

**POLIMERIZACIÓN RADICAL DE ETILENO INICIADA POR UN PAR DE
PERÓXIDOS ORGÁNICOS CON ALTA PRODUCTIVIDAD**

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona con un proceso de
fabricación polietileno o un copolímero de etileno mediante
polimerización a alta presión (autoclave o tubular) en
presencia de un par de iniciadores de polimerización
particular de peróxido en una amplia gama de temperatura.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los polietilenos de baja densidad y los copolímeros de
etileno generalmente se fabrican en un reactor autoclave o
reactor a presión muy alta, por introducción continua de
etileno, de uno o más comonómeros opcionales y de uno o más
15 iniciadores de peróxidos orgánicos generalmente diluidos en
un disolvente orgánico. En general, la presión dentro del
reactor está entre 500 y 5,000 bar. La temperatura durante el
inicio de la reacción generalmente está entre 80 y 250°C
(grados Celsius). La temperatura máxima de reacción es
20 generalmente entre 120 y 350°C.

La tasa de conversión en polímero generalmente obtenido
con este tipo de proceso es del orden de 15% a 25%. De forma
similar, la productividad de tal proceso, expresada en gramos
de polietileno producido por gramo de iniciador de peróxido
25 usado, generalmente está entre 1,000 y 3,000 g/g, y más

REF.: 283356

generalmente menor de 2,500 g/g.

La búsqueda de ganancias en productividad y, por lo tanto, el costo es una preocupación constante de los productores de polietileno. Existe una necesidad de un
5 proceso de fabricación de polietileno que presenta una alta productividad, mientras que al mismo tiempo, conserve una tasa de conversión en polímero interesante.

Se conoce del documento US 2650913 un proceso para polimerizar etileno en presencia de un iniciador de 2,2 bis-
10 (butil peroxi terciario) butano, pero este iniciador da como resultado una baja productividad (ver el ejemplo 1 de este documento y la prueba 3 a continuación).

Se conoce igualmente el documento FR 2946653 que describe 2,2-di(t-amil peroxi) propano, pero este último no
15 se usa en absoluto como iniciador.

Además, se conocen los documentos US 2008/0226891, EP 0273090 y EP 0259537, que describen el uso de 2,2-di-(t-amil peroxi)butano, pero este último se usa para la fabricación de polímeros muy distintos de los polímeros de etileno o
20 copolímeros de etileno.

Finalmente, se conoce el documento EP 2673307, presentado a nombre del solicitante, en el que se ha demostrado que ciertos peróxidos orgánicos del tipo dipercetales permitieron aumentar la productividad del
25 proceso a valores superiores a 3,000 g/g para un intervalo de

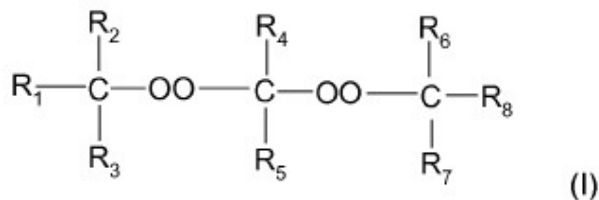
temperatura de iniciación particular, comprendido entre 150 y 200°C. Este documento ilustra, a través de los ejemplos en el mismo, el beneficio particular del 2,2-di-(ter-amilperoxi) butano (diluido al 50% en isododecano, conocido en la forma
 5 comercial bajo el nombre Luperox® 520M50) como iniciador de alta productividad de LDPE ("polietileno de baja densidad").

El iniciador de peróxido mencionado anteriormente es satisfactorio ya que mejora la productividad y la búsqueda de ganancias en la productividad es un objetivo principal para
 10 los productores de resina de polietileno.

