

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 869 983**

51 Int. Cl.:

C08F 110/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2016 PCT/US2016/038900**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16210055**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2016 E 16742074 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.04.2021 EP 3313904**

54 Título: **Polímeros a base de etileno con bajo contenido de extraíbles con hexano**

30 Prioridad:

25.06.2015 US 201562184344 P

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

26.10.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HINRICHS, STEFAN;
DEN DOELDER, CORNELIS F. J.;
DANG, NHI T. Y. y
BERBEE, OTTO J.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 869 983 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros a base de etileno con bajo contenido de extraíbles con hexano

Referencia a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de los Estados Unidos número 62/184344, presentada el 25 de junio de 2015.

Antecedentes

El documento WO 2014/081458 se refiere a polímeros a base de etileno de baja densidad con alta resistencia en estado fundido. El documento WO 2014/190036 se refiere a composiciones que contienen polímeros a base de etileno de baja densidad con alta resistencia en estado fundido y a películas formadas a partir de los mismos.

Las resinas para revestimiento por extrusión sobre papel, cartón, aluminio, etc., están diseñadas con una amplia distribución de peso molecular y bajo contenido de extraíbles. En aplicaciones de revestimiento por extrusión, el polímero se procesa en condiciones de alta temperatura, típicamente por encima de 280°C y por debajo de 350°C. Las resinas con distribución de peso molecular (MWD, del inglés Molecular Weight Distribution) amplia con una fracción de peso molecular muy alto se utilizan por la buena procesabilidad durante el revestimiento (equilibrio entre estrechamiento y estirado). Son necesarios bajos niveles de extraíbles para reducir el sabor y el olor indeseables y para reducir la formación de humo durante el procesamiento de la resina, especialmente durante las altas temperaturas de revestimiento. Normalmente, las resinas de LDPE (polietileno de baja densidad) con MWD amplia se fabrican utilizando reactores de autoclave o una combinación de autoclave y reactores tubulares. Las resinas de MWD amplia se pueden preparar promoviendo la ramificación de cadena larga y a través de la distribución inherente del tiempo de residencia, mediante el cual las moléculas experimentarán trayectorias de crecimiento más cortas (bajo peso molecular) o más largas (alto peso molecular). Las resinas de autoclave de MWD amplia para revestimiento por extrusión de LDPE se concentran en dos regímenes de densidad de producto, a saber, de 0,915 a 0,919 g/cm³ y de 0,919 a 0,924 g/cm³. Esta invención describe productos de reactor tubular de MWD amplia mejorados diseñados para el régimen de mayor densidad de 0,919 a 0,924 g/cm³. Los sistemas de autoclave y reactor tubular difieren en la distribución del tiempo de residencia, que es más uniforme para reactores tubulares y dispersa para zonas de reactores autoclave.

El tiempo de residencia uniforme conduce a una MWD más estrecha, y una MWD muy amplia solo se puede obtener en reactores tubulares aplicando condiciones de polimerización extremadamente diferenciadas, por ejemplo, como se describe en el documento WO 2013/078018, y/o por aplicación de un agente de ramificación/reticulación, por ejemplo, como se describe en el documento US7820776. El uso de condiciones de proceso extremas y/o costosos agentes de ramificación/reticulación puede conducir a polietileno tubular de baja densidad de alta resistencia en estado fundido, adecuado para aplicaciones de revestimiento por extrusión; sin embargo, con elevados contenidos de extraíbles. Los geles no deseados en el polímero pueden originarse por el uso de agentes de ramificación o reticulación. Debido a la diferencia en la capacidad de enfriamiento, el nivel de conversión varía, típicamente, de menos del 20% (autoclave) a más del 30% (tubular). Esta gran diferencia en el nivel de conversión tiene un impacto importante en los costos de inversión y operación, así como en la producción de polímero y el consumo de energía (para comprimir etileno) por unidad de polímero. La publicación de los Estados Unidos número 2008/0242809 describe un proceso para preparar un copolímero de etileno, donde la polimerización tiene lugar en un reactor tubular, a una temperatura máxima entre 290°C y 350°C. El comonómero es un (met)acrilato difuncional o de funcionalidad superior. Otros polímeros y procesos se describen en los documentos EP 2 681 250 A1, WO2007/110127; WO2014/003837; WO2013/078018; WO2013/078224; WO2013/178241; WO2013/178242; WO2013/149698; WO2013/132011 y WO2013/083285. Existe la necesidad de homopolímeros de etileno preparados a una densidad $\geq 0,919$ g/cm³, con una MWD amplia, un valor G' elevado y con niveles reducidos de extraíbles, en un reactor tubular, a niveles elevados de conversión de etileno. Además, dichos homopolímeros de etileno deberían ser rentables de fabricar, sin requerir costes adicionales asociados con agentes modificadores o de ramificación. Estas necesidades han sido satisfechas por la siguiente invención.

Compendio de la invención

La invención proporciona un proceso, según la reivindicación 1, para producir un homopolímero de etileno formado a partir de un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión en un sistema de reactor tubular, comprendiendo el proceso polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos un radical libre, en una configuración de reacción, que comprende una primera zona 1 de reacción tubular y una última zona i de reacción tubular, donde i es mayor o igual a (\geq) 3, y en condiciones de polimerización a alta presión, y donde la "presión de entrada de la polimerización" es mayor o igual a $[1800 \text{ Bar} + (100 \text{ Bar} \times \# \text{ de zonas de reacción})]$, donde la primera zona 1 de reacción tiene una temperatura máxima de $\geq 320^\circ\text{C}$, y la última zona de i reacción tiene una temperatura máxima de $\leq 290^\circ\text{C}$, donde, dicho homopolímero comprende las siguientes propiedades:

(A) una densidad de 0,9190 a 0,9250 g/cm³;

(B) un nivel de extraíbles con hexano que es menor o igual a, 2,6 % en peso, basado en el peso total del polímero;

(C) un G' (a $G'' = 500$ Pa, 170°C) que cumple con la siguiente ecuación:

$$G' \geq D + E [\log (I_2)], \text{ donde } D = 150 \text{ Pa y } E = -60 \text{ Pa}/[\log (\text{dg}/\text{min})]; \text{ y}$$

(D) un índice de fluidez (I_2) de 1,0 a 20 dg/min.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La Figura 1 es un diagrama de flujos para los Ejemplos de la Invención 1 a 5. La Figura 2 es un diagrama de flujos para los Ejemplos de la Invención 6 a 13 y el Ejemplo Comparativo 13. La Figura 3 es un diagrama de flujos para los Ejemplos Comparativos 6, 10 y 11. La Figura 4 es un diagrama de flujos para los Ejemplos Comparativos 7 y 12. La Figura 5 es un diagrama de flujos para los Ejemplos Comparativos 3 a 5, 8 y 9.

Descripción detallada

- 10 Se han descubierto homopolímeros de etileno que tienen densidades $\geq 0,9190$ g/cm³ con MWD amplia, alto valor G' y niveles reducidos de extraíbles en un reactor tubular a altos niveles de conversión de etileno, y que son económicamente viables de fabricar, no requieren costos adicionales asociados con agentes modificadores o de ramificación. Estos homopolímeros de etileno se describen anteriormente. Un homopolímero puede comprender una combinación de dos o más formas de realización descritas en el presente documento.

- 15 En una forma de realización, el homopolímero a base de etileno tiene un índice de fluidez (I_2) de 1,0 a 18 dg/min, o de 1,5 a 15 dg/min, o de 2 a 12 dg/min. El polímero a base de etileno tiene una densidad $\geq 0,9190$ gramos por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³). En una forma de realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad $\leq 0,9245$, o $\leq 0,9240$, o $\leq 0,9235$, o $\leq 0,9230$ g/cm³. En una forma de realización, el polímero a base de etileno tiene una densidad de 0,9190 a 0,9240 g/cm³, o de 0,9195 a 0,9235, o de 0,9200 a 0,9230 g/cm³.

- 20 En una forma de realización, el homopolímero de etileno tiene un nivel de extraíbles con hexano que es mayor que el menor de uno de los siguientes:

(1) $(A + (B \cdot \text{densidad (g/cm}^3)) + (C \cdot \log (IF \text{ dg/min})))$, basado en el peso total del polímero basado en etileno; donde $A = 250,5\%$ en peso, $B = -270\%$ en peso/(g/cm³), $C = 0,25\%$ en peso/[log (dg/min)], o

(2) 2,0% en peso, basado en el peso total del polímero.

- 25 En una forma de realización, el homopolímero de etileno tiene un contenido de vinilo menor o igual a 0,15 grupos vinilo por 1000 carbonos totales.

También se proporciona una composición que comprende un homopolímero de etileno como se describe en el presente documento. En una forma de realización, la composición comprende además otro polímero a base de etileno que difiere del polímero a base de etileno en una o más propiedades, por ejemplo, densidad, índice de fluidez (I_2), peso molecular promedio en peso ($M_w(\text{conv})$), peso molecular promedio en número ($M_n(\text{conv})$) y/o $M_w(\text{conv})/M_n(\text{conv})$.

- 30 Una composición puede comprender uno o más aditivos, tales como estabilizadores (por ejemplo, antioxidantes), plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes de nucleación, cargas, agentes de deslizamiento, retardadores de la llama, coadyuvantes de procesamiento, inhibidores de humo, agentes de control de la viscosidad y agentes antibloqueadores. La composición polimérica puede comprender, por ejemplo, menos de 10% en peso del peso combinado de uno o más aditivos, basado en el peso de la composición.

También se proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición. En una forma de realización, el artículo es una película o un revestimiento, por ejemplo, un revestimiento por extrusión. En una forma de realización, el artículo es una película. En otra forma de realización, el artículo es un revestimiento. En una forma de realización, el artículo es un revestimiento para un cable o alambre. En una forma de realización, el artículo es una hoja revestida y en una forma de realización adicional la hoja está seleccionada de un metal, un papel u otro sustrato polimérico o combinaciones de los mismos. En una forma de realización adicional, la hoja revestida se usa en una configuración de alambre o cable. En otra forma de realización, la hoja revestida se usa en una aplicación de envasado. En otra forma de realización, la hoja revestida se utiliza en una aplicación de envasado de alimentos y, además, la hoja revestida se utiliza en una aplicación de envasado de alimentos para cocinar. Un polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se describe en el presente documento. Una composición puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se describe en este documento. Un artículo puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se describe en este documento.

- 50 La invención proporciona un proceso para producir el homopolímero de etileno como se describe en este documento, comprendiendo el proceso polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos un radical libre, en una configuración de reacción, que comprende una primera zona 1 de reacción tubular y una última zona i de reacción tubular, donde i es mayor o igual a (\geq) 3, y en condiciones de polimerización a alta presión (≥ 1000 bar (100 MPa)), y donde la "presión de entrada de la polimerización" es mayor o igual a, $[1800 \text{ Bar} + (100 \text{ Bar} \times \# \text{ de zonas de reacción})]$.

En una forma de realización adicional, $x \geq 3$, $o \geq 4$, $o \geq 5$, $o \geq 6$.

La primera zona 1 de reacción tubular tiene una temperatura máxima de $\geq 320^\circ\text{C}$, $o \geq 330^\circ\text{C}$, y la última zona i de reacción tubular tiene una temperatura máxima de $\leq 290^\circ\text{C}$, $o \geq 300^\circ\text{C}$, $o \geq 310^\circ\text{C}$.

5 En una forma de realización, la configuración del reactor comprende al menos cuatro zonas de reacción ($i \geq 4$), y además, estas zonas pueden estar localizadas en un reactor tubular o separadas en dos o más reactores tubulares. Normalmente, cada reactor tubular comprende múltiples zonas de reacción.

10 La polimerización tiene lugar en al menos un reactor tubular. En una forma de realización, la polimerización tiene lugar en un reactor con múltiples o al menos dos zonas de reacción. En una forma de realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor que comprende al menos cuatro zonas de reacción, la zona 1 de reacción y la zona i de reacción ($i \geq 3$) y donde la zona i de reacción está aguas abajo de la zona 1 de reacción. En una forma de realización, i es de 3-5, o de 3-4. En una forma de realización, $i = 3$. En una forma de realización, el número total de zonas de reacción = i . En una forma de realización adicional, i es de 3 a 20, más de 3 a 10 y más de 3 a 6. En una forma de realización adicional, i es de 3 a 20, más de 3 a 10 y más de 3 a 6.

15 Típicamente, un reactor tubular es un tubo encamisado que tiene una o más zonas de reacción que se utiliza como reactor. Las longitudes adecuadas del reactor pueden ser de 100 a 3600 metros (m) o de 1000 a 2800 m.

