/10 min, y un  $G'$  (a  $G''$  a 500 Pa, a 170°C)  $> A + B * \text{MI}$ , en donde  $A = 127 \text{ Pa}$  y  $B = -1,25 \text{ Pa}/(\text{dg}/\text{min})$ .

- 25 En una realización, el polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, contiene menos  $\leq [500 \text{ ppm en peso} - (300 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [450 \text{ ppm en peso} - (300 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [400 \text{ ppm en peso} - (300 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, en donde  $A$  = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y  $B$  = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$  presentes en la disolución de iniciador.

- 30 En una realización, el polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, tiene un MI ( $I_2$ ) de 0,5 a 15 g/10 min, o de 0,7 a 12 g/10 min, o de 1,0 a 10 g/10 min, o de 1,5 a 8 g/10 min, y un  $G'$  (a  $G''$  a 500 Pa, a 170°C)  $> A + B * \text{MI}$ , en donde  $A = 127 \text{ Pa}$  y  $B = -1,25 \text{ Pa}/(\text{dg}/\text{min})$ , y contiene  $\leq [500 \text{ ppm en peso} - (300 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [450 \text{ ppm en peso} - (300 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [400 \text{ ppm en peso} - (300 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, en donde  $A$  = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y  $B$  = la cantidad de hidrocarburos saturados  
 35 con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$  presentes en la disolución de iniciador.

- En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende al menos un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$ , y el polímero a base de etileno se granula en gránulos, en donde el polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, contiene  $\leq [900 \text{ ppm en peso} - (400 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [800 \text{ ppm en peso} - (400 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [700 \text{ ppm en peso} - (400 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [600 \text{ ppm en peso} - (400 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, en donde  $A$  = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y  $B$  = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$  presentes en la disolución de iniciador. En una realización adicional, el polímero a base de etileno se granula en gránulos, en donde el polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, tiene un MI ( $I_2$ ) de 0,5 a 15 g/10 min, o de 0,7 a 12 g/10 min, o de 1,0 a 10 g/10 min, o de 1,5 a 8 g/10 min, y un  $G'$  (a  $G''$  a 500 Pa, a 170°C)  $> A + B * \text{MI}$ , en donde  $A = 127 \text{ Pa}$  y  $B = -1,25 \text{ Pa}/(\text{dg}/\text{min})$ .  
 40  
 45

- En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende al menos un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$ , y el polímero a base de etileno se granula en gránulos, en donde el polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, contiene  $\leq [500 \text{ ppm en peso} - (300 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [450 \text{ ppm en peso} - (300 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [400 \text{ ppm en peso} - (300 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, en donde  $A$  = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y  $B$  = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$  presentes en la disolución de iniciador. En una realización adicional, el polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, tiene un MI ( $I_2$ ) de 0,5 a 15 g/10 min, o de 0,7 a 12 g/10 min, o de 1,0 a 10 g/10 min, o de 1,5 a 8 g/10 min y un  $G'$  (a  $G''$  a 500 Pa a 170°C)  $> A + B * \text{MI}$ , en donde  $A = 127 \text{ Pa}$  y  $B = -1,25 \text{ Pa}/(\text{dg}/\text{min})$ .  
 50  
 55

En una realización, el polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, tiene un nivel de disolvente residual al menos 30% más bajo que el nivel de disolvente residual del polímero a base de etileno en la salida del

granulador utilizado para formar el polímero granulado. En una realización, el polímero a base de etileno en forma de gránulos, listo para el envío, tiene un nivel de disolvente residual al menos 30% más bajo, o 32% más bajo, o 35% más bajo, o 38% más bajo, o 40% más bajo que el nivel de disolvente residual del polímero a base de etileno en la salida del granulador utilizado para formar el polímero granulado.

- 5 Un polímero a base de etileno de la invención puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como las descritas en la presente memoria.

#### Aplicaciones

La invención también proporciona una composición que comprende un polímero a base de etileno formado utilizando el procedimiento de la invención.

- 10 En una realización, una composición que comprende un polímero a base de etileno formado utilizando el procedimiento de la invención también incluye al menos otro polímero a base de etileno. En una realización, el al menos otro polímero a base de etileno se selecciona de un homopolímero de polietileno y un interpolímero a base de etileno. El término interpolímero de etileno, como se emplea en la presente descripción, y las reivindicaciones, hace referencia a polímeros de etileno y uno o más comonómeros. Los comonómeros adecuados para ser utilizados en los polímeros de etileno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados y especialmente alfa-olefinas C<sub>3-20</sub>, preferiblemente  $\alpha$ -olefinas C<sub>3-C10</sub>, monóxido de carbono, acetato de vinilo y acrilatos de alquilo C<sub>2-6</sub>. Las  $\alpha$ -olefinas más preferidas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, además incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y además 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización, el al menos otro polímero a base de etileno se selecciona de (i) un homopolímero de polietileno que tiene una densidad mayor o igual a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, (ii) un copolímero de etileno/alfa-olefina que tiene una densidad menor que o igual a 0,950 g/cm<sup>3</sup>, en donde la alfa-olefina es una alfa-olefina C<sub>3-C10</sub>, (iii) un polímero a base de etileno a alta presión diferente en una o más propiedades (M<sub>w</sub>, M<sub>n</sub>, MWD, MI (I<sub>2</sub>), densidad) del polímero a base de etileno, y combinaciones de los mismos.

- 15 La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado utilizando el procedimiento inventivo. En una realización, el artículo se selecciona de un artículo revestido, un artículo moldeado por inyección, un artículo roto-moldeado, un artículo moldeado por soplado, espuma y combinaciones de los mismos. En una realización, el artículo revestido es un artículo revestido por extrusión. En una realización, el artículo es una estructura revestida. En una realización, la estructura revestida comprende un revestimiento que comprende un polímero a base de etileno preparado utilizando el procedimiento de la invención. En una realización, la estructura revestida comprende un contenido de disolvente residual  $\leq$  200 ppm, en base al peso del revestimiento. En una realización, el artículo es un artículo revestido por extrusión que comprende un sustrato y un revestimiento extruido formado a partir de una composición que comprende un polímero a base de etileno formado por un procedimiento inventivo. En una realización, el revestimiento extruido del artículo revestido por extrusión tiene un peso  $\geq$  3 g/m<sup>2</sup> o  $\geq$  4 g/m<sup>2</sup> o  $\geq$  5 g/m<sup>2</sup> o  $\geq$  6 g/m<sup>2</sup>.

- 25 En una realización, el revestimiento extruido comprende  $\leq$  [400 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, o  $\leq$  [350 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, o  $\leq$  [300 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, en donde A = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y B = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq$  100°C presentes en la disolución de iniciador. En una realización, el revestimiento extruido del artículo revestido por extrusión tiene un peso  $\leq$  3 g/m<sup>2</sup> o  $\geq$  4 g/m<sup>2</sup> o  $\geq$  5 g/m<sup>2</sup> o  $\geq$  6 g/m<sup>2</sup>, y el revestimiento extruido comprende  $\leq$  [400 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, o  $\leq$  [350 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, o  $\leq$  [300 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, en donde A = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y B = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq$  100°C presentes en la disolución de iniciador.

- 35 En una realización, el revestimiento extruido del artículo revestido por extrusión tiene un peso  $\geq$  3 g/m<sup>2</sup> o  $>$  4 g/m<sup>2</sup> o  $\geq$  5 g/m<sup>2</sup> o  $\geq$  6 g/m<sup>2</sup>, y el revestimiento extruido comprende  $\leq$  [300 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, o  $\leq$  [280 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, o  $\leq$  [260 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, en donde A = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y B = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq$  100°C presentes en la disolución de iniciador.

En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende al menos un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición  $\geq$  100°C, y el revestimiento extruido comprende  $\leq$  [400 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, o  $\leq$  [350 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, o  $\leq$  [300 ppm en peso - (200 ppm en peso \* A/B)] de disolvente residual, en donde A = la cantidad de hidrocarburos saturados con un

punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y B = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$  presentes en la disolución de iniciador.