No obstante, es deseable proponer un mejoramiento aún mayor en la productividad.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

A diferencia de lo que podrían haber esperado, los
 15 experimentados en la técnica, el solicitante ha descubierto sorprendentemente que el uso de un par de peróxidos orgánicos dipercetales de la fórmula:



20

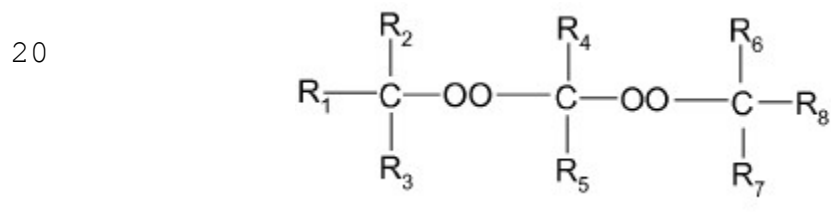
consistiendo los grupos R esencialmente de grupos alquilo C₁-C₆, estos dos peróxidos presentan una temperatura de semivida de un minuto de entre 150°C y 185°C, permitieron reducir el consumo específico (masa de polímero producido por
 25 gramo de peróxidos inyectados) en términos de peróxido usado,

en el intervalo de temperatura de inicio de 140°C-200°C.

Surge la posibilidad de obtener productividades mayores o iguales a 3,000 g/g para un intervalo de temperatura de iniciación de entre 140°C y 200°C usado convencionalmente para este tipo de proceso, y para aumentar la productividad a una temperatura de reacción alta (temperatura de polimerización) entre 200°C y 290°C para una mejor progresión de iniciación térmica, es decir una mejor productividad con peróxidos que permite alcanzar temperaturas muy altas (T_{máx} = temperatura máxima alcanzada por la exoterma de polimerización) típicamente 295-305°C, como con peróxido de di-ter-butilo.

De esta manera, la presente invención se relaciona con un proceso para fabricar polietileno o un copolímero de etileno, que comprende una etapa de polimerización por radicales o copolimerización de etileno en presencia:

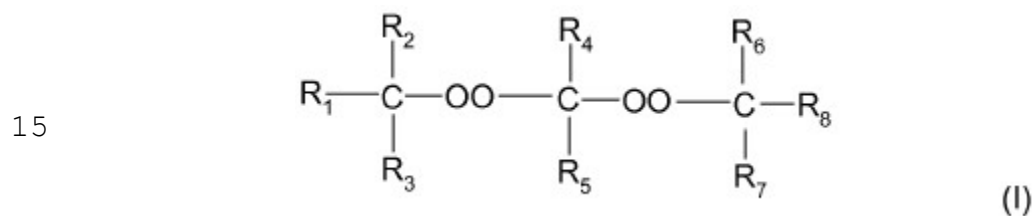
- de un primer iniciador de polimerización de peróxido elegido entre los compuestos de peróxido de dipercetales de la fórmula:



en donde los grupos R₁, R₂, R₃, R₆, R₇ y R₈ consisten de grupos alquilo C₁-C₁₀ lineales, ramificados o cíclicos, sustituidos o insustituidos,

- de un segundo iniciador, que no sea el primer iniciador, que también consiste en un peróxido de dipercetal de la fórmula (I).

En particular, la presente invención se relaciona con un
 5 proceso para fabricar polietileno o un copolímero de etileno mediante la introducción continua de etileno y comonómero(s) opcional(es) en un reactor tubular o autoclave, que comprende una etapa de polimerización o copolimerización de radicales del etileno a una temperatura de iniciación que varía de
 10 140°C a 200°C, a una presión que varía de 1,200 a 3,000 bar, en presencia de un primer iniciador de polimerización de peróxido elegido entre los peróxidos de dipercetales de la fórmula:



en donde los grupos R_1 , R_2 , R_3 , R_6 , R_7 y R_8 consisten de grupos alquilo C_1 - C_6 , caracterizados porque un segundo iniciador, que también consiste en un peróxido dipercetal de
 20 la fórmula (I), está presente durante la etapa mencionada anteriormente, el primero y segundos peróxidos, forman una mezcla de peróxidos, que tienen una temperatura de semivida a un minuto comprendida entre 150°C y 185°C, medida en n-dodecano a la concentración de 0.1 mol por litro ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) por
 25 medio de una curva de calorimetría de barrido diferencial

(DSC).