20 A menudo, se utiliza un sistema de CTA para controlar el peso molecular. Un sistema de CTA comprende uno o más CTA. Los CTA comprenden típicamente al menos uno de los siguientes grupos: alcanos, aldehídos, cetonas, alcohol, éter, ésteres, mercaptano o fosfina, y adicionalmente un alcano, una cetona, un aldehído, un alcohol o éter. Los CTA incluyen isobutano, n-butano, metiletilcetona, acetona, acetato de etilo, propionaldehído, ISOPAR-C, -E y -H (ExxonMobil Chemical Co.) e isopropanol; y adicionalmente propionaldehído, butano e isobutano. El CTA preferiblemente no es propileno u otro alqueno. En una forma de realización, la cantidad de CTA usada es de 0,01 a 10 por ciento en peso basado en el peso de la mezcla de reacción total. En una forma de realización, el valor global de C_s de los sistemas de CTA aplicados es $\leq 0,020$ (por ejemplo, propileno, acetona), $o \leq 0,010$ (es decir, ciclohexano), $o \leq 0,008$ (por ejemplo, isobutano, etanol) $o \leq 0,006$ (por ejemplo, n-butano, acetato de etilo), medido por Mortimer *et al.*, a 130°C y 137,8 MPa (1360 atmósferas).

En una forma de realización, un primer sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z_1 se alimenta a la zona 1 de reacción tubular y un segundo sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z_i se alimenta a la zona i de reacción tubular, y la relación Z_1/Z_i es $\geq 0,7$, $o \geq 0,8$.

30 En una forma de realización, un primer sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z_1 , se alimenta a la zona 1 de reacción tubular y un segundo sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z_i , se alimenta a la zona i de reacción tubular, y la relación Z_1/Z_i es $\leq 1,3$ $o \leq 1,2$.

35 En una forma de realización, un primer sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z_1 , se alimenta a la zona 1 de reacción tubular y un segundo sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z_i se alimenta a la zona i de reacción tubular, y la relación Z_1/Z_i es menor que o igual a $(0,8-0,2 \cdot \log(C_s))$, donde C_s está en el intervalo de 0,0001 a 10, o de 0,0010 a 8,0, o de 0,0050 a 6,0, o de 0,010 a 1,00, o de 0,010 a 0,500.

40 En una forma de realización, la relación Z_1/Z_i (donde $i \geq 3$ e i es la última zona de reacción) es $\leq 1,3$, $o \leq 1,2$, $o \leq 1,1$. En una forma de realización, la relación Z_1/Z_i , donde $i \geq 3$ e i es la última zona de reacción, es $\geq 0,1$, $o \geq 0,2$, o menor o igual que 0,3. En una forma de realización, Z_1/Z_i es $\leq (0,8-0,2 \cdot \log(C_s))$, donde C_s está en el intervalo de 0,0001 a 10. En una forma de realización, Z_1/Z_i es $\leq (0,75-0,2 \cdot \log(C_s))$, donde C_s está en el intervalo de 0,0001 a 10. En una forma de realización, el proceso incluye un bucle de reciclado de alta presión y baja presión para mejorar la eficiencia del etileno, ya que el etileno solo se convierte o consume parcialmente en cada pasada de reactor. Típicamente, el nivel de conversión por pasada de reactor es del 20% al 40%. En una forma de realización, la polimerización puede tener lugar en un reactor tubular como se describe en el documento WO2013/059042, que describe un reactor multizona y ubicaciones alternativas de alimentación de etileno para controlar la relación de etileno a CTA y por lo tanto las propiedades del polímero. El etileno se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones para obtener la relación deseada de etileno a CTA. De manera similar, la adición de puntos de adición de CTA se puede seleccionar cuidadosamente para controlar las propiedades del polímero como se describe en el documento WO2013/078018. El CTA se puede añadir simultáneamente en múltiples ubicaciones para obtener la proporción deseada de CTA a etileno.

50 En una forma de realización, el agente de transferencia de cadena se añade a la primera o segunda o primera y segunda zonas de reacción.

55 En una forma de realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es al menos el 10% en peso del etileno total alimentado a la polimerización. En una forma de realización, el etileno alimentado a la primera zona de reacción es de 10 a 100, o de 20 a 80, o de 25 a 75, o de 30 a 70, o de 40 a 60% en peso del etileno total alimentado a la polimerización.

Un iniciador de radicales libres, tal como se usa aquí, se refiere a un radical libre generado por medios químicos y/o de radiación. Iniciadores de radicales libres ejemplares incluyen peróxidos orgánicos, incluidos peróxidos cíclicos,

peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peroxicarbonatos, peroxidicarbonatos, peroxiésteres y peroxicetales. Iniciadores preferidos son peroxipivalato de t-butilo, peróxido de di-t-butilo, peroxiacetato de t-butilo y peroxi-2-hexanoato de t-butilo, o mezclas de los mismos. En una forma de realización, estos iniciadores de peróxido orgánicos se utilizan en una cantidad de 0,001 a 0,2% en peso, basado en el peso de monómeros polimerizables. En una forma de realización, se añade un iniciador a al menos una zona de reacción, y el iniciador tiene una temperatura de semivida, en un segundo, $> 255^{\circ}\text{C}$ o $> 260^{\circ}\text{C}$. En una forma de realización adicional, tales iniciadores se usan a una temperatura máxima de polimerización de 320°C a 350°C . En una forma de realización, el iniciador comprende al menos un grupo peróxido incorporado en una estructura de anillo, como TRIGONOXTM 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonaan) y TRIGONOXTM 311 (3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano), ambos disponibles de Akzo Nobel, y HMCH-4-AL (3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetroxonano) de United Initiators. Véanse también los documentos WO 02/14379 y WO 01/68723.

En una forma de realización, para el proceso de polimerización descrito en este documento, la temperatura máxima para cada zona de reacción (aparte de la primera y la última zonas 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 forma de realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es $>$ la temperatura máxima en cada zona de reacción subsiguiente o consecutiva. La temperatura máxima en la primera zona de reacción es $\geq 320^{\circ}\text{C}$. En una forma de realización, la temperatura máxima en la primera zona de reacción es al menos 10°C , o 20°C , o 30°C mayor que la temperatura máxima de cada zona de reacción consecutiva. En una forma de realización, la temperatura de la primera zona de reacción es $\geq 320^{\circ}\text{C}$, o $\geq 330^{\circ}\text{C}$, o $\geq 340^{\circ}\text{C}$. En una forma de realización, la temperatura de la última zona de reacción es $\leq 290^{\circ}\text{C}$, o $\leq 280^{\circ}\text{C}$, o $\leq 270^{\circ}\text{C}$. En una forma de realización, la diferencia en la temperatura de polimerización entre la primera y la última zona de reacción es $\geq 30^{\circ}\text{C}$, o $\geq 40^{\circ}\text{C}$, o $\geq 50^{\circ}\text{C}$. En una forma de realización, la diferencia en la temperatura de polimerización entre dos zonas de reacción sucesivas cualesquiera, por ejemplo, la diferencia entre la primera y la segunda zona de reacción, o la segunda y la tercera zona de reacción, etc., a lo largo de la configuración de reacción es $\geq 10^{\circ}\text{C}$, o $\geq 20^{\circ}\text{C}$, o $\geq 30^{\circ}\text{C}$. En una forma de realización, la diferencia en la temperatura de polimerización entre cada zona de reacción sucesiva, por ejemplo, la diferencia entre la primera y la segunda zona de reacción, y la segunda y la tercera zona de reacción, etc., a lo largo de la configuración de reacción es $\geq 10^{\circ}\text{C}$, o $\geq 20^{\circ}\text{C}$, o $\geq 30^{\circ}\text{C}$. En una forma de realización, la relación entre la temperatura de polimerización de la primera zona de reacción (por ejemplo, 320°C) a la última, o $n^{\text{ésima}}$, zona de reacción (por ejemplo, 290°C) es $\geq 1,1$ o $\geq 1,2$ o $\geq 1,3$. En una forma de realización, la temperatura máxima de la última zona de reacción es $<$ la temperatura máxima de cada zona de reacción anterior.

En una forma de realización, la presión de polimerización medida en la primera entrada del reactor es de 100 MPa a 360 MPa (1000 bar a 3600 bar), o de 120 a 350 MPa (1200 bar a 3500 bar), o de 150 a 340 MPa (1500 a 3400 bar), o de 200 a 320 MPa (2000 a 3200 bar).

Un proceso de la invención puede comprender una combinación de dos o más formas de realización como se describe en este documento.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso, y todos los métodos de prueba están vigentes a la fecha de presentación de esta solicitud. El término "composición", como se usa en este documento, incluye una mezcla de materiales, que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición. Los términos "mezcla" o "mezcla de polímeros", como se usan, se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Una mezcla puede ser o no miscible (no se separa en fases a nivel molecular). Una mezcla puede estar separada en fases o no.

El término "polímero" se refiere a un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo tipo o de diferente tipo. Así, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (que se refiere a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, entendiéndose que pueden estar incorporadas trazas de impurezas en la estructura del polímero) y el término "interpolímero" como se define a continuación. Pueden estar incorporadas trazas de impurezas en y/o dentro del polímero. Las trazas de impurezas pueden incluir residuos de iniciador y otros componentes, como por ejemplo aceite lubricante, disolvente, etc., que muestran actividad de transferencia de cadena. El término "interpolímero" se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye copolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

El término "polímero a base de etileno" se refiere a un polímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del polímero, y, opcionalmente, al menos un comonómero. El término "interpolímero basado en etileno" se refiere a un interpolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y al menos un comonómero. El término "copolímero a base de etileno" se refiere a un copolímero que comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, basado en el peso del interpolímero, y un comonómero como único tipo de monómero.

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

de al menos un radical libre.

El término “sistema de reactor”, como se usa en este documento, se refiere a los dispositivos usados para polimerizar y aislar un polímero. Dichos dispositivos incluyen uno o más reactores, una o más corrientes de alimentación, precalentadores de reactores, dispositivos de enfriamiento de monómeros-reactores, compresores secundarios (o hipercompresores), compresores primarios y/o compresor(es) intensificador(es). El término “sistema de reactor tubular”, como se usa en este documento, se refiere a un sistema de reactor que comprende solo uno o más reactores tubulares como reactor o reactores del sistema de reactor, y excluye los reactores de autoclave. Cuando se usa más de un reactor tubular, se usan preferiblemente en una configuración en serie. El término “configuración del reactor”, como se usa en este documento, se refiere a uno o más reactores, y opcionalmente uno o más precalentadores de reactor, usados para polimerizar un polímero. Los reactores pueden estar encamisados.

Los términos “presión de entrada” o “presión de entrada del reactor” o “presión de entrada de la polimerización” o “presión de entrada del sistema de reactor tubular” o términos similares, como se usan en este documento, se refieren al nivel de presión en la entrada de la primera zona de reacción.

El término “zona de reacción”, como se usa en este documento, se refiere a una zona de reactor donde la reacción de polimerización se inicia o reinicia mediante la adición de radicales libres o componentes que se disocian en y/o generan radicales libres. Normalmente, el medio de reacción se calienta y/o enfría mediante un medio de transferencia de calor que fluye a través de una camisa alrededor del reactor. Una zona de reacción comienza típicamente con la adición de etileno de reposición y/o reciclado, y/o radicales libres o componentes que se disocian en y/o generan radicales libres.

El término “primera zona de reacción” como se usa en este documento, se refiere a la primera zona del reactor donde la polimerización se inicia mediante la adición de radicales y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales. La primera zona de reacción termina en el punto donde hay una nueva alimentación de radicales y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales y, opcionalmente, etileno de reposición, reciclado, CTA(s), disolvente(s) y/o comonómero(s). Los términos “zona de reacción posterior” o “zona de reacción secuencial”, como se usa en este documento, se refieren a una zona de reactor que recibe etileno y polímero de una zona de reactor anterior, y donde se añaden radicales o componentes que se disocian en y/o generan radicales en la entrada de la zona del reactor subsiguiente (o secuencial). La zona de reacción subsiguiente termina en el punto en el que hay una nueva alimentación de etileno de reposición y/o reciclado, radicales y/o componentes que se disocian en y/o generan radicales; sin embargo, la enésima zona de reacción termina en la posición de un dispositivo de control de presión del sistema del reactor. El número de zonas de reacción subsiguientes (o secuenciales) es (n-1), donde n es el número total de zonas de reacción.

El término “temperatura máxima” o la frase “temperatura máxima en una zona de reacción” o frases similares, como se usan en este documento, se refiere a la temperatura más alta medida en una zona de reacción. En una zona de reacción de autoclave (normalmente, indicada como una temperatura máxima de la zona) y en una zona de reacción tubular (normalmente indicada como una temperatura máxima).