5 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende al menos un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$ , y el revestimiento extruido del artículo revestido por extrusión tiene un peso  $\geq 3 \text{ g/m}^2$  o  $\geq 4 \text{ g/m}^2$  o  $\geq 5 \text{ g/m}^2$  o  $\geq 6 \text{ g/m}^2$ , y el revestimiento extruido comprende  $\leq [400 \text{ ppm en peso} - (200 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [350 \text{ ppm en peso} - (200 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [300 \text{ ppm en peso} - (200 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, en donde A = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y B = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$  presentes en la disolución de iniciador.

10 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende al menos un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$ , y el revestimiento extruido comprende  $\leq [300 \text{ ppm en peso} - (200 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [280 \text{ ppm en peso} - (200 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [260 \text{ ppm en peso} - (200 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, en donde A = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y B = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$  presentes en la disolución de iniciador.

15 En una realización, el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende al menos un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición de  $\geq 100^\circ\text{C}$ , y el revestimiento extruido del artículo revestido por extrusión tiene un peso  $\geq 3 \text{ g/m}^2$  o  $\geq 4 \text{ g/m}^2$  o  $\geq 5 \text{ g/m}^2$  o  $\geq 6 \text{ g/m}^2$ , y el revestimiento extruido comprende  $\leq [300 \text{ ppm en peso} - (200 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [280 \text{ ppm en peso} - (200 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, o  $\leq [260 \text{ ppm en peso} - (200 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual, en donde A = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición de 100°C a 150°C presentes en la disolución de iniciador, y B = la cantidad de hidrocarburos saturados con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$  presentes en la disolución de iniciador.

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

## 25 Definiciones

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

30 El término "composición", como se emplea en la presente memoria, hace referencia a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como a productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

El término "disolución" hace referencia a una mezcla dispersada de manera esencialmente uniforme de una sustancia que se ha disuelto en un disolvente.

35 El término "mezcla de reacción" hace referencia a una mezcla de uno o más monómeros y opcionalmente otros componentes, tales como iniciadores, agentes de transferencia de cadenas y/o polímeros, presentes o formados en el procedimiento de polimerización.

40 El término "polímero" hace referencia a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero (que hace referencia a los polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero con el entendimiento de que pueden incorporarse pequeñas cantidades de impurezas en la estructura del polímero), y el término "interpolímero" como se define más adelante. Pueden incorporarse trazas de impurezas en y/o dentro de un polímero. El término "interpolímero" hace referencia a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que hace referencia a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

45 El término "polímero a base de etileno" o "polímero de etileno" hace referencia a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en base al peso del polímero y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero.

El término "homopolímero de polietileno" hace referencia a un polímero que comprende unidades derivadas de etileno y menos que 0,5% en peso de unidades derivadas de otros comonómeros, y excluye la presencia de agentes de ramificación.

50 El término "interpolímero a base de etileno" o "interpolímero de etileno" hace referencia a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en base al peso del interpolímero, y comprende al menos un comonómero. El término "copolímero a base de etileno" o "copolímero de etileno" hace referencia a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, en base al peso del copolímero, y solo un comonómero (por lo tanto, solo dos tipos de monómeros).

- El término "sistema CTA", como se emplea en la presente memoria, hace referencia al tipo y cantidad de uno o más CTA(s) utilizados en un procedimiento de polimerización.
- 5 El término "CTA" o "agente de transferencia de cadenas" hace referencia, típicamente, a un donador de átomos de hidrógeno que reaccionará con una cadena de polímero en crecimiento y detendrá la reacción de polimerización de la cadena e iniciará una nueva molécula de polímero en crecimiento.
- El término "componente de CTA" hace referencia, típicamente, a un CTA y otro componente en un sistema CTA.
- El término "procedimiento de polimerización tubular a alta presión", como se emplea en la presente memoria, hace referencia a un procedimiento de polimerización por radicales libres llevado a cabo en al menos un reactor tubular a una presión elevada de al menos 100 MPa (1.000 bar).
- 10 El término "disolvente" hace referencia a una sustancia o mezcla de sustancias que es capaz de disolver otra sustancia (es decir, un soluto) para formar una mezcla dispersada de manera esencialmente uniforme (es decir, una disolución). Con respecto a un sistema iniciador, tal como, por ejemplo, que comprende un peróxido, el disolvente puede originarse en el proceso de fabricación del peróxido y/o fuentes adicionales requeridas para el transporte del peróxido, y/o fuentes adicionales requeridas para la inyección del peróxido en un procedimiento de polimerización.
- 15 El término "hidrocarburo saturado" hace referencia a un compuesto formado por carbono e hidrógeno con enlaces simples entre los átomos de carbono y sin enlaces dobles y/o triples entre los átomos de carbono.
- El término "punto de ebullición" de la sustancia es la temperatura a la que la presión de vapor del líquido es igual a la presión atmosférica.
- 20 El término "presión de entrada" o "presión de entrada del reactor", como se emplea en la presente memoria, hace referencia al nivel de presión en la primera entrada de la configuración del reactor.
- El término "configuración del reactor", como se emplea en la presente memoria, hace referencia a uno o más reactores, y opcionalmente uno o más precalentadores de reactor, utilizados para polimerizar un polímero. Tales reactores incluyen, pero no se limitan a, reactor(es) de autoclave, reactor(es) tubular(es) y combinaciones de reactores de autoclave y tubulares.
- 25 El término "primera temperatura pico" hace referencia a la temperatura máxima de la primera zona de reacción.
- Un iniciador de radicales libres, como se emplea en la presente memoria, hace referencia a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación.
- La frase "contenido de aromáticos en el disolvente" y frases similares, como se emplea en la presente memoria, hace referencia a la cantidad total de grupos aromáticos en un disolvente, determinada típicamente por UV.
- 30 La frase "nivel de nafteno en el disolvente" y frases similares, como se emplea en la presente memoria, hace referencia a la cantidad total de nafteno en el disolvente, como se determina típicamente por cromatografía de gases y/o espectroscopía de masas. Como se emplea en la presente memoria, un "nafteno" es un alcano cíclico que incluye, pero no se limita a, ciclohexano, decalina y derivados de alquilo de estos compuestos.
- 35 El término "punto de inflamación" hace referencia a la temperatura a la que un compuesto emite suficiente vapor para inflamarse en el aire.
- El término "contenido iso-parafínico" hace referencia a una cantidad de alcanos iso-parafínicos en un polímero o producto polimérico como se determina por cromatografía de gases y/o espectroscopía de masas.
- El término "contenido n-parafínico" hace referencia a una cantidad de alcanos n-parafínicos en un polímero o producto polimérico como se determina por cromatografía de gases y/o espectroscopía de masas.
- 40 El término "reconstitución" (o "fresco") cuando se emplea en referencia a un componente (es decir, "CTA de reconstitución", etc.) hace referencia a la corriente de alimentación que comprende el componente necesario para compensar el reaccionante convertido y/o perdido en el procedimiento de polimerización. El término "CTA no polar" hace referencia a un CTA sin un dipolo permanente (es decir, el CTA no tiene un extremo positivo y un extremo negativo). Los electrones en una molécula no polar se comparten esencialmente por igual entre los átomos de la molécula.
- 45 Los términos "iniciador inyectado", "iniciador inyectado", "composición de iniciador inyectado" y términos similares, hacen referencia al iniciador de radicales libres añadido a un procedimiento de polimerización por inyección, típicamente en forma de una disolución de iniciador, e incluye impurezas que pueden estar presentes en la disolución de iniciador.
- 50 El término "separador de alta presión" hace referencia a un separador (o uno o más separadores) utilizado para separar la mezcla que sale del reactor en una fase rica en etileno y una fase rica en polímero, y que opera a una presión de 2

MPa (20 bar) a 60 MPa (600 bar).

El término "separador de baja presión" hace referencia a un separador (o uno o más separadores) utilizado para separar la fase rica en polímero dejando el separador de alta presión en una fase rica en etileno y una fase rica en polímero que opera a una presión menor que 2 MPa (20 bar).