La determinación de la temperatura de semivida puede realizarse simplemente a partir de datos de DSC que sirven para caracterizar la estabilidad térmica de los peróxidos en cuestión. La temperatura de semivida a un minuto se mide en el n-dodecano a una concentración de 0.1 mol por litro ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) por medio de una curva de calorimetría de barrido diferencial (DSC).

La curva termocinética de la descomposición registrada con esta técnica permite obtener los parámetros cinéticos relacionados con la descomposición térmica de sustancias inestables de acuerdo con una ecuación de descomposición de tipo Arrhenius.

En el caso de un tratamiento de acuerdo con una cinética de orden n , los tres los parámetros k_0 (factor pre-exponencial), E_a (energía de activación) y n (orden de la reacción de descomposición) están vinculados y optimizados para minimizar las diferencias entre el modelo y la curva experimental.

La temperatura de semivida T es la temperatura a la que, después del tiempo t , la cantidad de materia térmicamente inestable restante es igual a la mitad de la cantidad inicial.

Se debe tener en cuenta que en el resto de este texto, la expresión "temperatura de semivida a un minuto" siempre se

entiende en el contexto de una medición realizada en n-dodecano a una concentración de 0.1 mol por litro ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$).

La expresión "grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ", de preferencia "grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ " significa que este es un grupo derivado
5 de alcano, lineal, ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido, que comprende por lo menos un (1) átomo de carbono y hasta diez (10), de preferencia hasta seis (6) átomos de carbono. Para estructuras no ramificadas, esto se refiere convencionalmente, por ejemplo, a grupos metilo,
10 etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo.

De acuerdo con una modalidad, la invención además se mejora particularmente cuando la temperatura de la semivida a un minuto está entre 160°C y 170°C medida en n-dodecano a una concentración de $0.1\text{ mol por litro } (\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$.

15 De preferencia, la temperatura de semivida de un minuto del primer iniciador está entre 140°C y 180°C , de preferencia entre 150°C y 170°C , e incluso más preferentemente entre 155°C y 165°C .

De preferencia, la temperatura de semivida a un minuto
20 del segundo iniciador está entre 150°C y 185°C , de preferencia entre 155°C y 175°C , e incluso más preferentemente entre 160°C y 170°C .

Por lo tanto, el solicitante probó 1,1-di(ter-amil peroxi)-ciclohexano (Luperox® 531M60), 1,1-di(ter-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Luperox® 231M50) y
25

1,1-di(ter-butilperoxi)-ciclohexano (Luperox® 331M50) que presentan temperaturas de semivida a un minuto de 150°C, 153°C y 155°C, respectivamente. Los resultados de combinar uno de estos peróxidos con, por ejemplo, 2,2-(di-ter-
5 amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50) son buenos, se observa claramente un efecto de "refuerzo" de la productividad - pero no tan bueno como cuando el dos dipercetales combinados presentan una temperatura de semivida a un minuto comprendida entre 160°C y 170°C.

10 Se observará en la presente que los tres peróxidos de dipercetal mencionados anteriormente comprenden un anillo central basado en carbono, de tal manera que, para estos componentes, los grupos R_4 y R_5 de la fórmula (I) están unidos para formar tal anillo.

15 De forma similar, el solicitante observó que para 3,3-di(ter-butilperoxi)-butirato de etilo (Luperox® 233M50) y 3,3-di(ter-amilperoxi)-butirato de etilo (Luperox® 533M65), que presentan una temperatura de semivida a un minuto de 175°C y 173°C, respectivamente, la combinación con, por ejemplo, 2,2-
20 (di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50) da buenos resultados - se observa claramente un efecto de "refuerzo" de la productividad - pero no tan bueno como cuando los dos dipercetales combinados presentan una temperatura de semivida a un minuto entre 160°C y 170°C.