El compresor intensificador (Intensificador) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el reciclado de baja presión proveniente del LPS (Separador de Baja Presión, Low Pressure Separator), y b) opcionalmente, las fugas del empaquetado del compresor de reciclado, cada uno al nivel de presión requerido en el lado de entrada del compresor primario. Un Intensificador puede consistir en bastidores de compresores únicos o múltiples, y se puede combinar potencialmente con bastidor(es) de compresor(es) primario(s). El compresor primario (Primario) es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) el etileno entrante, y/o b) el reciclado de baja presión proveniente del Intensificador, y/o c) las fugas del empaquetadura del compresor de reciclado, cada uno al nivel de presión necesario para alimentar el lado de entrada del hipercompresor (Hiper). El Primario puede consistir en bastidores de compresores únicos o múltiples, y se puede combinar potencialmente con bastidores de compresores Intensificadores. El Hipercompresor (Hiper), o compresor Secundario, es un dispositivo que comprime lo siguiente: a) componentes a base de etileno que provienen del HPR (Reciclaje de Alta Presión), y/o b) componentes a base de etileno que provienen del Primario; cada uno a un nivel de presión requerido para alimentar el reactor a su presión de entrada. Esta compresión puede tener lugar en una o varias etapas de compresión. El Hiper comprende un compresor alternativo de émbolo y puede consistir en uno o varios bastidores de compresor. Para estos dispositivos, cada compresión se puede combinar con enfriamiento intermedio.

El término “reposición”, cuando se usa en el presente documento, en referencia a un componente de alimentación a base de etileno (es decir, “etileno de reposición o alimentación de etileno de reposición”, “CTA de reposición o alimentación de CTA de reposición”), se refiere al reactivo, proporcionado por una fuente o fuentes externas y no proporcionado internamente por una fuente o fuentes recicladas. Por ejemplo, en una forma de realización, se utiliza etileno de reposición como “etileno de reposición” necesario para compensar el etileno consumido por la polimerización y/o perdido a través, por ejemplo, de la purga de etileno del proceso y etileno residual en el polímero.

El término “reciclado”, cuando se usa en este documento, en referencia a un reactivo (es decir, “etileno reciclado o alimentación de etileno reciclado”, “CTA reciclado o alimentación de CTA reciclado”), se refiere al reactivo sin reaccionar separado del polímero en el separador(es) de alta presión y/o el separador(es) de baja presión, y devueltos/comprimidos al reactor.

Los términos “alimentación”, “flujo de alimentación” o “corriente de alimentación”, como se usan en este documento, se refieren a componentes de reposición y/o reciclados (por ejemplo, etileno, iniciador, CTA y/o disolvente) añadidos a una zona de reacción en una entrada.

Los términos “constante de transferencia de cadena” y “coeficiente de transferencia de cadena (valor Cs)” como se usan en este documento, se refieren a la relación entre la “velocidad de transferencia de cadena” y la “velocidad de propagación de etileno”. Véanse las referencias de Mortimer proporcionadas en la sección Experimental. Los términos “actividad de transferencia de cadena”, “actividad de transferencia” o términos similares, se refieren a la suma de la concentración molar de cada componente de CTA aplicado multiplicado por su constante de transferencia de cadena (Cs). La constante de transferencia de cadena (Cs) es la relación de las velocidades de reacción K_s/K_p , a una presión de referencia 137,8 MPa (1360 atm) y una temperatura de referencia (130°C).

Los términos “que comprende”, “que incluye”, “que tiene” y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si se describe específicamente como si 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 de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. En contraste, 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 no delineado o listado específicamente.

Los términos “modificador de la reología” o “agente modificador de la reología”, como se usan en este documento, se refieren a componentes que pueden cambiar la reología del polímero, por ejemplo, aumentar G' , cuando se incorporan al polímero. El término “agente de ramificación” se refiere a componentes capaces de formar ramificaciones H o T en el polímero, mediante las cuales se modifica la reología del polímero, por ejemplo, el aumento de G' .

Métodos de prueba

Densidad - Las muestras para la medición de la densidad se preparan según la norma ASTM D 1928. Las muestras se prensan a 190°C y 207 MPa (30000 psi) durante 3 minutos, y luego a (21°C) y 207 MPa durante un minuto. Las mediciones se realizan dentro de la hora siguiente al prensado de la muestra utilizando la norma ASTM D792, Método B. **Índice de fluidez** - El índice de fluidez, o I2, se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1238, condición 190°C/2,16 kg, y se expresó en gramos eluidos por 10 minutos.

Método estándar para extraíbles con hexano – Se prensan gránulos de polímero (del proceso de granulación para polimerización, sin más modificaciones; aproximadamente 2,2 gramos por prensa) en una prensa Carver con un grosor de 3,0-4,0 mils (milésimas de pulgada). Los gránulos se prensan a 190°C durante 3 minutos a 178 kN (40000 lbf). Se usan guantes sin residuos (PIP * CleanTeam * CottonLisle Inspection Gloves, Número de pieza: 97-501) para evitar la contaminación de las películas con aceites residuales de las manos del operador. Las películas se cortan en cuadrados de “2,54 cm por 2,54 cm (1 pulgada por 1 pulgada)” y se pesan ($2,5 \pm 0,05$ g). Las películas se extraen durante dos horas, en un recipiente con hexano, que contiene aproximadamente 1000 ml de hexano, a $49,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, en un baño de agua caliente. El hexano utilizado es una mezcla de “hexanos” isoméricos (por ejemplo, Hexanos (Optima), Fisher Chemical, fase móvil de alta pureza para HPLC y/o disolvente de extracción para aplicaciones de GC). Después de dos horas, las películas se retiran, se enjuagan en hexano limpio y se secan en un horno de vacío ($80 \pm 5^\circ\text{C}$) a vacío total (horno de vacío ISOTEMP, modelo 281A, a aproximadamente 102 kPa (30 pulgadas de Hg)) durante 2 horas. A continuación, las películas se colocan en un desecador y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente durante un mínimo de una hora. A continuación, se vuelven a pesar las películas y se calcula la cantidad de masa pérdida debida a la extracción en hexano. Este método se basa en 21 CFR 177,1520 (d)(3)(ii), con una desviación del protocolo de la FDA: utilizando hexanos en lugar de n-hexano.

G' reológico - La muestra se prepara a partir de una placa de moldeo por compresión. Se coloca un trozo de lámina de aluminio en una placa trasera y se coloca una plantilla o molde encima de la placa trasera. Se colocan aproximadamente 12 gramos de resina en el molde y se coloca una segunda pieza de lámina de aluminio sobre la resina y el molde. A continuación, se coloca una segunda placa trasera sobre la lámina de aluminio. El conjunto total se coloca en una prensa de moldeo por compresión, se ejecuta en las siguientes condiciones: 3 min a 150°C y 1 MPa (10 bar), seguido de 1 min a 150°C y 15 MPa (150 bar), seguido de un enfriamiento de inactivación de “1,5 min” hasta temperatura ambiente a 15 MPa (150 bar). Se estampa un disco de 25 mm de la placa moldeada por compresión. El grosor del disco es de aproximadamente 2,0 mm. La medición de la reología para determinar G' se realiza en un ambiente de N_2 , a 170°C y una deformación del 10%. El disco estampado se coloca entre las dos placas paralelas “25 mm” ubicadas en un horno reómetro ARES-1 (Rheometrics SC), que se precalienta durante al menos 30 minutos a 170°C, y el espacio de las placas paralelas “25 mm” se reduce lentamente hasta 1,65 mm. Se deja que la muestra permanezca durante exactamente 5 minutos en estas condiciones. A continuación, se abre el horno, se recorta cuidadosamente el exceso de muestra alrededor del borde de las placas y se cierra el horno. El módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdidas (G'') se miden mediante un cizallamiento oscilatorio de pequeña amplitud de acuerdo con un barrido de frecuencia decreciente de 100 a 0,1 rad/s (cuando se puede obtener un valor de G'' inferior a 500 Pa en 0,1 rad/s), o de 100 a 0,01 rad/s. Para cada barrido de frecuencia, se utiliza 1 punto (espaciado logarítmicamente) por década de frecuencia. Los datos se trazan (G' (eje Y) versus G'' (eje X)) en una escala logarítmica. La escala del eje Y cubre el intervalo de 10 a 1000 Pa, mientras que la escala del eje X cubre el intervalo

de 100 a 1000 Pa. Se usa el software Orchestrator para seleccionar los datos en la región donde G" está entre 200 y 800 Pa (o usando al menos 4 puntos de datos). Los datos se ajustan a un modelo de polinomio logarítmico utilizando la ecuación de ajuste $Y = C1 + C2 \ln(x)$. Utilizando el software Orchestrator, se determina por interpolación G' en G" igual a 500 Pa. Se informa G' en G" = 500 Pa.

5 Experimental

Cálculos para Z1, Z2 y Zi: La "concentración molar de la zona del reactor de un CTA j en una zona del reactor i ([CTA] ji)" se define como la "cantidad molar total de ese CTA inyectada en las zonas del reactor 1 a i" dividida por la "cantidad molar total de etileno inyectado en las zonas 1 a i del reactor". Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación A.

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

En la Ec. A, $j \geq 1$, n_{CTA, j_i} es la "cantidad de moles del j-ésimo CTA inyectado en la i-ésima zona del reactor", y n_{eth_i} es la "cantidad de moles de etileno inyectados en la i-ésima zona del reactor". La "actividad de transferencia de un CTA (sistema) en una zona de reactor i" se define como la "suma de la concentración molar de la zona del reactor de cada CTA en la zona del reactor" multiplicada por su constante de actividad de transferencia de cadena (Cs). La constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) es la relación entre las velocidades de reacción K_s/K_p , a una presión de referencia (137,8 MPa) (1360 atm) y una temperatura de referencia (130°C). Esta relación se muestra a continuación en la Ecuación B, donde n_{comp} es el número total de CTA en la zona del reactor i,

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{ji} \cdot C_{s,j}$$

(Ec. B). Por tanto, la relación Z1/Zi se muestra a continuación en la Ecuación C:

$$\frac{Z_1}{Z_i} = \frac{\sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j1} \cdot C_{s,j}}{\sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{ji} \cdot C_{s,j}} \quad (\text{Ec. C}).$$

Algunas constantes de transferencia de cadena (Cs) se muestran a continuación en la Tabla 1. Los valores de (Cs) fueron derivados por Mortimer.

Tabla 1 (130°C y 137,8 MPa (1360 atm))

	Cs (130°C y 137,8 MPa (1360 atm))	(0,8-0,2*log (Cs))	(0,75-0,2*log (Cs))		Cs (130°C y 137,8 MPa (1360 atm))	(0,8-0,2*log (Cs))	(0,75-0,2*log (Cs))
Metanol	0,0021	1,34	1,29	Propileno	0,0122	1,18	1,13
Propano	0,00302	1,30	1,25	Isopropanol	0,0144	1,17	1,12
Acetato de etilo	0,0045	1,27	1,22	Acetona	0,0168	1,15	1,10
n-Butano	0,005	1,26	1,21	Buteno-1	0,047	1,07	1,02
Isobutano	0,0072	1,23	1,18	MEK	0,06	1,04	0,99
Etanol	0,0075	1,22	1,17	PA	0,33	0,90	0,85
Ciclohexano	0,0095	1,20	1,15	n-Butanotiol	5,8	0,65	0,60

En la Tabla 1, los valores de Cs son los medidos por Mortimer a 130°C y 137,8 MPa (1360 atm) en las referencias 2, 3 y 4 y los valores límite calculados para la relación Z1/Zi. El valor de Cs es para un sistema de CTA que contiene solo el CTA indicado. Ref. n.º 2. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Transferencia de cadena en polimerización de etileno; vol 4, p881-900 (1966). Ref. n.º 3. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Transferencia de cadena en polimerización de etileno. Parte IV. Estudio adicional a 137,8 MPa (1360 atm) atm y 130°C; vol 8, p1513-1523 (1970). Ref. n.º 4. G. Mortimer; Journal of Polymer Science: Parte A-1; Transferencia de cadena en polimerización de etileno. Parte VII. Agentes de transferencia muy reactivos y agotables; vol 10, p163-168 (1972). Véase también P. Ehrlich, G.A. Mortimer, Fundamentos de la polimerización por radicales libres de etileno, Adv. Polymer Sci., Vol. 7, 386-448 (1970).; G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Transferencia de cadena en la polimerización de etileno. Parte V. El efecto de la temperatura; vol 8, p1535-1542 (1970); G. Mortimer, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Transferencia de cadena en la polimerización de etileno. Parte V. El efecto de la presión, vol 8, p1543-1548 (1970).