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

El término "nivel de conversión del reactor" hace referencia a la relación del peso del polímero producido al peso total de las corrientes de alimentación del reactor.

- 10 El término "hidrocarburo isoalifático" hace referencia a un compuesto ramificado no aromático compuesto de carbono e hidrógeno con enlaces simples entre los átomos de carbono y sin enlaces dobles y/o triples entre los átomos de un grupo radical.

- 15 El término "contenido de disolvente residual" hace referencia al disolvente que queda en el polímero granulado. El término "configuración del reactor", como se emplea en la presente memoria, hace referencia a los componentes (dispositivos) utilizados para polimerizar y aislar un polímero. Tales componentes/dispositivos incluyen, pero no se limitan a, uno o más reactores, un compresor secundario, un compresor primario y un compresor de refuerzo.

- 20 El término "zona de reacción", como se emplea en la presente memoria, hace referencia a una zona del reactor donde la reacción de polimerización se inicia o reinicia mediante la adición de radicales libres y/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 la camisa alrededor del reactor. Una zona de reacción también puede comenzar con la adición de etileno fresco y/o radicales libres o componentes que se disocian en y/o generan radicales libres.

- 25 El término "primera zona de reacción", como se emplea en la presente memoria, hace referencia a la primera zona del reactor donde la polimerización se inicia mediante la adición de radicales 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 etileno fresco y/o reciclado, radicales y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales.

El término "punto de inyección", como se emplea en la presente memoria, hace referencia a la ubicación de entrada de un dispositivo (utilizado en un procedimiento de polimerización) donde se añade una corriente de alimentación al dispositivo.

- 30 Los términos "alimentación" o "corriente de alimentación", como se emplean en la presente memoria, hacen referencia a componentes frescos y/o reciclados añadidos a una zona de reacción en una entrada. Una alimentación puede consistir en CTA, o etileno, o comprender CTA y/o etileno.

- 35 El término "fresco", cuando se emplea en la presente memoria en referencia a un producto (p.ej., "gránulos de polímero a base de etileno fresco", "gránulos de polímero a base de etileno aislado fresco", "gránulos de producto de polímero a base de etileno fresco"), hace referencia a un producto obtenido de un extrusor, a diferencia de un producto listo para el envío. Los productos frescos (p.ej., gránulos frescos) se envejecen menos de 24 horas en condiciones ambientales después de su formación.

- 40 El término "listo para el envío" y frases similares hace referencia a un polímero que ha sido procesado o almacenado para tener un nivel de etileno menor que o igual a 50 ppm, en base al peso del polímero, en forma de gránulos, típicamente como se determina por GC de espacio de cabeza.

El término "sustrato" hace referencia a una superficie sobre la que se aplica un revestimiento, por ejemplo, un revestimiento extruido. Los sustratos pueden ser cualquier material, que incluye, pero no se limita a, papel, metal, madera o cartón.

- 45 Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de si el mismo se describe específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitación subsiguiente cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. El término "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté enumerado específicamente.
- 50

Métodos de ensayo

Densidad: Las muestras para la medición de la densidad se preparan según ASTM D 1928. Las muestras de polímero se presanan a 190°C y 207 MPa (30.000 psi) durante tres minutos, y luego a 21°C y 207 MPa durante un minuto. Las

## ES 2 803 232 T3

mediciones se realizan dentro de una hora desde el prensado de la muestra utilizando ASTM D792, Método B.

Índice de fusión: El índice de fusión, o  $I_2$ , (gramos/10 minutos o dg/min) se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg.  $I_{10}$  se mide con ASTM D 1238, condición 190°C/10 kg.

5 Punto de ebullición inicial: El punto de ebullición inicial se determina de acuerdo con ASTM D86. Punto seco: El punto seco se determina de acuerdo con ASTM D86.

Contenido de aromáticos: El contenido de aromáticos en ppm se determina por UV y se basa en el peso total del disolvente. Nivel de nafteno: El nivel de nafteno en % en peso se determina mediante cromatografía en gel y/o espectroscopía de masas.

10 Punto de inflamación: El punto de inflamación se mide de acuerdo con ASTM D56 o, en ciertas condiciones como se describe con referencia a la Tabla 1, ASTM D93.

Contenido de iso-parafina: El contenido de iso-parafina en % en peso se determina por cromatografía en gel y/o espectroscopía de masas. Contenido de n-parafina: El contenido de n-parafina en % en peso se determina mediante cromatografía en gel y/o espectroscopía de masas.

15 Recuento de gránulos: Se tara un plato de pesaje (de VWR Internat. o equivalente) en una balanza analítica (de Mettler Toledo Inc. o equivalente). Se utiliza una escopula (de VWR Internat. o equivalente) para pesar 2,00 +/- 0,10 gramos de gránulos en el plato. El peso W se mide en gramos. Luego, los mismos gránulos se extienden sobre una superficie plana y se cuenta el número de gránulos N. El recuento de gránulos CPG (recuento por gramo) se calcula como  $CPG = N/W$ .

20 Método G' (a G" a 500 Pa, a 170°C): La muestra utilizada en la medición de G' se prepara a partir de una placa de moldeo por compresión. Se coloca un trozo de papel de aluminio en una placa de soporte y se coloca una plantilla o molde por encima de la placa de soporte. Se colocan aproximadamente 12 gramos de resina en el molde, y se coloca una segunda pieza de papel de aluminio sobre la resina y el molde. Luego se coloca una segunda placa de soporte sobre el papel de aluminio. El conjunto total se pone en una prensa de moldeo por compresión, que se ejecuta en las siguientes condiciones: 3 min a 150°C, a 1 MPa (10 bar) de presión, seguido de 1 min a 150°C, a 15 MPa (150 bar), seguido de un enfriamiento de "1,5 min" hasta la temperatura ambiente, a 15 MPa (150 bar). Se saca un disco de 25 mm de la placa moldeada por compresión. El grosor de este disco es aproximadamente 2,0 mm.

25 La medición de la reología para determinar G' se realiza en un ambiente de nitrógeno, a 170°C, y una deformación de 10%. El disco sacado se coloca entre las dos placas paralelas de "25 mm" ubicadas en la estufa del reómetro ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalienta, durante al menos 30 minutos, a 170°C, y el espacio de las placas paralelas de "25 mm" se reduce lentamente hasta 1,65 mm. Luego se deja que la muestra permanezca exactamente 5 minutos en estas condiciones. Luego se abre la estufa, se recorta cuidadosamente el exceso de muestra alrededor del borde de las placas y se cierra la estufa. El módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida de la muestra se miden por medio de una cizalla oscilatoria de pequeña amplitud, según un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando se puede obtener un valor G" inferior a 500 Pa a 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencia, se utilizan 10 puntos (espaciados logarítmicamente) por década de frecuencia.

35 Los datos se representan gráficamente (G' (eje Y) frente a G" (eje X)) en una escala log-log. La escala del eje Y cubre el intervalo de 10 a 1.000 Pa, mientras que la escala del eje X cubre el intervalo de 100 a 1.000 Pa. Se utiliza el programa informático Orchestrator para seleccionar los datos en la región donde G" está entre 200 y 800 Pa (o utilizando al menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustan a un modelo polinomial logarítmico utilizando la ecuación de ajuste  $Y = C1 + C2 \ln(x)$ . Usando el programa informático Orchestrator, se determina G' en G" igual a 500 Pa por interpolación.

40 Actividad de transferencia de cadenas: La actividad de transferencia de cadenas y los datos de esquemas de reactividad de comonomeros se describen en los siguientes: P. Ehrlich, G.A. Mortimer, Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, 386-448 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1; Chain transfer in ethylene polymerization; Vol. 4, págs. 881-900 (1966); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Parte IV Additional study at 1360 atm and 130°C; vol 8, págs. 1513-1523 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization. Parte V. The effect of temperature; vol 8, págs. 1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization Parte V. The effect of pressure, vol 8, págs. 1543-1548 (1970); y G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Chain transfer in ethylene polymerization VII. Very reactive and depletable transfer agents, vol 10, págs. 163-168 (1972).