25 Por último, se observará que el solicitante probó la

combinación de n-butil-4,4-di(ter-butilperoxi)-valerato (Luperox® 230), que presenta una temperatura de semivida de a minuto de 163°C, con 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50). Los resultados observados son satisfactorios, en
5 otras palabras, se observa un efecto de "refuerzo" de la productividad, pero el n-butil-4,4-di(ter-butilperoxi)-valerato libera una cantidad significativa de (CO₂) importante y susceptible en una aplicación industrial de ser contraproducente o problemática mediante la introducción de
10 un gas inerte con el fin de reducir la presión parcial de monómero de etileno. Por lo tanto, generalmente, los peróxidos orgánicos que presentan una función éster, como Luperox® 230, no se retienen *a priori* dentro del contexto de la presente invención, no debido a la falta de efecto
15 "refuerzo" sino a causa de su perjudicial liberación de CO₂.

El solicitante también descubrió un mejoramiento muy significativo en la invención cuando los dos peróxidos orgánicos usados difieren estructuralmente entre sí por un solo carbono, a nivel de los dos grupos centrales R₄ o R₅.
20 Esto se presenta a continuación con el par 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50) y 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano (en todos los ejemplos a continuación, diluido al 50% en peso en isododecano), pero esta relación de eficiencia se confirmó en el laboratorio con otros pares de
25 peróxidos orgánicos dipercetales.

Esta relación estructural particularmente ventajosa entre los dos dipercetales se establece cuando el grupo R_4 o R_5 del primer iniciador difiere del grupo correspondiente, R_4 o R_5 respectivamente, del segundo iniciador, por un solo
5 carbono.

Se observará que esta pequeña diferencia en la estructura molecular hizo imposible predecir la eficiencia de conversión notablemente superior (capacidad del peróxido para iniciar un cierto número de cadenas de polímero por reacción
10 de iniciación de monómero).

A continuación se presentan otras características o modalidades de la invención:

- de preferencia, los grupos R_4 y R_5 son grupos alquilo C_1 - C_{10} lineales, ramificados o cíclicos, sustituidos o
15 insustituidos, de preferencia grupos alquilo C_1 - C_6 lineales, ramificados o cíclicos, sustituidos o no sustituidos,

- de preferencia, por lo menos 1, de preferencia por lo menos 2, de preferencia por lo menos 3, de preferencia por lo menos 4, de preferencia por lo menos 5, de preferencia por lo
20 menos 6 de los grupos R_2 a R_7 son grupos alquilo C_1 - C_6 sustituidos o no sustituidos, lineales, ramificados o cíclicos.

- de preferencia, por lo menos 1, de preferencia por lo menos 2, de preferencia por lo menos 3, de preferencia por lo menos 4, de preferencia por lo menos 5, de preferencia por lo
25 menos 4, de preferencia por lo menos 5, de preferencia por lo

menos 6 de los grupos R_2 a R_7 son lineales.

- de preferencia, por lo menos 1, de preferencia por lo menos 2, de preferencia por lo menos 3, de preferencia por lo menos 4, de preferencia por lo menos 5, de preferencia por lo menos 6, de los grupos R_2 a R_7 son no sustituidos.

- de preferencia, por lo menos 1, de preferencia por lo menos 2, de preferencia por lo menos 3, de preferencia por lo menos 4, de preferencia por lo menos 5, de preferencia por lo menos 6 de los grupos R_2 a R_7 son lineales y no sustituidos.

10 - ventajosamente, los grupos R_2 , R_3 , R_6 y R_7 de los dos iniciadores antes mencionados consisten cada uno en un grupo metilo.

- de preferencia, el grupo R_4 consiste en un grupo metilo.

15 - de preferencia, los grupos R_2 , R_3 , R_4 , R_6 y R_7 consisten cada uno en un grupo metilo.

- de acuerdo con un aspecto preferido de la invención, los grupos R_1 y R_8 de la dos iniciadores mencionados anteriormente consisten cada uno en un grupo alquilo C_2-C_5 , de preferencia C_2-C_4 .

20 - de acuerdo con otro aspecto ventajoso de la invención, el grupo R_5 de los dos iniciadores mencionados anteriormente representa un grupo alquilo C_1-C_2 .