Cuando solo se usa un CTA en el sistema total del reactor, las ecuaciones B y C se simplifican a las ecuaciones D y E, respectivamente.

$$Z_i = [CTA]_i \cdot C_s \text{ (Ec. D)}, \quad \frac{Z_i}{Z_i} = \frac{[CTA]_i \cdot C_s}{[CTA]_i \cdot C_s} = \frac{[CTA]_i}{[CTA]_i} \text{ (Ec. E)}$$

Para un sistema de CTA múltiple, se puede calcular un valor C_s promedio con la siguiente ecuación:

$$C_s (\text{promedio}) = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{[CTA]_i \cdot C_{s_i}}{\sum_{i=1}^n ([CTA]_i \cdot C_{s_i})} \cdot C_{s_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{[CTA]_i \cdot C_{s_i}}{\sum_{i=1}^n ([CTA]_i \cdot C_{s_i})}} \text{ (Ec. F).}$$

Ejemplo de cálculo Concentración de propileno = 3400 mol-ppm; Valor C_s de propileno = 0,0122; Concentración de PA = 1650 ppm mol; Valor C_s de PA = 0,33; C_s (promedio) = [(3400 mol-ppm * 0,0122 * 0,0122) + (1650 mol-ppm * 0,33 * 0,33)] / (3400 mol-ppm * 0,0122 + 1650 mol-ppm * 0,33) = 0,31.

Simulaciones de polimerización

Un modelo de simulación de polimerización con cinética y esquema de reacción aplicados se describe por *Goto et al.*, véanse las referencias a continuación. Otros programas de trabajo de modelado de reactores y productos están disponibles de Aspen Plus de Aspen Technology, Inc., Burlington, Massachusetts, Estados Unidos; y PREDICI de Dr. Wulkow Computing in Technology GmbH (CiT), Rastede, Alemania. Las respuestas de proceso y producto previstas por estos programas de trabajo de modelado están determinadas por los parámetros del reactor y el esquema de reacción aplicado y los parámetros cinéticos.

El esquema de reacción aplicado y los parámetros cinéticos se describen a continuación. Para cada zona de reacción de autoclave bien agitada se puede utilizar una celda de cálculo. Para cada zona de reacción tubular se utilizan suficientes celdas de cálculo para representar con precisión los perfiles de presión, temperatura y concentración a lo largo de la zona de reacción tubular, de modo que el producto simulado y los resultados del proceso, como se informa en las Tablas 5-8, no cambien con la adición de más celdas. Las simulaciones de polimerización se lograron con el modelo de simulación Goto LDPE como se describe a continuación: S. Goto et al.; *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium* (Simposio de polímeros aplicados), 36, 21-40, 1981 (Título: *Computer model for commercial high pressure polyethylene reactor base don Elementary reaction rates obtained experimetally*) (Modelo informático para reactor comercial de polietileno de alta presión basado en velocidades de reacción elementales obtenidas experimentalmente). Los datos cinéticos utilizados por Goto et al. se derivan de experimentos de polimerización de polietileno por radicales libres a alta presión realizados a diferentes temperaturas, presiones y concentraciones de polímeros, como se describe a continuación: K. Yamamoto, M. Sugimoto; *Rate constant for long chain-chain Branch formation in free-radical polymerization of ethylene* (Constante de velocidad para la formación de ramificaciones de cadena larga en la polimerización por radicales libres de etileno); J. Macromol. Science-Chem., A13 (8), págs. 1067-1080 (1979). Las etapas siguientes de reacción elementales se describen por Goto et al.: i) propagación de etileno, ii) terminación de radicales, iii) formación de retromordida o ramificación de cadena corta (SCB, del inglés Short Chain Ramification), iv) transferencia a polímero o formación de ramificación de cadena larga (LCB, del inglés Long Chain Ramification), v) eliminación beta de radicales secundarios que conducen a la formación de vinilo y vi) eliminación beta de radicales terciarios que conducen a la formación de vinilideno. Véase la Tabla 2 para conocer los datos cinéticos de las reacciones principales, donde k_0 es el factor preexponencial o de frecuencia; E_a es la energía de activación, que refleja la dependencia de la temperatura; e ΔV es el volumen de activación, que refleja la dependencia de la presión. Todas las constantes cinéticas son de Goto et al., excepto los valores de k_0 , E_a y ΔV para Retromordida, que se han optimizado para reflejar mejor el nivel de ramificaciones de metilo (como se puede analizar mediante la técnica de RMN C13) en polietileno de alta presión, en función de las condiciones de presión y temperatura.

Tabla 2: Constantes cinéticas para reacciones principales

Reacción	k_0 (m ³ /h/kmol)	E_a (cal/mol)	ΔV (cm ³ /mol)
Propagación	5,63E+11	10520	-19,7
Terminación	3E+11	3000	13
Retromordida	2,6E+12	12130	-14
Transferencia a polímero	1,75E+12	14080	4,4
Eliminación beta de radicales secundarios	5,82E+11	15760	-22,6
Eliminación beta de radicales terciarios	8,51E+10	14530	-19,7

Los datos cinéticos para los CTA seleccionados se dan en la Tabla 3. Las constantes cinéticas se han calculado con la ayuda de las constantes cinéticas en el valor C_s (ks/kp), según se determina por *Mortimer* y la cinética de propagación de etileno proporcionada por Goto et al. (véase la Tabla 2).

Tabla 3: Constantes cinéticas para CTA seleccionados

CTA	Transferencia en cadena al modificador			Relaciones de reactividad	
	k _{ao} (m ³ /h/kgmol)	E _a (cal/mol)	ΔV (cm ³ /mol)	r ₁ (k ₁₁ / k ₁₂)	r ₂ (k ₂₂ / k ₂₁)
Propileno (CTA)	2,20E+11	13220	-16,7	3,10	0,77
Propionaldehído	1,07E+11	9720	-8,4	0,00	0,00
Acetona	3,25E+11	13320	-18,6	0,00	0,00
Isobutano	3,51E+11	14020	-16,7	0,00	0,00

Predicción de ramificación de cadena corta

Con respecto a las SCB, el mecanismo de Retromordida genera en su mayoría ramas de etilo y butilo, mientras que las ramas de metilo se forman a través de copolimerización cuando se usa propileno como CTA para reducir la densidad del producto. Una rama de metilo tiene menos impacto en la densidad y la capacidad de extracción del producto que una rama de etilo/butilo y, a efectos de cálculo, se ha supuesto que el impacto de una rama de metilo es el 75% del impacto de una rama de etilo/butilo en la densidad del producto, que conduce a: $SCB_{frecuencia} = SCB_{retromordida} + 0,75 \cdot SCB_{por\ propileno}$.

Parámetro para modelar el nivel de extraíbles con hexano:

La capacidad de extracción de moléculas de polímero con disolventes no polares está influenciada por la densidad del polímero (o en otras palabras, por el punto de fusión del polímero o frecuencia SCB) y por el peso molecular. Un nivel de SCB más alto y un peso molecular más bajo promoverán la extracción. En un reactor tubular, el polímero formado en la última zona de reacción, a la temperatura máxima, contribuirá en gran medida y determinará el nivel final de extraíbles, ya que normalmente tiene el nivel más alto de SCB combinado con una longitud de cadena baja, debido a un menor grado de polimerización (DP, la tasa de propagación dividida por la suma de todas las etapas de terminación de la cadena excluyendo LCB) y el grado más alto de LCB. La probabilidad de un mayor crecimiento de las moléculas pequeñas formadas por el mecanismo LCB es mínima por el tamaño de las moléculas y el bajo grado de polimerización restante.

La longitud del segmento de la cadena se calcula con la ayuda de la siguiente fórmula: Longitud del segmento de la cadena (número de carbonos) = $(1000 - 3 \cdot SCB_{frecuencia}) / (1000 / DP + LCB_{frecuencia})$ y refleja las longitudes medias de los segmentos de cadena del polímero formado en las condiciones que conducen a los valores de frecuencia SCB, DP y LCB. Usando la frecuencia SCB máxima y la frecuencia LCB máxima en la última zona de reacción, se puede calcular un valor promedio para la longitud mínima del segmento de cadena de polímero. La longitud mínima del segmento de cadena enumerada en la Tabla 8 muestra el número de átomos de carbono de la estructura principal lineal. Se supuso que la longitud de una SCB promedio era de 3 átomos de carbono, siendo el promedio de una rama de etilo y butilo. Las ramas de metilo derivadas del propileno como CTA se trataron después de la aplicación del factor de corrección 0,75 de una manera similar. El siguiente es un cálculo representativo para la longitud mínima del segmento de cadena basado en los valores del Ejemplo de la invención 2: Mínimo DP = 494,6 unidades de etileno o 989,2 átomos de carbono; Frecuencia máxima de SCB = 36,86 por 1000 átomos de carbono (1000C); Frecuencia máxima de LCB = 10,46 por 1000C; Longitud mínima del segmento de cadena = $(1000 - 3 \cdot 36,86) / (1000 / 989,2 + 10,46) = 77,5$ Átomos de carbono.

Estudio 1 - Ejemplos comparativos de polimerización real

En cada esquema de flujo, Figuras 3-5 (EC3'-12'), 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 principio de cada zona de reacción. Una vez finalizada la reacción, y habiendo aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10) y se separa en el separador de alta presión (HPS, del inglés High Pressure Separator). El HPS separa la mezcla de reacción en una corriente (15) rica en etileno, que contiene cantidades menores de ceras y/o polímero arrastrado, y una corriente (11) rica en polímero que se envía para su posterior separación al LPS. La corriente (15) rica en etileno se enfría y los líquidos y/o sólidos se eliminan en la corriente (17). La corriente (16) es una corriente de purga para eliminar impurezas y/o inertes. El polímero separado en el LPS se procesa adicionalmente en (12). El etileno (13) eliminado en el LPS se alimenta al Intensificador, donde, durante la compresión, los condensables tales como el disolvente, aceite lubricante y otros se recogen y eliminan a través de la corriente (14). La salida del Intensificador se combina con la corriente (1) de etileno de reposición y los compresores primarios la comprimen aún más. En cada zona de reacción se utilizó agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua a través de la camisa del reactor. El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron a través del reciclado de alta presión y el reciclado de baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de los sistemas de compresor intensificador (Intensificador), primario e hiper (secundario).

Descripción del diagrama de flujos utilizado para los Ejemplos Comparativos 3', 4', 5', 8' y 9'

La Figura 5 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización con un reactor tubular, utilizado para producir los Ejemplos Comparativos 3', 4', 5', 8' y 9'. La corriente (1), etileno de reposición, se comprime junto con la salida del Intensificador por el compresor primario A y B, dando como resultado la corriente (2) y (3). La corriente (3) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente (19) de reciclado de alta presión a través de la línea (5) a la parte del hipercompresor que alimenta la parte delantera (9) del reactor. La corriente (2) se combina con la corriente (17) de reciclado de alta presión dando como resultado la corriente (18). La parte del hipercompresor que alimenta la corriente (8) lateral recibe alimentación de etileno a través de la línea (18) y (4). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de las líneas (20) y (21) a la parte lateral del reactor. El CTA se alimenta a través de la línea (6) y la línea (7). Una vez finalizada la reacción, y habiendo aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10) y se separa como se discutió anteriormente.

Descripción del diagrama de flujos utilizado para los Ejemplos Comparativos 6', 10' y 11' - La Figura 3 muestra el esquema de flujo del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular utilizado para producir los Ejemplos Comparativos 6', 10' y 11'. La corriente (1), etileno de reposición, se comprime junto con la salida del Intensificador por dos compresores primarios paralelos A + B, ambos con capacidad similar, dando como resultado el flujo (2) y el flujo (3). Los CTA gaseosos (por ejemplo, propileno o isobutano) se pueden añadir a través de (22) a la alimentación del compresor primario A. Los CTA líquidos se pueden añadir a través de la Corriente (6) y/o la Corriente (7). La corriente (2) se combina con la corriente (18) de reciclado de alta presión y se distribuye sobre el flujo (4) y el flujo (19). La parte del hipercompresor que alimenta la parte frontal (9) del reactor, recibe de la línea (18) alimentación de etileno a través de la línea (19) y la línea (5). La parte del hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de las líneas (20) y (21) a la parte lateral del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno de la línea (3) y etileno adicional de la línea (18). El Hiper presuriza las corrientes de alimentación de etileno a un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). Una vez finalizada la reacción, y habiendo aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10) y se separa como se discutió anteriormente.

Descripción del diagrama de flujos utilizado para los Ejemplos Comparativos 7' y 12'

La Figura 4 muestra el esquema de flujos de la polimerización a alta presión con un reactor tubular, usado para producir los Ejemplos Comparativos 7' y 12'. La corriente (1), etileno de reposición, se comprime junto con la salida del compresor Intensificador por el sistema de compresor primario dando como resultado el flujo (3). La corriente (3) se combina con la corriente (19) de reciclado 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 lateral (8) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4). El etileno suministrado por la línea (8) se distribuye a través de las líneas (20) y (21) a la parte lateral del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (18). El CTA se alimenta a través de la línea (6) y/o (7) o la línea (22). El Hiper presuriza las corrientes de alimentación de etileno hasta un nivel suficiente para alimentar el reactor tubular de alta presión (Reactor). Una vez finalizada la reacción, y habiendo aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10) y se separa como se discutió anteriormente.