Tabla A: Valores Cs medidos por Mortimer a 130°C y 138 MPa (1.360 atm)

CTA	Cs	CTA	Cs	CTA	Cs	CTA	Cs
Metano	0,0000	Ciclohexano	0,0095	n-butano	0,005	Acetona	0,0168
Terc-butanol	0,0001	Metilciclohexano	0,011	2,2,4-trimetilpentano	0,0064	Buteno-1	0,047
Etano	0,0006	Propileno	0,0122	n-hexano	0,0067	MEK	0,06
Metanol	0,0021	n-decano	0,0124	Isobutano	0,0072	propionaldehído	0,33
Propano	0,00302	n-tridecano	0,0135	n-heptano	0,008		
Acetato de etilo	0,0045	Isopropanol	0,0144				

Mediciones de escape y flujo de volumen: Las mediciones de la velocidad del aire de escape se realizan con un Prandtlrohr y un micromanómetro (Recomendación de Medición de Emisiones BAFU, 2013, Capítulo 3.1.3). La temperatura del aire de escape se realiza con un termopar NicCr/Ni. Las mediciones de flujo de volumen se realizan en una tubería que tiene un diámetro en el punto de medición de 350 mm y un área de 1.159 m<sup>2</sup>. El contenido de agua en el aire se mide utilizando una Firma Rotronic, Typ HygroPalm-HP22-A con sensor electrónico de humedad. Todos los datos de concentración se refieren al gas seco en condiciones normales (0°C, 101,3 kPa (1.013 mbar)). Los resultados de las mediciones de escape y volumen de vapor se proporcionan en la Tabla 4, a continuación.

Tabla 4

T (°C)	b (mbar)	Δ p (mbar)	f* (kg/m <sup>3</sup> <sub>n,tr</sub> )	v (m/s)	V <sub>b</sub> (m <sup>3</sup> /h <sub>b</sub> )	V <sub>n,f</sub> (m <sup>3</sup> /h <sub>n,f</sub> )	V <sub>n,tr</sub> (m <sup>3</sup> /h <sub>n,tr</sub> )
35	972	-2,6	0,008	2,5	1.500	1.200	1.200 ± 300

La T = temperatura del gas en la corriente de aire de escape. b = presión ambiental externa. El Δ p = diferencia de presión en la tubería de escape. f = contenido de humedad normalizado a seco (0°C, 101,3 kPa (1.013 mbar)). v = velocidad del gas. La V<sub>b</sub> = flujo de volumen de gas en condiciones de ejecución estándar. V<sub>n,f</sub> = flujo de volumen de gas normalizado a húmedo normal (0°C, 101,3 kPa (1.013 mbar)). El V<sub>n,tr</sub> = flujo de volumen de gas normalizado a seco normal (0°C, 101,3 kPa (1.013 mbar)).

Muestreo para huella digital GC/MS: El aire de escape se aspira con 0,5 l/min durante 10 minutos a través de tubos de ensayo absorbentes de gel de sílice y de carbón activo, que están conectados en serie. Los tubos se cierran herméticamente, se envuelven en papel de aluminio y se almacenan en el congelador a -20°C hasta que los tubos se analizan con un método de ensayo analítico GC/MS.

Muestreo de gases para la medición continua del carbono orgánico total: Se utiliza una sonda de teflón, que se pone en el tubo de escape a través del orificio de muestreo perforado en el tubo de escape como se describió anteriormente. Una tubería de teflón que se calienta en la longitud total hasta 180°C está guiando el aire de escape hacia el detector de ionización de llama. El aire de escape se inyecta directamente en el detector de ionización de llama (FID) para la medición cuantitativa del carbono orgánico.

Método de medición para el carbono orgánico total: La medición del carbono orgánico en el aire de escape se realiza de acuerdo con la Oficina Federal Suiza para el Medio Ambiente dada para las mediciones de la contaminación del aire en plantas estacionarias (recomendación de medición de emisiones BAFU, 2013 Capítulo 7.2). El detector FID es de Fa. Kull, tipo JUM VE-7, se calibró con propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). Los resultados se informan como la concentración de carbono total (Org.C) en mg C/m<sup>3</sup>. La tasa de medición es de 0-100 ppm (el gas propano de control (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) dio 8,9 ppm en aire sintético). La calibración para carbono orgánico cero se realizó con nitrógeno puro.

Emisiones de orgánicos totales: Las emisiones de orgánicos totales se miden con un detector de ionización de llama (FID). El FID mide la concentración total continua de carbono orgánico unido en mg/m<sup>3</sup>. La muestra de gas se quema en una llama de hidrógeno que contiene gas combustible y aire. La conductividad de la llama se mide como el flujo de corriente a través de dos electrodos bajo voltaje. La señal es proporcional a la cantidad de átomos de carbono quemados en la llama.

## Parte experimental

### MHE-GC

Se aplica cromatografía de gases con extracción de espacio de cabeza múltiple (MHE - GC) para investigar los niveles de volátiles para muestras de LDPE. El MHE está acoplado aquí a un aparato GC para separar y cuantificar los volátiles en la muestra. Condiciones de MHE: El MHE se realizó con un instrumento Perkin Elmer Turbomatrix 16 obtenido de Perkin Elmer Instruments, Zaventem, Bélgica. Para el MHE la temperatura de extracción fue de 205°C, con la aguja y

la línea de transferencia mantenidas a 210°C. El tiempo de extracción fue 45 minutos; mientras que los tiempos de inyección, presurización y extracción fueron 0,06, 0,5 y 0,2 minutos respectivamente. Los experimentos de MHE se realizaron en modo de punción única con 3 extracciones por muestra. El gas helio, a 135,1 kPa (19,6 psi), se utilizó como gas de presurización.

- 5 Condiciones de GC: Las separaciones por GC se realizaron en un instrumento GC Perkin Elmer Auto System XL obtenido de Perkin Elmer Instruments, Zaventem, Bélgica. Las separaciones se realizaron en una columna CP-Sil 8 CB de 30 m, parte no. CP8771 obtenido de Agilent Technologies, con un diámetro interno de 0,25 mm y un tamaño de partícula de fase estacionaria de 1 micrómetro. El orificio de inyección se mantuvo a una temperatura de 220°C. Se usó helio a 96,5 kPa (14 psi) como gas portador con la división y ventilación ajustadas a 2 y 35-40 ml/min respectivamente. Al principio, la temperatura de la estufa se mantuvo constante a 60°C durante 5 minutos, después de lo cual se aumentó a una velocidad de 20 °C/min, hasta 250°C y se mantuvo constante durante 6 minutos. Se usó un detector de ionización de llama (FID) para el análisis, ajustado a una temperatura de 250°C. Los caudales de hidrógeno y aire se establecen en 35 y 350 ml/min respectivamente. Los cromatogramas resultantes se volvieron a evaluar con el paquete de software ATLAS obtenido de ThermoFischer Scientific, Países Bajos.
- 10
- 15 Almacenamiento y preparación de muestras: Las muestras se prepararon en viales de 22 ml, parte no. B010426, y se taparon con tapas con resorte de PTFE/silicona, parte no. 4000022, obtenidas de Perkin Elmer, Groningen, Países Bajos. El peso de muestreo fue 240-260 mg por vial. Se usaron BHT (de Sigma Aldrich) o IRGANOX 1330 (de BASF) como aditivo con 10-15 mg añadidos por vial. La elección del aditivo dependió del tipo de disolvente en las muestras.

20 Cálculo de disolvente residual en las muestras: El método MHE es una extracción dinámica de gas, realizada por etapas y estableciendo condiciones de equilibrio en cada etapa de extracción. Por extrapolación matemática puede obtenerse el área de pico total proporcional a la cantidad del compuesto de interés en la muestra original. Se requieren un mínimo de 3 inyecciones, y se utilizan las áreas de pico decrecientes de estas inyecciones para calcular el "Área de Pico Total" (TPA). El TPA puede calcularse mediante la siguiente fórmula:

$$TPA = \frac{A_1}{1 - q^{-k}}$$

25 donde, A1 = Área de pico de la primera inyección, y K = Pendiente de la curva MHE.