- de acuerdo con una solución preferida proporcionada por la invención, el primer iniciador de polimerización es

2,2-di(ter-amilperoxi)-butano.

- de manera similar, de acuerdo con una solución preferida proporcionada por la invención, el segundo iniciador de polimerización es 2,2-di(ter-amilperoxi)-propano.

- de preferencia, el primer iniciador de polimerización es 2,2-di(ter-amilperoxi)-butano y el segundo iniciador de polimerización es 2,2-di(ter-amilperoxi)-propano.

- ventajosamente, la mezcla/la proporción de los dos peróxidos/iniciadores dipercetal presenta una parte del segundo iniciador comprendida entre 2 y 50% en mol (todos los dos peróxidos percetales representan 100% de la mezcla), de preferencia entre 10 y 40% en mol, incluso más preferentemente 15 y 35% en mol.

- de preferencia, la proporción total del primer y segundo iniciadores está comprendida entre 1 y 10,000 ppm, de preferencia entre 10 y 1000 ppm, incluso más preferentemente entre 50 y 150 ppm en peso con respecto al peso del copolímero final de polietileno o etileno.

Al primer y segundo iniciadores se pueden adicionar a la mezcla de reacción juntos o por separado.

El primer y segundo iniciadores se adicionan de preferencia juntos, y forman preferentemente una mezcla de peróxidos.

La polimerización o copolimerización también se puede

llevar a cabo en presencia de por lo menos un iniciador de peróxido adicional. De preferencia, por lo menos un iniciador de peróxido adicional no es un compuesto de la fórmula (I).

En particular, por lo menos un iniciador de peróxido adicional no es un dipercetal de acuerdo con la definición de la reivindicación independiente de la presente solicitud de patente.

Este iniciador de peróxido adicional puede seleccionarse del grupo que consiste de: peroxineodecanoato de ter-butilo, peroxipivalato de ter-butilo, peroxipivalato de ter-amilo, di(3,5,5-trimetilhexanoil) peróxido, peróxido de dilauroilo, peróxido de didecanoilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de ter-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de ter-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de ter-amilo, peroxibenzoato de ter-butilo, peroxiacetato de ter-butilo, peróxido de di-ter-butilo y peróxido de di-ter-amilo.

La polimerización o copolimerización puede llevarse a cabo en la presencia de por lo menos un aditivo, de preferencia seleccionado del grupo que consiste de: antioxidantes; agentes de protección UV; agentes de procesamiento, que tienen la función de mejorar la apariencia final cuando se usan, tales como amidas grasas, ácido esteárico y sus sales, etilen bis-(estearamida o los polímeros fluorados; agentes antivaho; agentes anti-bloqueo,

tales como sílice o talco; rellenos, tales como carbonato de calcio y nanorrellenos, tales como, por ejemplo, arcillas; agentes de acoplamiento, tales como silanos; agentes de reticulación, tales como peróxidos; agentes
5 antiestáticos; agentes nucleantes; pigmentos; colorantes; plastificantes; fluidificantes y aditivos retardantes a las llamas, tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio.

En general, estos aditivos se usan en contenidos de
10 entre 10 ppm y 100,000 ppm en peso con relación al peso del copolímero final de polietileno o etileno. En particular, los plastificantes, los fluidificantes y los aditivos retardantes a las llamas pueden alcanzar cantidades muy superiores a 10,000 ppm.

15 Además de los mejores resultados de productividad mejorada, el proceso de acuerdo con la invención además tiene un gran número de ventajas, una lista no exhaustiva se proporciona a continuación:

- facilidad de procesamiento simplemente adicionando el
20 par de peróxidos, que pueden introducirse en una formulación única a la formulación/dilución de iniciadores;

- los peróxidos orgánicos usados en el contexto de la invención son peróxidos de la misma familia (dipercetales) y, por lo tanto, tienen la misma ventaja de menor producción de
25 CO₂ (gas inerte que es perjudicial para la conversión de

etileno por efecto de reemplazo), y una mayor conversión que con perésteres;