Ejemplos Comparativos 3'-12' - Las zonas de reacción en todas las polimerizaciones de los Ejemplos Comparativos se iniciaron con los sistemas de peróxido descritos en la Tabla 4, si no se menciona de manera diferente. La cantidad de sistema de peróxido para cada zona de reacción se ajustó para alcanzar las temperaturas máximas de control.

Tabla 4: Iniciadores

Iniciador	Abreviatura	Utilizado en zona de reacción 1/2 /3
Hexanoato de terc-butil peroxi-2-etilo	TBPO	si / si / no
Peróxido de di-terc-butilo	DTBP	si / si / si

Para las polimerizaciones reales, cada polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción. En cada zona de reacción se utilizó agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua a través de la camisa del reactor. Se alimentaron peróxidos orgánicos (véase la Tabla 4) en cada zona de reacción. En cada zona de reacción se utilizó agua a presión para enfriar y/o calentar el medio de reacción, haciendo circular esta agua a través de la camisa del reactor. Cada zona de reacción tenía una entrada y una salida. Cada corriente de entrada consistía en la corriente de salida de la zona de reacción anterior y/o una corriente de alimentación rica en etileno añadida. Después de alcanzar la primera temperatura máxima en la zona de reacción 1, el medio de reacción se enfrió con agua a presión. A la salida de la primera zona de reacción, el medio de reacción se enfrió adicionalmente inyectando una corriente (n.º 20) de alimentación fría rica en etileno y la reacción se inició de nuevo, alimentando un sistema de peróxido orgánico en la zona de reacción. Este proceso se repitió al final de la segunda zona de reacción, para permitir una polimerización adicional en la tercera zona de reacción. El etileno no convertido y otros componentes gaseosos en la salida del reactor se reciclaron mediante un reciclado de alta presión y un reciclado de baja presión, y se comprimieron y distribuyeron a través de los sistemas de compresor de intensificación, primario

e hiper (secundario). El polímero se extruyó y granuló (aproximadamente 30 gránulos por gramo), usando una extrusora de un solo husillo.

Ejemplos Comparativos 3', 4', 5', 8' y 9' - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, según el esquema de flujos que se muestra en la Figura 5. La presión de entrada fue de 210 MPa (2100 bar) y la caída de presión en todo el sistema del reactor tubular fue de aproximadamente 26 MPa (260 bar). Se alimentaron peróxidos orgánicos (Tabla 4) en cada zona de reacción. Se añadió TRIGONOX™ 301 en las zonas de reacción 1 y 2. Se usó acetona como agente de transferencia de cadena (CTA), y estaba presente en cada entrada de la zona de reacción, originada por los flujos de reciclado de baja y de alta presión (n.º 13 y n.º 15), así como de la corriente n.º 6 y n.º 7 de reposición de CTA inyectada. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente n.º 1. El polímero se extruyó y granuló (aproximadamente 30 gránulos por gramo), usando un sistema de extrusión de un solo husillo, a una temperatura de fusión de aproximadamente 230-250°C. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,76:0,24. La velocidad interna del proceso fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s para las zonas de reacción 1ª, 2ª y 3ª. Se puede encontrar información adicional en las Tablas 5 y 6. **Ej. Comp. 5'** - Se utilizó propileno como CTA.

El propileno se añadió a la succión del Primario A y no a través de las corrientes 5 y 6. **Ej. Comp. 9'** - No se utilizó TRIGONOX™ 301 y el CTA fue propionaldehído. Véanse también las Tablas 5-8.

Ejemplos Comparativos 6', 10' y 11' - La polimerización se llevó a cabo en un reactor tubular con tres zonas de reacción, según el esquema de flujos mostrado en la Figura 3. La presión de entrada fue de 215,5 MPa (2155 bar) y la caída de presión en todo el sistema del reactor tubular fue de aproximadamente 27,5 MPa (275 bar). Se alimentaron peróxidos orgánicos (véase la Tabla 4) en cada zona de reacción. Se usó propileno como agente de transferencia de cadena (CTA) y estuvo presente en cada entrada de la zona de reacción, proviniendo de los flujos de reciclado de baja y de alta presión n.º 13 y n.º 15), así como de la corriente de reposición de CTA inyectada n.º 22. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente n.º 1. El polímero se extruyó y granuló (aproximadamente 30 gránulos por gramo), usando una extrusora de un solo husillo, a una temperatura de fusión de aproximadamente 230-250°C. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,80:0,20. La velocidad interna del proceso fue de aproximadamente 12,5, 9 y 11 m/s para las zonas de reacción 1ª, 2ª y 3ª. **Ej. Comp. 10'** - El propionaldehído fue el CTA y se añadió a través de la corriente n.º 7. **Ej. Comp. 11'** - El isobutano fue el CTA y se añadió a través de la corriente n.º 22.

Ejemplos Comparativos 7' y 12' - La polimerización se llevó a cabo en reactor tubular con tres zonas de reacción. Véase la Figura 4. Esta configuración conduce a las menores relaciones de concentración de CTA en la alimentación a base de etileno frontal frente a las concentraciones de CTA en las corrientes de alimentación secuenciales a base de etileno. En cada zona de reacción, la polimerización se inició con peróxidos orgánicos como se describe en la Tabla 4. La relación en peso de las corrientes de alimentación ricas en etileno a las tres zonas de reacción fue 1,00:0,60:0,40. Se usó propionaldehído (PA) como CTA y estaba presente en cada entrada del reactor, proviniendo de los flujos de reciclado de baja y de alta presión n.º 13 y n.º 15), así como de la corriente n.º 22 de reposición de CTA inyectada. El etileno de reposición se alimenta a través de la corriente n.º 1. Véanse también las Tablas 5 y 6. **Ej. Comp. 12'** - Se añadió propionaldehído (CTA) a través de las corrientes n.º 6 y n.º 7, y se utilizó TRIGONOX™ 301 en las zonas de reacción 1 y 2. Véanse las Tablas 5-8.

Resumen de los resultados de la polimerización real - Los ejemplos comparativos 3'-12' muestran lo siguiente. Los resultados del isobutano como CTA, con actividad de CTA reducida en la entrada del reactor y/o en la primera zona de reacción, frente al uso de propileno como CTA, muestran la importancia de reducir la actividad del CTA en la entrada de el reactor y/o en la primera zona de reacción respecto a la actividad de CTA en las zonas de reacción subsiguientes. Reemplazar el isobutano por propileno dio como resultado densidades más bajas, niveles de extracción más altos y un uso menos efectivo del modificador de reología, como se muestra por una tasa de consumo más alta del modificador de reología. El uso de PA (propionaldehído), como CTA, y el aumento de su concentración y actividad a las zonas de reacción subsiguientes, condujo a un uso eficaz (valor G' alto y/o, en general, bajo consumo del modificador) del modificador de reología, y un producto con un valor G' elevado. Los ejemplos comparativos se realizaron a niveles de densidad, índice de fluidez, G' y extraíbles con hexano variables. Estos ejemplos comparativos se utilizaron para obtener correlaciones para G', densidad y extraíbles con hexano. Los ejemplos comparativos, preparados a densidades de polímero y G' elevadas entre 0,9190 y 0,9240 g/cm³, muestran niveles de extracción con hexano más bajos que los ejemplos similares a densidades por debajo de 0,9190 g/cm³. Los ejemplos de la invención tienen niveles de extraíbles con hexano incluso más bajos.

Obtención de la correlación para predecir G', densidad y extraíbles con hexano

Se obtienen modelos empíricos, válidos para polímeros del tipo definido aquí, basados en resultados clave de las simulaciones del proceso y basados en propiedades de polímero medidas. Los modelos se obtienen con regresión lineal utilizando el software comercial JMP®PRO versión 11.1.1. La densidad se modela con la siguiente ecuación: Densidad [g/cm³] = 0,9541 - (0,001152 * SCB_{frecuencia} [1/1000C]) - (0,000502 * LCB_{frecuencia} [1/1000C]) + (0,002547 * log IF [dg/min]) Ec. G. La densidad calculada por la Ecuación G es representativa de la densidad real medida en la muestra de polímero respectiva. Basándose en las muestras de EC3'-EC12', este modelo tiene un coeficiente de correlación R² de 0,979. La densidad prevista se da en la Tabla 7 para todas las muestras, incluidas aquellas muestras en las que

la densidad medida está disponible. El G' (a $G'' = 500\text{Pa}$, 170°C) se modela con la siguiente ecuación: G' (a $G'' = 500\text{Pa}$, 170°C) $[\text{Pa}] = 10^{(2,0113 - (0,2616 * \log IF [\text{dg/min}]) + (0,07186 * \text{LCB}_{\text{frecuencia}} [1/1000\text{C}]) - (0,1995 * Z1/Zi) - (0,0176 * \log Cs))}$ Ec. H. El valor de G' calculado por la Ecuación H es representativo del valor G' medido real en la muestra de polímero respectiva. Basándose en las muestras de EC3'-EC12', este modelo (en la forma $\log G'$) tiene un coeficiente de correlación R^2 de 0,986. El G' previsto (en $G'' = 500\text{Pa}$, 170°C) se da en la Tabla 7 para todas las muestras, incluidas aquellas muestras en las que G' medido está disponible.

El hexano extraíble se modela con la siguiente ecuación: hexano extraíble [% en peso] = $-1,65 + (0,1989 * \text{SCB}_{\text{frecuencia}} \text{ máximo en la última zona de Reacción } [1/1000\text{C}]) - (0,0486 * \text{Longitud mínima del segmento de cadena en la última zona de Reacción})$ (Ec. I). El nivel de hexano extraíble calculado por la Ecuación I es representativo del nivel de hexano medido real en la muestra de polímero respectiva. Basándose en las muestras de EC3'-EC12', este modelo tiene un coeficiente de correlación R^2 de 0,862. El nivel de extraíbles con hexano previsto: véase la Tabla 8 para ver todas las muestras, incluidas aquellas muestras en las que se dispone de extraíble con hexano medido. El modelo está basado en resultados de simulación en la última zona de proceso. El hexano aparente extraíble para cada zona i del reactor se proporciona aplicando la misma ecuación con las mismas entradas, pero ahora seleccionado en esa misma zona del reactor i . El nivel de extraíbles con hexano aparente (zona k) = $-1,65 + (0,1989 * \text{Nivel máximo de SCB en la zona Reacción } k) - (0,0486 * \text{Longitud mínima del segmento de cadena en la zona de Reacción } k)$ (Ec. J).

Estudio 2: Ejemplos Comparativos Simulados y Ejemplos de la Invención Simulados - Descripción del diagrama de flujos utilizado para los Ejemplos Comparativos 1 y 2 - Los diagramas de flujos para los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se describen en la solicitud de patente. EP2681250-B1.

Descripción del diagrama de flujos utilizado para los Ejemplos de la Invención 1 a 5—La Figura 1 muestra el esquema de flujos del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular, utilizado para producir los Ejemplos de la Invención 1 a 5. La corriente (1), reposición de etileno, se comprime junto con la salida del Intensificador por el compresor primario dando lugar a los flujos (2) y (3). Las corrientes (2) y (3) se combinan con la corriente (18) de reciclado de alta presión y se alimentan a través de la línea (19) y (5) a la parte del hipercompresor que alimenta la parte frontal (9) del Reactor. La parte del hipercompresor que alimenta la corriente lateral (8) 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) a la parte lateral del reactor. La línea (4) recibe alimentación de etileno desde la línea (18). El Hiper 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 Corriente (7) representan la alimentación de CTA. Una vez finalizada la reacción, y habiendo aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10) y se separa como se discutió anteriormente.

Descripción del diagrama de flujos utilizado los Ejemplos de la Invención 6 a 13 y el Ejemplo Comparativo 13—La Figura 2 muestra el esquema de flujos del proceso de polimerización a alta presión con un reactor tubular, utilizado para producir los Ejemplos de la Invención 6 a 13 y el Ejemplo Comparativo 13. La corriente (1), reposición de etileno, se comprime junto con la salida del Intensificador por el sistema de compresor primario dando como resultado el flujo (2). La corriente (2) se alimenta junto con etileno adicional desde la corriente (18) de reciclado de alta presión a través de la línea (5) y la línea (19) a las partes del hipercompresor que alimentan respectivamente la corriente lateral (20) y la corriente (9) del Reactor. La parte del hipercompresor que alimenta la corriente lateral (21) recibe alimentación de etileno a través de la línea (4) de la corriente (18) de reciclado de alta presión. El sistema CTA de reposición se puede alimentar a través de la línea (7a) y la línea (7b). La distribución del CTA de reposición sobre la línea (7a) y (7b) influye en la concentración de CTA en las zonas del reactor. Una vez finalizada la reacción, y habiendo aplicado múltiples etapas de enfriamiento, la mezcla de reacción se despresuriza y/o se enfría en (10) y se separa como se discutió anteriormente.