Utilizando la ecuación anterior, se construye una correlación lineal entre el número de inyecciones y el ln del área. Este TPA es independiente de la matriz. Para calibrar el instrumento con el TPA anterior, se prepara una disolución que contiene aprox. 1 g del disolvente de interés en 25 ml de cloruro de metileno. Para obtener una línea de calibración fiable, se analizan al menos tres niveles diferentes de solventes; se inyectan tres cantidades de volumen entre 2 y 10 microlitros (µl) en un vial de espacio de cabeza y se analizan. En base a estos datos, se traza una línea de calibración entre TPA y la cantidad de solvente. La pendiente de esta curva de calibración (S) da entonces el nivel de disolvente residual en las muestras "TPAU" mediante la siguiente ecuación: Concentración de disolvente residual en las muestras

30

$$(ppm) = \frac{TPAu}{S} \times 1/W$$

35 donde TPAu = Área de pico total de la muestra desconocida; S = Pendiente de la curva de calibración (µgr/recuentos); y W = peso de admisión (gramos). El disolvente de interés utilizado para la calibración es el mismo que el disolvente utilizado en el procedimiento.

La Tabla 5 a continuación enumera los disolventes utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos. Las Tablas 6 y 7 describen los reactores y las condiciones del reactor de los ejemplos y ejemplos comparativos. La Tabla 8 describe las propiedades de los polímeros a base de etileno producidos.

40 Tabla 5

Disolvente	Punto de ebullición inicial (°C)	Punto seco (°C) (ASTM D86)	Punto de inflamación (°C)	Presión de vapor a 20°C (kPa)	Contenido de aromáticos (ppm en peso)	Contenido de isoparafina (% en peso)	Contenido de n-parafina (% en peso)	Contenido de nafteno (% en peso)	Contenido total de alifáticos (% en peso)
n-hexano de Exxsol	66	69	<0	-	10	<1	>99	<1	>99
n-heptano de Exxsol	94	98	<0	5	10	<1	>99	<1	>99
Isopar C	98	104	<0	5	10	>99	<1	<1	>99
2,2,4-trimetilpentano	99	99	<0	5	-	>99	<1	<1	>99

ES 2 803 232 T3

Isopar E	114	139	7	2	10	>99	<1	<1	>99
n-octano	125	126	13	1,5	-	<1	>99	<1	>99
n-decano	174	174	46	0,2	-	<1	>99	<1	>99
Isododecano	176	192	45	-	<1	>99	<1	<1	>99
Isopar H	180	188	54	0,07	10	>99	<1	<1	>99
Spiridane D60	187	219	67	0,04	<20	<70	<70	>10	>99

Tabla 6: Condiciones del reactor

Ej.	MI (dg/min)	Rendimiento (t/h)	Conversión del reactor (% en peso)	Presión de entrada (MPa) (bar)	Zonas de reacc. (n°)	Distribución de la alimentación de etileno (% en peso)	TP1 (°C)	Presión de entrada/TP1 (kPa)/°C (bar/°C)	TP media (°C)
EC1	4,1	56	31,9	210 (2.100)	3	50/39/11	6,23	623 (6,23)	324
EI1	3,9	45	30,1	225 (2.250)	4	54/46/0/0	320	703 (7,03)	314
EC2	2,03	45	27,7	260 (2.600)	4	50/50/0/0	240	1.083 (10,83)	280
EC3*	4,9	No revelado	No revelado	250 (2.500)	No revelado	No revelado	310	806 (8,06)	310
EC4**	5,3	27	34,5	250 (2.500)	3	100/0/0	316	791 (7,91)	296

\* preparado como se describe en la solicitud de patente internacional WO2006094723 como Ejemplo I \*\* preparado como se describe en la solicitud de patente internacional WO2013178242 como Ejemplo B

5

Tabla 7: Otras condiciones de reactor y procedimiento

Ej.	Sistema CTA	Reconstitución de PA (kg/h)	kg PA por t PE	Tipo de disolvente	Utilización de disolvente (kg/h)	kg disolvente por t PE	Presión LPS (kPa) (bar)	Presión HPS (MPa) (bar)	Temperatura HPS del polímero (°C)
EC1	solo PA	11,9	0,67	Spiridane D60	35,5	1,99	153 (1,53)	22,5 (225)	248
EI1	solo PA	10,7	0,79	Isopar E	38,4	2,83	150 (1,5)	20,6 (206)	242
EC2	solo PA	45,4	3,64	Isopar E	22,2	1,78	150 (1,5)	21,3 (213)	240

Tabla 8: Propiedades del producto

Ej.	MI (dg/min)	G' (Pa)	Límite de reivindicación de G' (Pa)	Recuento de gránulos (n°/gramo)	Disolvente residual en el polímero en la tabla de muestras (ppm en peso*)	Disolvente residual en el polímero listo para el envío (ppm en peso*)
EC1	4,1	137	121,9	31		1.000±100
EI1	3,9	140	122,1	31	400±40	≤3 10 <sup>2</sup>
EC2	2,03	89	124,5	31	275±25	≤2 10 <sup>2</sup>
EC5 - Sabic NexCoat 5	4,9	149	120,9	ND	ND	ND
EC6 - Borealis CT7200	5,3	128	120,4	ND	ND	ND

\* ppm en peso en base al peso de las muestras de polímero (gránulos): recuento de gránulos por gramo. ND = no disponible

10

## Descripción del diagrama de flujo utilizado para el ejemplo comparativo EC1

La Figura 1 muestra el esquema de flujo del procedimiento de polimerización a alta presión con un reactor tubular, utilizado para producir el comparativo EC1. La corriente (1), reconstitución de etileno fresco, se comprime junto con la salida del Compresor de refuerzo mediante el sistema de compresor primario, dando como resultado el flujo (3). La corriente (3) se combina con la corriente (19) de reciclaje de alta presión y se alimenta a través de la línea (5) a la parte del hipercompresor que alimenta la parte delantera (9) del Reactor. La parte del hipercompresor que alimenta la corriente (8) lateral recibe alimentación de etileno a través de la línea (4). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de la línea (20) y (21) hacia el lado del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (18). El CTA se alimenta a través de la línea (22). La corriente (2) se combina con la corriente (3). El hipercompresor presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de CTA. La información sobre el sistema del Reactor puede encontrarse en el texto adicional. En el Reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de 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 de ajuste regulando la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa en el HPS y se transfiere en la corriente (11) al LPS y se procesa adicionalmente en (12). El etileno retirado (13) en el LPS se alimenta al Compresor de refuerzo, donde, durante la compresión, los condensables tales como disolvente, aceite lubricante y otros se recogen y se retiran a través de la corriente (14). La salida del Compresor de refuerzo se combina con la corriente (1) de etileno de reconstitución, y los compresores primarios la comprimen adicionalmente. Este esquema de flujo del procedimiento se ha utilizado para la polimerización del EC1. Las condiciones del procedimiento pueden encontrarse en las Tablas 6 y 7. Los iniciadores utilizados en cada punto de inyección de iniciador comprenden TRIGONOX 301, peróxido de di-t-butilo y/o peroxi-2-hexanoato de t-butilo.

## Descripción del diagrama de flujo utilizado para el ejemplo inventivo 1 y el ejemplo comparativo 2

La Figura 2 muestra el esquema de flujo del procedimiento de polimerización a alta presión con un reactor tubular, utilizado para producir el Ejemplo Inventivo 1 y el Ejemplo Comparativo 2. La corriente (1), reconstitución de etileno fresco, se comprime junto con la salida del Compresor de refuerzo mediante el sistema de compresor primario, dando como resultado los flujos (2). La corriente (2) se combina con la corriente (18) de reciclaje de alta presión y se alimenta a través de la línea (19) y (5) a la parte del hipercompresor que alimenta la parte delantera (9) del Reactor. La parte del hipercompresor que alimenta la corriente (8) lateral recibe alimentación de etileno a través de la línea (4). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de la línea (20) hacia el lado del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (18). El hipercompresor presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). La corriente (6) y/o la corriente (7) representan la alimentación de CTA. La información sobre el sistema Reactor puede encontrarse en el texto a continuación. En el Reactor, la polimerización se inicia con la ayuda de 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 de ajuste regulando la concentración y/o la cantidad de alimentación del sistema de iniciación al comienzo de cada zona de reacción. Después de terminar la reacción, y de haber aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o enfría en (10), y se separa como se discutió anteriormente para la Figura 1. Este esquema de flujo del procedimiento se ha utilizado para la polimerización del E11. Las condiciones del procedimiento pueden encontrarse en las Tablas 6 y 7.