- un menor consumo específico del primer peróxido de dipercetal usado (el principal), que no se ve comprometido por la adición del segundo peróxido de dipercetal (designado 5 opcionalmente por el término "refuerzo"); por el contrario, la adición del segundo peróxido dipercetal permite reducir las cantidades de los dos peróxidos usados, en aproximadamente 5 a 10% (con relación al uso del primer 10 peróxido de dipercetal);

- una compatibilidad con las tecnologías de polimerización a alta presión existentes, en otras palabras, no es necesaria ninguna adaptación del material o del proceso de autoclave o tubular actual para llevar a cabo el proceso 15 de acuerdo con la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La polimerización o copolimerización se lleva a cabo a una presión de 500 a 3,500 bar, de preferencia de 500 a 3,000 bar, de preferencia de 1,200 a 3,000 bar, incluso más 20 preferentemente de 1,200 a 2,600 bar.

La polimerización a alta presión generalmente se lleva a cabo en un reactor autoclave o tubular. La temperatura de reacción generalmente está entre 100°C y 330°C, de preferencia entre 120°C y 300°C, y aún más preferentemente 25 entre 140°C y 200°C.

Cuando se usa un reactor tubular, la mezcla de etileno y del o de los comonómeros se efectúa de preferencia en la parte superior del reactor tubular. De preferencia, el iniciador o la mezcla de iniciadores se inyecta con la ayuda
5 de una bomba a alta presión en la parte superior del reactor, después de la ubicación en la que se introduce la mezcla de etileno y del o los comonómero(s) opcionales.

La mezcla de etileno y del o los comonómeros opcionales se puede inyectar en por lo menos otro punto del reactor, y
10 esta inyección puede a su vez ser seguida por otra inyección de iniciador o de una mezcla de iniciadores; luego se hace referencia a la técnica de inyección multipunto. Cuando se usa la técnica de inyección multipunto, la mezcla se inyecta preferentemente de modo que la relación en peso de la mezcla
15 inyectada en la entrada del reactor a toda la mezcla inyectada está entre 10 y 90%.

Otros procesos de polimerización o copolimerización a alta presión tubular son, por ejemplo, los descritos en US2006/0149004 A1 o en US2007/0032614 A1.

20 También es posible usar un reactor de autoclave para llevar a cabo la polimerización por radicales a alta presión.

Un reactor de autoclave consiste generalmente en un reactor cilíndrico en el que se coloca un agitador. El reactor puede separarse en varias zonas conectadas entre sí
25 en serie. Ventajosamente, el tiempo de residencia en el

reactor está entre 30 y 120 segundos. De preferencia, la relación longitud/diámetro del reactor está entre 3 y 25. El etileno solo y el o los comonomero opcionales se inyectan en la primera zona del reactor a una temperatura comprendida entre 50 y 120°C. También se inyecta un iniciador en esta primera zona de reacción cuando la zona de reacción alcanza una temperatura comprendida entre 150 y 200°C. Durante la reacción, la temperatura puede estar entre 150 y 320°C, ya que la reacción es exotérmica. Si el reactor es un reactor multizonas, el flujo de etileno y de comonomeros opcionales que no han reaccionado y también el polímero formado pasan entonces a través de las siguientes zonas de reacción. En cada zona de reacción, se pueden inyectar etileno, comonomeros e iniciadores opcionales, a una temperatura de iniciación de entre 140 y 200°C. La temperatura de las zonas después de la iniciación está entre 140 y 320°C. La presión del reactor oscila entre 500 y 3,500 bar, de preferencia entre 500 y 3,000 bar, de preferencia de 1,200 a 3,000 bar, y aún más preferentemente de 1,200 a 2,600 bar.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos y experimentos no limitantes.

En el resto del texto, en los siguientes experimentos y pruebas, se debe señalar que se debe hacer una distinción drástica entre dos escenarios. En primer lugar, el caso de un sistema iniciador monoperóxido y una mezcla binaria de

peróxidos combinados de acuerdo con la invención, y en segundo lugar, el caso de una mezcla ternaria de peróxidos, debido a su distinta temperatura de iniciación que conduce a diferentes desempeños, y en particular a diferentes consumos
5 específicos.