Condiciones generales de polimerización utilizadas en Ejemplos Comparativos simulados 1, 2 y 13 y Ejemplos de la Invención simulados 1-13 - En todas las polimerizaciones comparativas y de la invención se ha ajustado la concentración de CTA para conseguir un producto con un Índice de fluidez (I_2) descrito en la Tabla 5. Es posible una variación en el Índice de fluidez del producto reduciendo o aumentando la concentración de CTA.

Configuraciones de reactor y alimentación usadas en las Polimerizaciones de Ejemplos Comparativos y de la Invención simulados - La Tabla 5 muestra la configuración del reactor (es decir, dimensiones, disposición, distribución de alimentación de etileno aplicado) usado para las polimerizaciones de la invención y comparativas simuladas. Las distribuciones de alimentación muestran el porcentaje de la corriente de alimentación de etileno total alimentada a cada zona de reacción. La notación "50/50/0/0" significa que el 50% de la alimentación de etileno total se alimenta a la primera zona de reacción y el 50% de la alimentación de etileno total se alimenta a la segunda zona de reacción, mientras que no se alimentan corrientes de alimentación a la tercera y cuarta zonas de reacción. El etileno recibido en la segunda, tercera y cuarta zona de reacción es arrastrado de las zonas de reacción anteriores. Asimismo, la notación "50/38/12" significa que el 50% de la alimentación de etileno total se alimenta a la primera zona de reacción, el 38% de la alimentación de etileno total se alimenta a la segunda zona de reacción y el 12% de la alimentación de etileno total se alimenta a la tercera zona de reacción. La Tabla 5 adicional proporciona información sobre el nivel de presión y las temperaturas de inicio de todas las zonas de reacción, la temperatura de alimentación de etileno cuando se aplica una corriente de alimentación de etileno lateral y las temperaturas máximas o mínimas en cada zona de reacción (Rx). La temperatura de alimentación de etileno se puede bajar y/o controlar opcionalmente con un enfriador. La temperatura del medio de enfriamiento está típicamente en el intervalo de 0 a 220°C , mientras que la temperatura para los servicios de precalentamiento está típicamente en el intervalo de 100 a 250°C . El enfriamiento/calentamiento

se aplica a través de camisas alrededor de los tubos de alta presión mediante flujo en cocrorriente o en contracorriente. En las simulaciones el enfriamiento/precalentamiento se aplicó a contracorriente y con una sección de enfriamiento por zona de reacción.

Ejemplos Comparativos 1 y 2 - Las simulaciones de polimerización para los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se basan en el Ejemplo Comparativo A y el Ejemplo de la Invención 2 de la solicitud de patente EP2681250-B1. Como CTA se utilizó propionaldehído. La presión de entrada al reactor fue de 280 MPa (2800 bar). El Ejemplo Comparativo A se prepara en un reactor tubular con 4 zonas de reacción, y todos los reactivos, excepto los iniciadores, se alimentan en la parte frontal, lo que da como resultado una distribución de CTA uniforme, dando como resultado un producto con alta densidad y bajo nivel de extraíbles con hexano y bajo valor G'. El Ejemplo de la Invención 2 se prepara con una relación Z1/Zi de 0, lo que da un valor G' mucho más alto. La relación Z1/Zi de 0 se logra dividiendo la primera reacción del Ejemplo Comparativo A en dos. La primera parte recibe solo etileno de reposición que no contiene CTA. La segunda parte recibe el etileno del reciclado de alta y baja presión que también contiene CTA reciclado y el flujo de reposición de CTA. Esto da como resultado una configuración de 5 zonas de reacción que es capaz de producir polímero con densidades altas, valores G' altos y valores de extraíbles bajos (véanse las Tablas 7 y 8). El **Ejemplo de la Invención 1** se prepara en las condiciones de proceso descritas en las Tablas 5 y 6 y de acuerdo con la Figura 1. Se utiliza propionaldehído como CTA. El sistema iniciador fue: Zona de reacción 1 (TBPIV/TBPO/DTBP/TRIGONOX™ 301), Zona de reacción 2 (TBPO/DTBP) y Zona de reacción 3 (DTBP). Véanse las Tablas 7 y 8. Los **Ejemplos de la Invención 2 a 5** se preparan en las condiciones descritas en las Tablas 5 y 6 y de acuerdo con la Figura 1. Se usa propionaldehído como CTA. El sistema iniciador fue: Zona de reacción 1 (TBPO/DTBP/TRIGONOX™ 301), Zona de reacción 2 (TBPO/DTBP/TRIGONOX™ 301), Zona de reacción 3 (DTBP) y Zona de reacción 4 (DTBP). Las diferencias principales son el IF y la temperatura de la corriente lateral de etileno, lo que da como resultado diferentes propiedades del producto previstas (ver Tablas 7 y 8). Los **Ejemplos de la Invención 6 a 10, 12 y 13 y el Ejemplo Comparativo 13** se preparan en las condiciones descritas en las Tablas 5 y 6 y de acuerdo con la Figura 2. Se usa propionaldehído como CTA. El sistema iniciador fue: Zona de reacción 1 (TBPO/DTBP), Zona de reacción 2 (TBPO/DTBP), Zona de reacción 3 (TBPO/DTBP), Zona de reacción 4 (DTBP), Zona de reacción 5 (DTBP). Las principales diferencias son el IF y la temperatura de la corriente lateral de etileno, lo que da como resultado diferentes propiedades del producto previstas, véanse las Tablas 7 y 8. El **Ejemplo de la Invención 11** se prepara en las condiciones descritas en las Tablas 5 y 6 y de acuerdo con la Figura 2. Se usa propionaldehído como CTA. El sistema iniciador fue: Zona de reacción 1 (TBPO/DTBP/TRIGONOX™ 301), Zona de reacción 2 (TBPO/DTBP/TRIGONOX™ 301), Zona de reacción 3 (TBPO/DTBP), Zona de reacción 4 (DTBP), Zona de reacción 5 (DTBP). Aplicando temperaturas máximas más altas, se puede lograr un valor G' más alto en comparación con los Ejemplos de la Invención 9 y 10. Las propiedades del producto previstas se dan en las Tablas 7 y 8.

Resumen de polimerización simulada del estudio 2 – El Ejemplo Comparativo 1 presenta una alta densidad y bajo nivel de extraíbles con hexano, pero también un valor G' muy bajo. El Ejemplo Comparativo 2 tiene un buen valor G' y un buen nivel de extraíbles con hexano, pero una densidad demasiado alta. El nivel de extraíbles con hexano bajo se logra aplicando temperaturas máximas bajas en la última zona o zonas de reacción. Las densidades deseadas se logran aplicando la combinación correcta de sistema CTA, temperaturas máximas y presión del reactor. Los Ejemplos Comparativos 3 a 12 son polimerizaciones reales y se utilizan para derivar las correlaciones de densidad, G' y extraíbles con hexano como se describe anteriormente. El Ejemplo Comparativo 13 tiene un valor G' alto a la densidad relevante, pero un nivel de extraíbles con hexano demasiado alto, debido a las altas temperaturas máximas. La Tabla 9 enumera los productos tubulares juntos y algunos productos de extrusión en autoclave. Las resinas de autoclave tienen bajos niveles de extraíbles con hexano debido a las temperaturas máximas de polimerización más bajas. Estas resinas son muy adecuadas para aplicaciones de cocinado y de contacto con alimentos que requieren un requisito de nivel de extraíbles con hexano <2,6% en peso y una alta resistencia en estado fundido. En los reactores de autoclave, típicamente, la tasa de conversión de etileno es <20%, que es significativamente más baja que en un reactor tubular (típicamente > 25%). Los productos tubulares comerciales con alto valor G', y producidos a densidades más bajas, muestran niveles de extracción que oscilan entre el 3,4 y el 4,1% en peso. Los productos tubulares convencionales se pueden preparar a densidades más altas y niveles de extracción de hexano bajos, pero con valores G' bajos. Sorprendentemente, se ha encontrado en los Ejemplos de la Invención 1 a 13, que los productos tubulares con bajos niveles de extraíbles con hexano y altos valores de G' se pueden preparar en el intervalo de densidad de 0,9190 a 0,9250 g/cm³, sin agentes de ramificación modificadores de la reología.

ES 2 869 983 T3

Tabla 5: Configuraciones de reactores, modos de alimentación, procesos y condiciones de CTA para Polímeros Comparativos y de la Invención (Nota: C3 = es propileno)

	Distribución de alimentación de etileno%	n.º de zonas Rx	Presión de entrada MPa (Bar)	Caída de presión (ΔP)	IF dg/min	CTA	Cs a 137,8 MPa (1360 atmósfera) y 130°C	Distr. CTA Z1/Zi
EC3 a 17: d.i. tubo (40/60/60 mm), longitud de la zona Rx (distribución): 1410 m (400/470/540 m); Producción aprox. 55000 kg/h								
EC3'	50/38/12	3	210 (2100)	261	3,5	Acetona	0,0168	0,86
EC4'	50/38/12	3	210 (2100)	260	5	Acetona	0,0168	0,86
EC5'	50/38/12	3	210 (2100)	254	5,2	C3 =	0,0122	0,86
EC6'	50/40/10	3	215,5 (2155)	275	4,28	C3 =	0,0122	1,14
EC7'	50/30/20	3	214 (2140)	264	4,14	PA	0,33	0,71
EC8'	50/38/12	3	210 (2100)	273	2	Acetona	0,0168	0,86
EC9'	50/34/16	3	210 (2100)	260	7,4	PA	0,33	0,92
EC10'	50/34/16	3	210 (2100)	260	7,1	PA	0,33	1,2
EC11'	50/40/10	3	222 (2220)	284	4	isobutano	0,0072	1,14
EC12'	50/38/12	3	207,8 (2078)	295	0,75	PA	0,33	0,89
EC1: d.i. tubo 76 mm, longitud de zona Rx (distribución): 2000 m (640/560/560/240 m) y Producción 117000 kg/h								
EC1	100/0/0/0	4	280 (2800)	356	5	PA	0,33	1
EC2: d.i. tubo 76 mm, longitud de zona Rx (distribución): 2000 m (160/480/560/560/240 m) y Produc. 117000 kg/h								
EC2	20/80/0/0/0	5	280 (2800)	324	2,7	PA	0,0122	0
EI1: d.i. tubo (40/56/56 mm), longitud de la zona Rx (distribución): 1310 m (300/600/410 m); Hasta 60000 kg/h								
EI1	50/50/0	3	220 (2200)	450	4,0	PA	0,33	0,7143
EI2 a 5: d.i. tubo (40/56/56/56mm), longitud de la zona Rx (distrib.): 1500 m (300/500/400/300 m); Hasta 60000 kg/h								
EI2	50/50/0/0	4	240 (2400)	520	1,5	PA	0,33	0,7692
EI3	50/50/0/0	4	240 (2400)	500	1,5	PA	0,33	0,7692
EI4	50/50/0/0	4	240 (2400)	450	10,1	PA	0,33	0,7143
EI5	50/50/0/0	4	240 (2400)	440	10,3	PA	0,33	0,7143
EI6 a I3 y EC sim: d.i. de tubo (30/40/58/58/58 mm), longitud de la zona Rx (distribución): 1800 m (200/300/500/400/400 m); Hasta 60000 kg/h								
EI6	25/25/50/0/0	5	240 (2400)	570	1,5	PA	0,33	0,7692
EI7	25/25/50/0/0	5	220 (2200)	560	1,5	PA	0,33	0,7692
EI8	25/25/50/0/0	5	240 (2400)	590	1,5	PA	0,33	0,7692
EI9	25/25/50/0/0	5	240 (2400)	540	4,0	PA	0,33	0,7042
EI10	25/25/50/0/0	5	240 (2400)	530	4,0	PA	0,33	0,7042
EI11	25/25/50/0/0	5	240 (2400)	560	4,0	PA	0,33	0,7042
EI12	25/25/50/0/0	5	240 (2400)	500	9,9	PA	0,33	0,7042
EI13	25/25/50/0/0	5	240 (2400)	500	10,0	PA	0,33	0,7042
EC13	25/25/50/0/0	5	240 (2400)	550	4,0	PA	0,33	0,7042

Tabla 6: Temperaturas del reactor, conversiones y conversiones simuladas y niveles de ramificación de polímeros