Los iniciadores utilizados en cada punto de inyección de iniciador comprenden peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y/o peroxi-2-hexanoato de t-butilo.

## Descripción de la línea de revestimiento por extrusión

Las extrusiones para formar un artículo revestido por extrusión se realizaron en una línea de revestimiento por extrusión ER-WE-PA, Maschinenfabrik Erkrath Nr. 7237 que tenía un año de construcción de 1990, con una boquilla de ranura plana y ancha (0,8 m de ancho), equipado con un extrusor que tenía una producción de hasta 350 kg/h de polímero. El polímero fundido sale de la boquilla con una temperatura de 260-340°C, el espacio de aire es 250 mm y el ajuste del pinzado ("nip-off") 10 mm. El polímero fundido se reviste para formar un revestimiento extruido sobre un sustrato de papel KRAFT, y se enfría mediante el rodillo de enfriamiento que tiene una temperatura de 15°C. Los vapores de escape se recogen a ambos lados de la boquilla plana y se guían hacia el tubo de escape central.

## Ubicación de los puntos de muestreo/medición

Se perforan seis agujeros de (2x diámetro 6,5 mm, 1x diámetro 15 mm, 1x diámetro 10 mm y 1x diámetro 5 mm) en el tubo de escape principal horizontal (diámetro 45 mm) ubicado antes del ventilador. Los dos agujeros con un diámetro de 6,5 mm se utilizan para tomar la muestra con los tubos de ensayo de gel de sílice y carbón activo, que están conectados en serie, con una velocidad de extracción de 0,5 l/min. La temperatura del material extruido para todos los ensayos es de 320°C. El sustrato de papel KRAFT revestido es de 60 g/m<sup>2</sup>. Para cada material, se realizan cuatro ensayos. La velocidad de la línea de revestimiento por extrusión y el peso del revestimiento se varían para cada uno de los cuatro ensayos según la Tabla 9, a continuación.

Tabla 9

Material	Velocidad de línea (m/min)	Peso de revestimiento (g/m <sup>2</sup> )	C org.*** (mg C/m <sup>3</sup> )	C org.*** (g/h)	Temp (° C)
EC1	300	25	78	96	
EI1	300	25	34	47	33
EI1	100	75	27	37	32
EC6 - Borealis CT 7200 *	300	25	74	103	32
EC5 - Sabc NexCoat5 **	300	25	43	61	32

\*Isododecano utilizado como disolvente para el disolvente de dilución del peróxido, determinado por el perfil de GC. \*\*Mezcla de alcanos normales (por ejemplo, NORPAR) utilizada como disolvente para el disolvente de dilución del peróxido, determinado por el perfil de GC. \*\*\* La desviación estándar para las mediciones de VOC es ±20.

- 5 La Tabla 10 resume las propiedades de los polímeros utilizados en el revestimiento por extrusión en diferentes etapas del procedimiento de revestimiento por extrusión.

Tabla 10: Niveles de disolvente del polímero revestido extruido

Ej.	Tipo de disolvente	Nivel de disolvente en el polímero de la tabla de muestras (ppm en peso)	Nivel de disolvente en el polímero listo para el envío (ppm en peso)	Nivel estimado de disolvente en el polímero en la línea de revestimiento (ppm en peso)	VOC medido (g/h)	Contribución de humo (g/h)	Disolvente emitido (g/h)
EC1	Spiridane D60	>1.100	>1.000	1.000±100	96	23	73
EC7	ISOPAR E	100	75	50±25	29	23	6.0
EI1	ISOPAR E	400	300	200±100	47	23	24

- 10 EC7 es un producto de revestimiento por extrusión preparado en un sistema de reacción de autoclave. El producto ha sido expuesto a condiciones de presión inferiores a 100 kPa (1,0 bar) en las etapas de separación y/o extrusión. El propósito de añadir este producto a este estudio de revestimiento por extrusión fue desarrollar una línea de base para la contribución a la medición de VOC de las partículas de humo formadas durante el procedimiento de revestimiento por extrusión a alta temperatura. La medición de VOC es la suma de la contribución del disolvente residual en el polímero de partida y las partículas de humo formadas en el procedimiento de revestimiento por extrusión. Por las condiciones de presión aplicadas y la larga vida útil de purga/almacenamiento del material, EC3 tiene un nivel de disolvente residual extremadamente bajo, y la mayor parte del VOC medido se origina en el humo formado durante el procedimiento de revestimiento por extrusión. Se ha supuesto que todos los revestimientos por extrusión realizados a 300 m/min, a 320°C y a una producción de polímero de 325 kg/h generan el mismo nivel de humo y, por lo tanto, tienen la misma contribución en gramos por hora al nivel de VOC medido. Los datos en la Tabla 10 de EC7 y EI1 se han utilizado para calcular la contribución del nivel de humo al nivel de VOC y, además, para derivar una ecuación entre el nivel de disolvente residual en el polímero a extruir y la contribución del nivel de VOC general. La contribución del humo al nivel de VOC de 23 g/h se ha utilizado para analizar los datos de VOC de EC1, Sabc NexCoat 5 (EC5) y Borealis CT 7200 (EC6) con respecto a g/h de disolvente eliminado (véanse las tablas 11 y 12). Para Borealis CT7200 (EC6) se dan dos filas en la Tabla 11. En la primera fila se supone que el % de disolvente retirado es similar a EC1. En la otra fila, el % de disolvente retirado aumenta de 22,5% a 27% para acreditar la mayor volatilidad del disolvente utilizado.

La Figura 3 muestra diagramas GC de los contenidos de VOC analizados del ejemplo comparativo, Sabc NexCoat 5 (EC5) y Borealis CT7200 (EC6). EC1 contiene Spiridane D60 como disolvente de dilución de iniciador residual. Spiridane D60 es un disolvente multicomponente, y sus componentes contribuyen en un intervalo de tiempo de retención de 12 a 15 minutos.

- 30 Sabc NexCoat 5 (EC5) contiene una mezcla de n-C<sub>10</sub> a n-C<sub>14</sub> como disolvente de dilución de iniciador residual (véanse los tres picos nítidos entre 11 y 14 minutos de tiempo de retención). Borealis CT7200 (EC6) contiene isododecano como disolvente de dilución de iniciador residual, que es en gran medida un disolvente monocomponente (véase el pico grande en 10 a 11 minutos de tiempo de retención).

Tabla 11

Ej.	Producción de polímero (kg/h)	Velocidad de línea (m/min)	Volátiles residuales antes del revestimiento (ppm en peso)	Disolvente presente en el polímero (g/h)	VOC medidos (g/h)	Peso del revestimiento (g/m <sup>2</sup> )	Humo (g/h)	Disolvente retirado (g/h)	Disolvente retirado (%)	Disolvente presente en el revestimiento del polímero (g/h)	Disolvente presente en el revestimiento del polímero (ppm en peso)
EC1	325	300	1.000	325	96	25	23	73	22,5	252	775
								24	36,9	41	126
								16	24,6	49	151
								14	21,5	51	157
EC6 - Borealis CT7200	325	300	1.096	356	103	25	23	80	22,5	276	850
								80	27,0	217	667
EC5 - Sabic NexCoat 5	325	300	521	169	61	25	23	38	22,5*	131	404

\*: el % de disolvente se supone similar a EC1 debido a la similitud del disolvente utilizado.