	Temperaturas máximas °C	Temperaturas de (re) iniciación °C	Temperatura de corriente lateral(s)°C	Conv. de etileno medido %	Conv. de etileno simulado %	LCB Simul. #/1000C	SCB Simul. #/1000C	Vinilo Simul. #/1000C
EC3'	330/321/310	140/154/233	61	31,8	32,3	5,33	28,7	0,131
EC4'	337/330/310	140/157/244	62	32,4	33,2	5,72	29,3	0,136
EC5'	330/319/306	140/151/231	62	31,8	32,2	5,23	31,4	0,376
EC6'	293/293/294	146/148/220	68	28,2	28,0	3,67	29,5	0,497
EC7'	292/294/294	145/159/197	56	28,4	28,4	3,74	25,5	0,108
EC8'	331/326/311	140/154/238	62	33,4	32,4	5,47	28,9	0,134
EC9'	325/319/296	140/149/209	62	30,4	32,2	4,97	27,6	0,123
EC10'	324/318/294	140/147/209	62	32,1	32,1	4,90	27,6	0,122
EC11'	293/293/293	145/152/196	60	27,7	27,5	3,74	26,5	0,116
EC12'	331/326/300	140/160/248	58	29,2	30	5,03	28,5	0,131
EC1	307/307/301/301	157/247/252/260	ninguno	29,9	30,5	3,25	24,1	0,121
EC2	307/278/300/300/300	157/196/243/247/256	157	28,3	28,2	2,83	23,3	0,116
EI1	340/320/299	130/146/249	20		32,82	4,916	27,28	0,126
EI2	335/330/305/288	140/148/275/268	20		35,21	5,137	27,14	0,131
EI3	335/330/306/292	140/177/266/267	80		34,91	5,206	27,75	0,136
EI4	335/330/300/281	140/144/263/255	20		36,71	5,213	27,12	0,130
EI5	335/333/300/281	140/173/256/254	80		36,15	5,217	27,61	0,134
EI6	315/315/310/293/284	140/174/174/255/259	80		34,75	5,074	27,09	0,126
EI7	315/315/310/288/277	140/171/171/251/252	80		34,16	5,35	27,91	0,125
EI8	315/315/310/295/277	140/146/152/264/263	20		35,31	5,091	26,49	0,121
EI9	315/315/310/290/272	140/144/149/258/254	20		35,99	5,062	26,36	0,120
EI10	315/315/310/292/277	150/153/158/261/257	40		35,18	5,009	26,61	0,122
EI11	335/330/320/292/275	140/151/155/263/257	20		37,48	5,769	27,55	0,129
EI12	315/315/310/293/274	150/151/155/257/253	40		35,95	5,089	26,65	0,122
EI13	315/315/310/290/270	140/142/147/253/249	20		36,83	5,13	26,38	0,120
EC13	315/315/310/296/286	140/144/150/259/259	20		37,33	5,464	26,9	0,123

Tabla 7: Densidad medida y prevista y G' para polímeros

	Densidad medida g/cm ³	Densidad prevista Ec. G g/cm ³	G' med. Pa	G' previsto Ecuación H Pa	G' límite Ecuación en la reivindicación 1 Pa
EC3'	0,9196	0,9198	126	129	123
EC4'	0,9188	0,9193	132	126	115
EC5'	0,9177	0,9171	113	115	114
EC6'	0,9195	0,9199	79	82,4	118
EC7'	0,9246	0,9245	99	96,7	119
EC8'	0,9193	0,9189	153	153	135
EC9'	0,9220	0,9221	89	92,5	107
EC10'	0,9221	0,9221	83	81,3	107
EC11'	0,9235	0,9233	89	85,7	120
EC12'	0,9183	0,9185	172	172	156

ES 2 869 983 T3

	Densidad medida g/cm ³	Densidad prevista Ec. G g/cm ³	G' med. Pa	G' previsto Ecuación H Pa	G' límite Ecuación en la reivindicación 1 Pa
EC1		0,9265		74,3	115
EC2		0,9270		137	128
EI1		0,9217		118,3	113,9
EI2		0,9207		154,7	139,4
EI3		0,9200		156,4	139,4
EI4		0,9228		97,5	89,7
EI5		0,9223		97,1	89,2
EI6		0,9208		153,1	139,4
EI7		0,9197		160,2	139,4
EI8		0,9215		153,5	139,4
EI9		0,9227		121,8	113,9
EI10		0,9225		120,6	113,8
EI11		0,9210		136,8	113,8
EI12		0,9234		96,4	90,2
EI13		0,9237		96,9	90,0
EC13		0,9219		130,2	113,9

Tabla 8*

	Frecuencia Max. SCB en zona RX (i-2)/(i-1)/(i) n.º 1000 C	Nivel Min. de CSL en zona RX (i-2)/(i-1)/(i) n.º 1000 C	Extr. con hexano Medido % en peso	Aparente en (i-2) zona Rx- Ec. J % en peso	Aparente en (i-1) zona Rx- Ec. J % en peso	Predicho a partir de ésima zona Rx Ec. I % en peso	Extr. con hexano Ecuación 1 % en peso
EC3'	34,2/37,7/38,9	129,1/78,9/62,2	3	<0,5	2,01	3,06	2
EC4'	36,2/39,3/39,3	117,6/70,1/60,0	3,8	<0,5	2,76	3,25	2
EC5'	38,1/41,0/42,1	125,2/78,0/62,8	3,5	<0,5	2,71	3,67	2
EC6'	34,2/36,5/39,3	199,7/120,6/83,9	2,1	<0,5	<0,5	2,09	2
EC7'	28,9/32,3/34,9	224,6/121,3/84,7	1,3	<0,5	<0,5	1,17	1,17
EC8'	35,2/38,5/39	129,2/75,1/62,1	3	<0,5	2,36	3,09	2
EC9'	34,2/37,4/36,7	136,9/78,4/69,3	1,9	<0,5	1,98	2,28	1,80
EC10'	34,2/37,2/36,5	136,6/79,4/70,6	1,8	<0,5	1,89	2,18	1,80
EC11'	30,4/32,4/36,3	197,1/129,2/83,1	1,4	<0,5	<0,5	1,53	1,44
EC12'	35,3/38,5/36,5	128,3/76,0/75,3	2,5	<0,5	2,31	1,95	2
EC1	28,7/30,4/33,1	160,8/117,6/85,8		<0,5	<0,5	0,76	0,68
EC2	26,6/28,7/31	209/144,7/105,8		<0,5	<0,5	<0,5	0,53
EI1	35,5/36,0/36,8	116,2/85,0/66,9		<0,5	1,39	2,42	1,781
EI2	35,9/35,5/35,7	85,0/74,9/67,6		1,35	1,78	2,18	1,954
EI3	35,2/35,3/36,1	94,0/77,4/66,9		0,78	1,61	2,27	2,000
EI4	36,0/35,1/35,1	83,0/74,3/67,5		1,47	1,72	2,05	1,595
EI5	35,8/34,9/34,8	87,7/76,4/69,4		1,21	1,58	1,88	1,745
EI6	33,7/34,3/35,5	100,1/81,9/69,4		<0,5	1,20	2,04	1,930
EI7	35,3/35,1/35,9	91,1/78,4/67,8		0,94	1,52	2,20	2,000
EI8	34,6/35,3/35,0	88,5/74,3/70,5		0,93	1,76	1,88	1,745

	Frecuencia Max. SCB en zona RX (i-2)/(i-1)/(i) n.º 1000 C	Nivel Min. de CSL en zona RX (i-2)/(i- 1)/(i) n.º 1000 C	Extr. con hexano Medido % en peso	Aparente en (i-2) zona Rx- Ec. J % en peso	Aparente en (i-1) zona Rx- Ec. J % en peso	Predicho a partir de jésima zona Rx Ec. I % en peso	Extr. con hexano Ecuación 1 % en peso
EI9	34,6/34,6/34,3	87,4/76,3/71,8		0,98	1,52	1,69	1,515
EI10	34,2/34,4/34,6	92,2/79,4/72,1		0,67	1,34	1,73	1,585
EI11	36,5/35,5/35,4	75,0/70,1/65,8		1,97	2,01	2,20	1,980
EI12	34,3/34,7/34,4	90,3/76,3/71,6		0,78	1,55	1,70	1,435
EI13	34,7/34,8/34,1	85,8/74,1/71,6		1,08	1,66	1,64	1,356
EC13	34,6/35,6/36,8	87,4/71,6/61,0		0,99	1,95	2,70	1,738
* Niveles de ramificación de cadena corta máximos simulados y longitudes mínimas de segmento de cadena en las últimas tres zonas de reacción y niveles extraíbles con hexano medidos/aparentes/previstos para Polimerizaciones comparativas y de la Invención.							

Tabla 9: Resinas comerciales comparativas

		IF dg/min	Densidad g/cm ³	G' (G' = 500 Pa; 170°C) Pa	Extr. con hexano % en peso	Densidad g/cm ³ *	G' (G' = 500 Pa; 170°C) Pa*	Extr. con hexano % en peso*
Borealis CT7200	Tubo	4,7	0,9189	128	4,1	0,9190-0,9240	110	2,0
Dow Agility EC7000	Tubo	3,9	0,9188	140	3,4	0,9190-0,9240	115	2,0
Dow PG7004	C.A.	4,1	0,9215	146	1,4	0,9190-0,9240	113	1,9
Dow LD410E	Tubo	2,0	0,9242	89*	1,1 a 1,3	0,9190-0,9240	132	1,0
Dow LD450E	Tubo	2,0	0,9231	113*	1,0 a 1,4	0,9190-0,9240	132	1,3
Dow 50041	C.A.	4,1	0,9234	129	1,4	0,9190-0,9240	113	1,3
* Límites de reivindicación, ** Los datos de 170°C se interpolan a partir de datos de 150°C y 190°C.								

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un homopolímero de etileno formado a partir de un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión en un sistema de reactor tubular, comprendiendo el proceso polimerizar una mezcla de reacción que comprende etileno y al menos un radical libre, en una configuración de reacción, que comprende una primera zona 1 de reacción tubular y una última zona i de reacción tubular, donde i es mayor o igual a (\geq) 3, y en condiciones de polimerización a alta presión, y donde la "presión de entrada de la polimerización" es mayor o igual a, [1800 Bar + (100 Bar x n.º de zonas de reacción)], donde la primera zona 1 de reacción tiene una temperatura máxima de $\geq 320^\circ\text{C}$, y la última zona i de reacción tiene una temperatura máxima de $\leq 290^\circ\text{C}$, donde dicho homopolímero comprende las siguientes propiedades:
- 5 (A) una densidad de 0,9190 a 0,9250 g/cm³;
- (B) un nivel de extraíbles con hexano que es menor o igual a 2,6% en peso, basado en el peso total del polímero;
- (C) un G' (a G'' = 500 Pa, 170°C) que cumple con la siguiente ecuación:
- $$G' \geq D + E [\log (I2)], \text{ donde } D = 150 \text{ Pa y } E = -60 \text{ Pa}/[\log (\text{dg/min})]; \text{ y}$$
- 10 (D) un índice de fluidez (I2) de 1,0 a 20 dg/min.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, donde dicho homopolímero comprende un nivel de extraíbles con hexano que es mayor que el menor de uno de los siguientes:
- (1) (A + (B*densidad (g/cm³)) + (C*log (IF dg/min))), basado en el peso total del polímero basado en etileno; donde A = 250,5% en peso, B = -270% en peso/(g/cm³), C = 0,25% en peso/[log (dg/min)], o
- (2) 2,0% en peso, basado en el peso total del polímero.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, donde el polímero tiene un contenido de vinilo menor o igual a 0,15 grupos vinilo por 1000 carbonos totales.
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde i es ≥ 4 .
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde, un primer sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z1, se alimenta a la zona de reacción 1 tubular, y un segundo sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Zi, se alimenta a la zona de reacción i tubular, y la relación Z1/Zi es mayor o igual a 0,7, donde
- 25
$$Z_1 = \sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j_1} \cdot Cs_j$$
- y
- $$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot Cs_j$$
- y
- 30
$$[CTA]_{j_i} = \sum_{k=1}^i n_{CTA,j_k} / \sum_{k=1}^i n_{eth_k}$$
- y
- donde j ≥ 1 , n_{comp,i} es el número total de CTA en la zona i del reactor, la constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) es la relación entre las velocidades de reacción Ks/Kp, a una presión de referencia (137,8 MPa (1360 atm)) y una temperatura de referencia (130°C), n_{CTA,j_i} es la "cantidad de moles del j-ésimo CTA inyectado en la i-ésima zona del reactor" y n_{eth_i} es la "cantidad de moles de etileno inyectados en la i-ésima zona del reactor".
- 35 6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde, un primer sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z1, se alimenta a la zona de reacción 1 tubular, y un segundo sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Zi, se alimenta a la zona de reacción i tubular, y la relación Z1/Zi es mayor o igual a 1,3, donde

40
$$Z_1 = \sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j_1} \cdot Cs_j$$

y

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot Cs_j$$

y

$$[CTA]_{j_i} = \sum_{k=1}^i n_{CTA,j_k} / \sum_{k=1}^i n_{eth_k}$$

y

5 donde $j \geq 1$, $n_{comp,i}$ es el número total de CTA en la zona i del reactor, la constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) es la relación entre las velocidades de reacción K_s/K_p , a una presión de referencia (137,8 MPa (1360 atm)) y una temperatura de referencia (130°C), n_{CTA,j_i} es la "cantidad de moles del j-ésimo CTA inyectado en la i-ésima zona del reactor" y n_{eth_j} es la "cantidad de moles de etileno inyectados en la i-ésima zona del reactor".

10 7. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde un primer sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z_1 , se alimenta a la zona de reacción tubular 1, y un segundo sistema CTA que tiene una actividad de transferencia de Z_i , se alimenta a la zona de reacción tubular i, y la relación Z_1/Z_i es menor o igual a $(0,8-0,2 \cdot \log(Cs))$, donde Cs está en el intervalo de 0,0001 a 10, donde

$$Z_1 = \sum_{j=1}^{n_{comp,1}} [CTA]_{j_1} \cdot Cs_j$$

y

$$Z_i = \sum_{j=1}^{n_{comp,i}} [CTA]_{j_i} \cdot Cs_j$$

y

15 $[CTA]_{j_i} = \sum_{k=1}^i n_{CTA,j_k} / \sum_{k=1}^i n_{eth_k}$

y

20 donde $j \geq 1$, $n_{comp,i}$ es el número total de CTA en la zona i del reactor, la constante de actividad de transferencia de cadena (Cs) es la relación entre las velocidades de reacción K_s/K_p , a una presión de referencia (137,8 MPa (1360 atm)) y una temperatura de referencia (130°C), n_{CTA,j_i} es la "cantidad de moles del j-ésimo CTA inyectado en la i-ésima zona del reactor" y n_{eth_j} es la "cantidad de moles de etileno inyectados en la i-ésima zona del reactor".

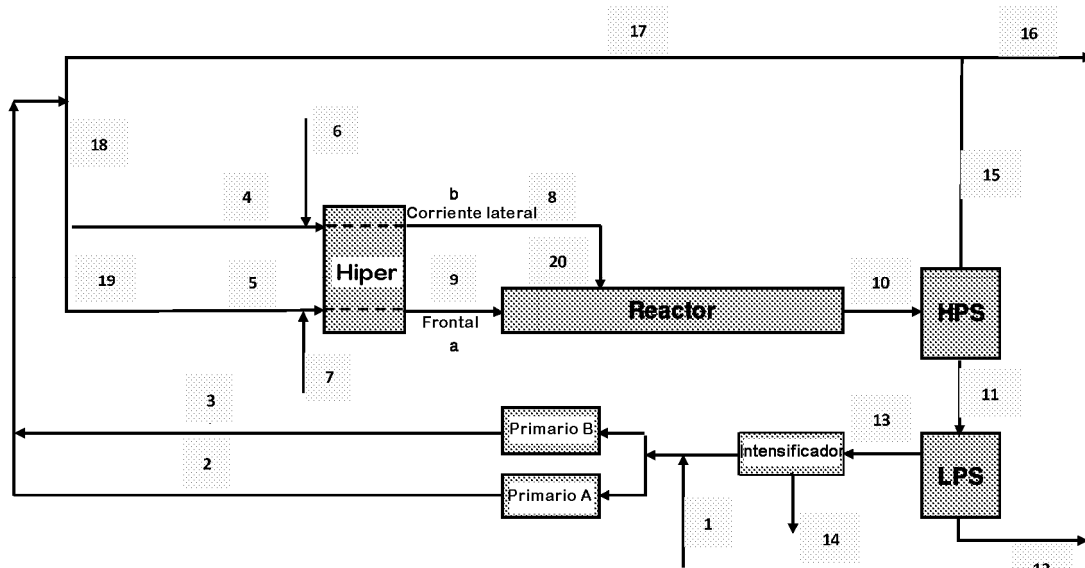


FIGURA 1: Esquema de flujos para los Ejemplos de la Invención 1 a 5

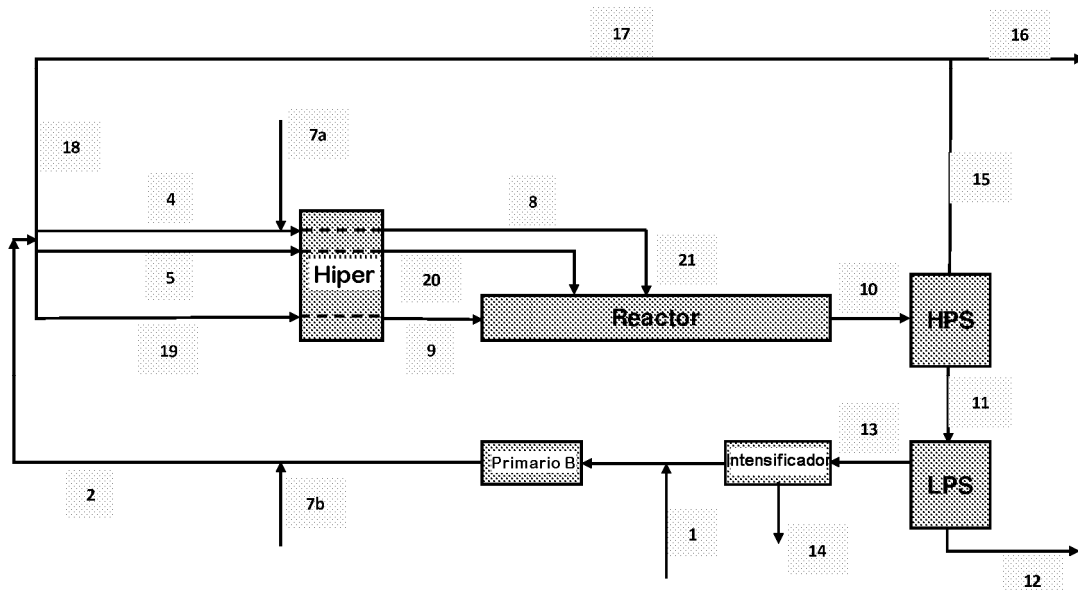


FIGURA 2: Esquema de flujos para los Ejemplos de la Invención 6 a 13 y el Ejemplo Comparativo EC13'

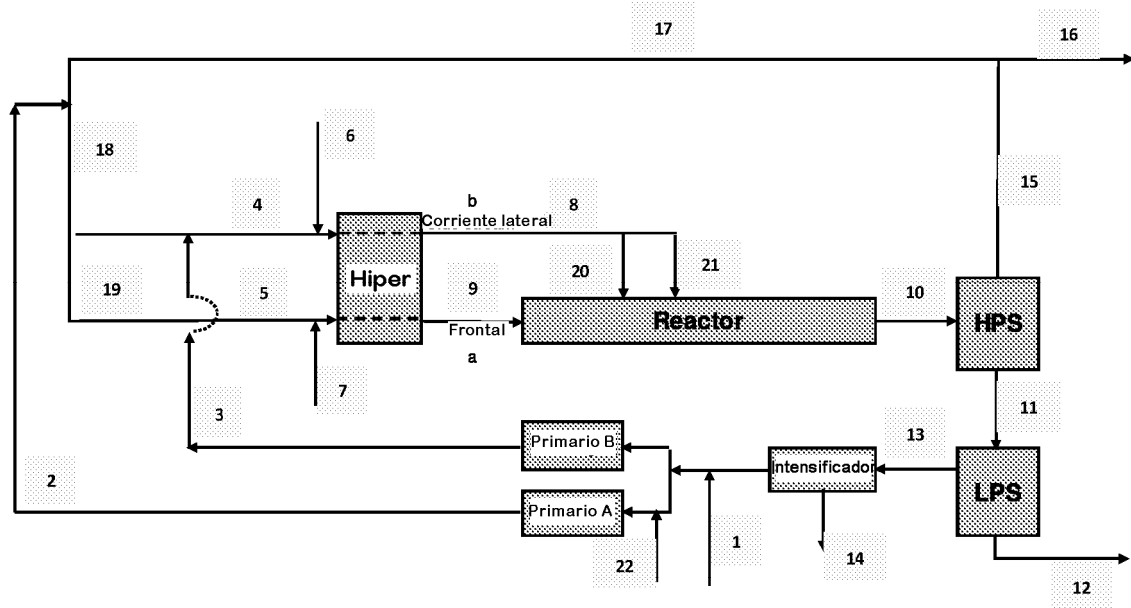


FIGURA 3: Esquema de flujos para los Ejemplos Comparativos 6', 10' y 11'

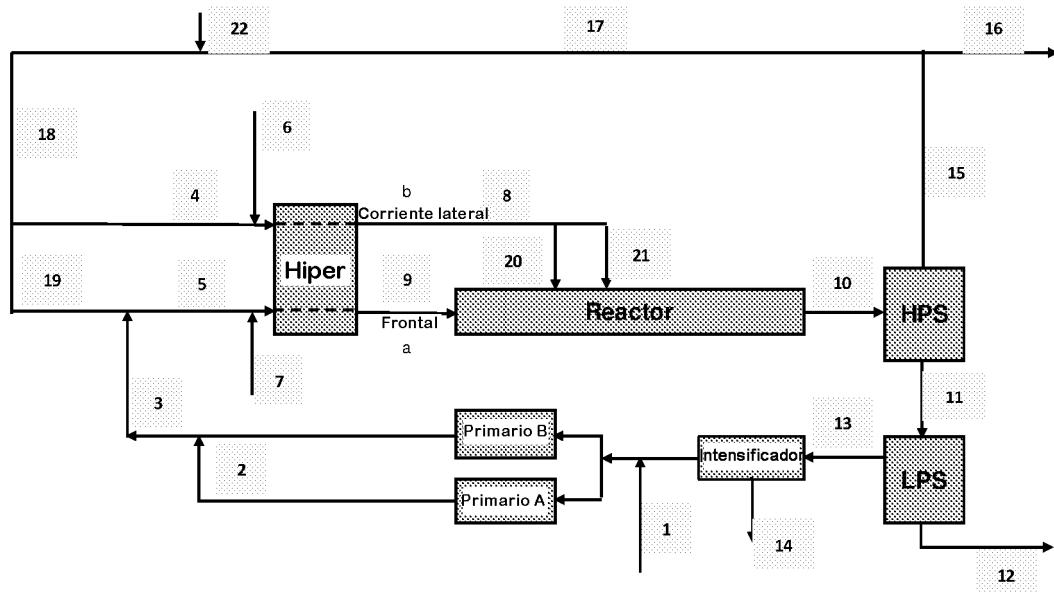


FIGURA 4: Esquema de flujos para los Ejemplos Comparativos 7' y 12'

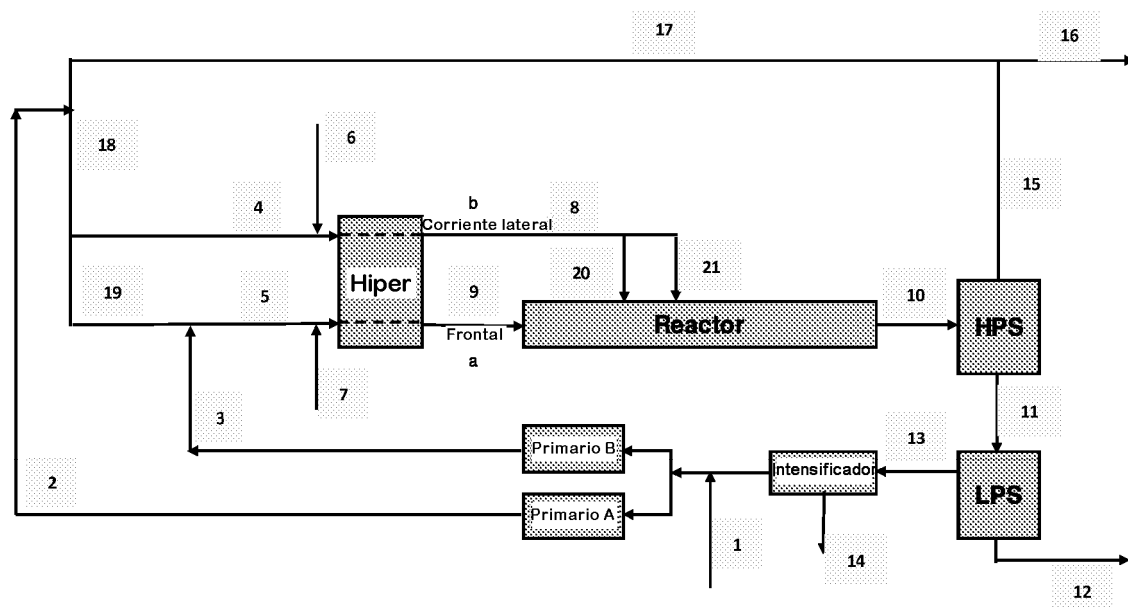


FIGURA 5: Esquema de flujos para los Ejemplos Comparativos 3' a 5', 8' y 9'