Tabla 12

Ej.	Producción de polímero (kg/h)	Velocidad de línea (m/min)	Volátiles residuales antes del revestimiento (ppm en peso)	Disolvente presente en el polímero (g/h)	VOC medidos (g/h)	Espesor de la lámina (g/m <sup>2</sup> )	Humo (g/h)	Disolvente retirado (g/h)	Disolvente retirado (%)	Disolvente presente en el revestimiento del polímero (g/h)	Disolvente presente en el revestimiento del polímero (ppm en peso)								
EC1	325	300	1.000	325	96	25	23	73,0	22,5	252	775								
												50% EC1 + 50% E11	71,5	25	23	48,5	24,9	147	451
												25% EC1 + 75% E11	59,25	25	23	36,25	27,9	94	288
E11	325	100	200	65	47	25	23	24,0	36,9	41	126								

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un polímero a base de etileno, comprendiendo dicho procedimiento:

5 polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos un sistema CTA que comprende uno o más componentes de CTA, en el que la mezcla de reacción se polimeriza mediante la presencia de al menos un iniciador de radicales libres, utilizando un procedimiento de polimerización tubular a alta presión, para producir el polímero a base de etileno;

10 en donde el iniciador de radicales libres se disuelve en un disolvente que tiene un contenido de aromáticos menor que 300 ppm, en base al peso total del disolvente, para formar una disolución de iniciador, y la disolución de iniciador se añade a la polimerización utilizando una línea de alimentación de iniciador a una bomba de inyección de iniciador, en donde el disolvente comprende un hidrocarburo saturado;

15 en donde al menos 50% en peso de disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende las siguientes propiedades: i) un punto seco menor que o igual a 160°C, y ii) un punto de ebullición inicial mayor que o igual a 100°C; en donde el procedimiento de polimerización tiene una relación de presión de entrada a la primera temperatura pico menor que o igual a 900 kPa (9 bar)/°C; en donde se alimenta al menos una corriente de reconstitución de CTA al procedimiento de polimerización; y en donde  $\leq 30\%$  en peso de la al menos una corriente de reconstitución de CTA comprende uno o más CTA(s) de hidrocarburos saturados con un número máximo de átomos de carbono de 6 por molécula.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde al menos un componente de CTA es un CTA polar.

20 3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente utilizado en la disolución de iniciador comprende al menos un hidrocarburo saturado con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$ ; y en donde el polímero a base de etileno se granula para producir gránulos, y en donde el polímero en forma de gránulos contiene  $\leq [900 \text{ ppm en peso} - (400 \text{ ppm en peso} * A/B)]$  de disolvente residual; en donde A = la cantidad de hidrocarburos saturados, cada uno con un punto de ebullición de 100°C a 160°C, presente en la disolución de iniciador; en donde B = la cantidad de hidrocarburos saturados, cada uno con un punto de ebullición  $\geq 100^\circ\text{C}$ , presente en la disolución de iniciador.

25 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente tiene además un nivel de nafteno menor que 10% en peso en base al peso total del disolvente.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el disolvente utilizado en la disolución de iniciador tiene un contenido de iso-parafina  $\geq 70\%$  en peso, y un contenido de n-parafina  $\leq 30\%$  en peso, en base al peso total del disolvente, determinado por GC y/o espectroscopía de masas (espec. de masas).

30 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular que comprende al menos dos zonas de reacción, y en donde la temperatura máxima en la primera zona de reacción es al menos 10°C mayor que la temperatura máxima de la última zona de reacción.

35 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular que comprende al menos tres zonas de reacción, y en donde las temperaturas máximas en las dos primeras zonas de reacción son cada una al menos 10°C mayores que la temperatura máxima de la última zona de reacción.

40 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento comprende además aislar el polímero a base de etileno, de al menos etileno sin reaccionar y disolvente, utilizando un separador de baja presión, y en donde el separador de baja presión opera en un intervalo de presión de 100 kPa (1,0 bar) a 400 kPa (4,0 bar).

45 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el procedimiento comprende además separar el disolvente del polímero a base de etileno utilizando uno o más separadores, y extruir el polímero a base de etileno para formar gránulos, en donde al menos uno de los uno o más separadores, y/o la extrusión operan a una presión menor que 100 kPa (1,0 bar).

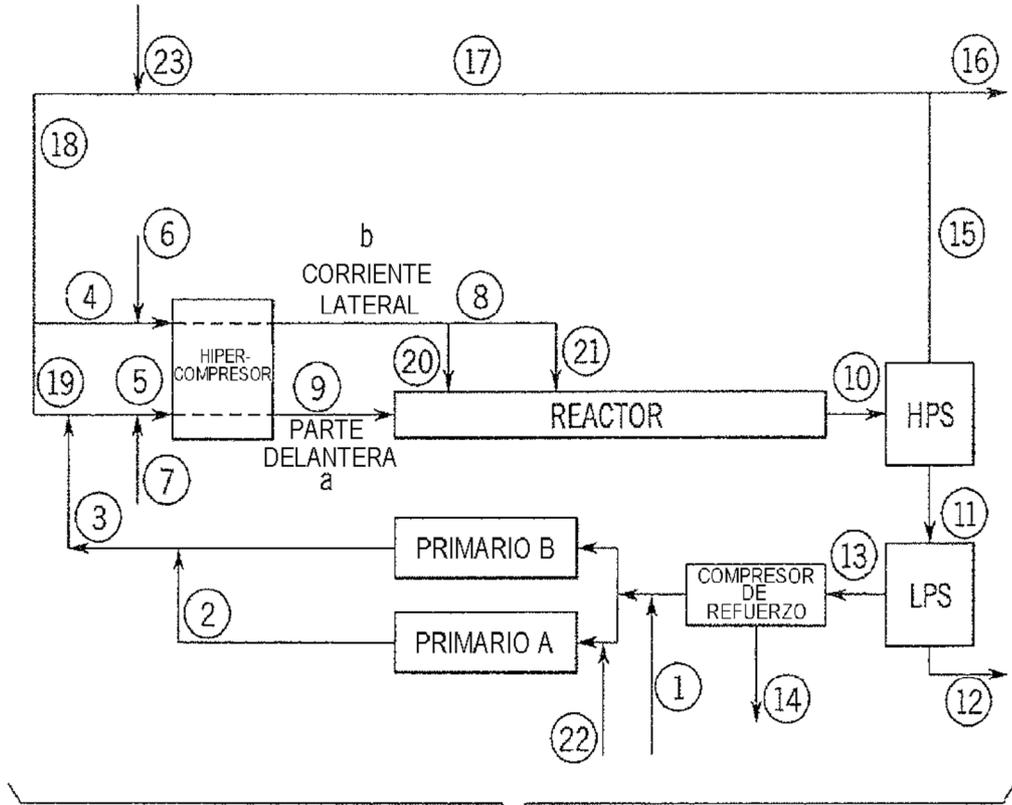


FIG. 1

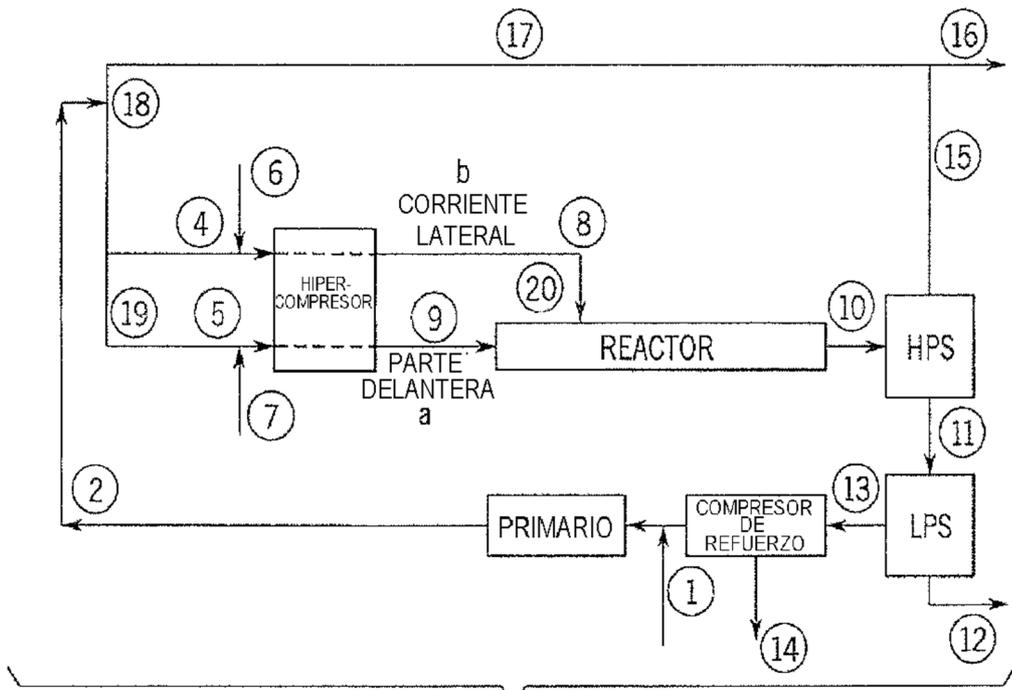


FIG. 2

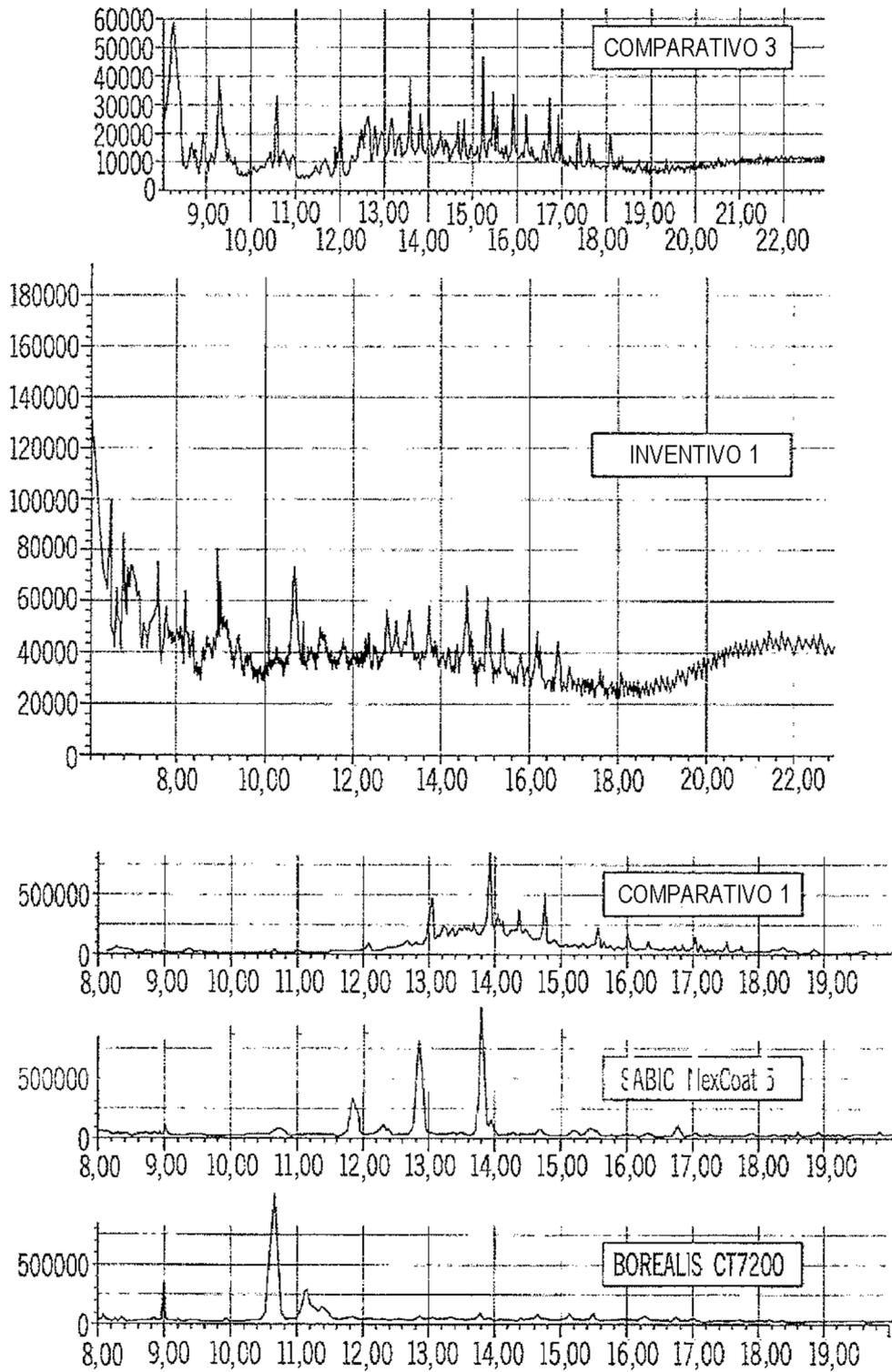


FIG. 3

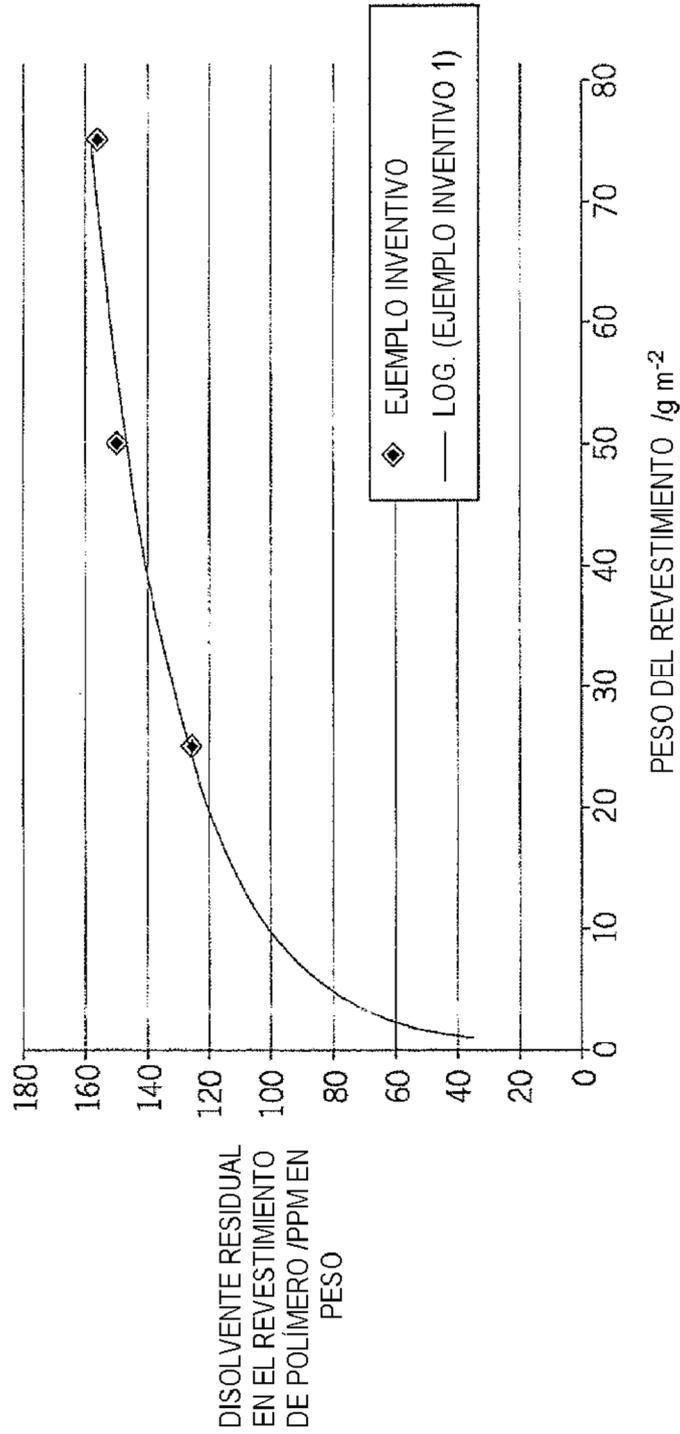


FIG. 4