Los sistemas de iniciación ternaria que incorporan peróxidos altamente reactivos como el peroxipivalato de ter-butilo (conocido en la forma comercial Luperox® 11M75) y el peroxi-2-etilhexanoato de ter-butilo (conocido en la forma
10 comercial Luperox® 26) se descomponen térmicamente a una temperatura menor que los sistemas de iniciación del tipo dipercetal solos de acuerdo con la invención.

Los experimentados en la técnica saben que tales peróxidos reactivos se usan a costa de un mayor consumo de
15 peróxidos, incluso si el uso de los mismos también permite conseguir diferentes grados de resinas/polímeros. En consecuencia, el rendimiento individual de los sistemas de iniciación dipercetal probados a una temperatura inicial cercana a 180°C por un lado - ejemplos 1 a 4 - y perésteres +
20 percetales evaluados a una temperatura cercana a 145°C por otro lado - ejemplos 5 a 8 - no se pueden comparar entre sí en condiciones experimentales, sino únicamente en las mismas condiciones experimentales.

Por lo tanto, para estar de acuerdo con la invención,
25 los resultados, en el contexto de un sistema binario (de

peróxidos) con temperatura inicial $\sim 180^{\circ}\text{C}$ y $P = 1,800$ bar, debe ser como sigue:

- temperatura máxima alcanzada: esta debe (para estar de acuerdo con la invención) ser mayor que 250°C ;
- 5 - tiempo necesario para alcanzar la temperatura máxima: para estar de acuerdo con la invención, menor o igual que 21 s;
- conversión: para estar de acuerdo con la invención, mayor que 10%;
- 10 - consumo global específico de peróxido(s) puro(s), para estar de acuerdo con la invención, menor que 0.18 g de peróxido(s) consumido/kg de resina producida.

En el contexto de un sistema ternario (de peróxidos) colocado a una temperatura inicial de 145°C , 1,800 bar, los
15 resultados deben ser los siguientes:

- temperatura máxima alcanzada: esta última debe (para estar de acuerdo con la invención) ser mayor de 235°C ;
- tiempo necesario para alcanzar la temperatura máxima: para estar de acuerdo con la invención, menor de 19 s;
- 20 - conversión: para estar de acuerdo con la invención, mayor que 11%;
- consumo global específico de peróxido(s) puro(s), para estar de acuerdo con la invención, menor de 0.32 g/kg.

En aras de la concisión y la simplicidad, debe tenerse
25 en cuenta que solo una parte de los experimentos y pruebas

llevadas a cabo por el solicitante se presentan en la presente. No obstante, el solicitante sí realizó todos los experimentos y pruebas que le permitieron definir la invención como se reivindica tanto en términos generales como en términos precisos, y puede proporcionar estos datos si es necesario.

EJEMPLOS

Ejemplo 1:

El Ejemplo 1 permite una comparación de la cinética de polimerización de etileno con 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano o 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50).

En un reactor agitado de alta presión de tipo autoclave de 435 mL (mililitro), se inyecta etileno hasta que se alcanza una presión de 1,800 bar. La temperatura de la pared del reactor se fija entonces a 180°C por medio de varillas calentadoras colocadas en las paredes del reactor. La agitación es a 1,000 rpm (revoluciones por minuto).

La temperatura del medio de reacción en el reactor se mide por medio de dos termopares.

Los diversos flujos (peróxido + heptano + propanaldehído) se mezclan corriente arriba del reactor a baja temperatura (25°C) para no iniciar la reacción antes de entrar en el reactor previamente cargado con etileno.

El 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano (4.3 mg que corresponde a una concentración de 2.26 ppm molar con

respecto al contenido total del reactor que comprende una cantidad de alimentación de etileno de 216.62 g) o bien 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50) (4.6 mg, es decir, 2.26 ppm molar) se diluye en heptano y propanaldehído
5 (0.654 gramos de heptano, inyección de solvente diluyente, y 0.502 gramos de propanaldehído, agente de transferencia) y se inyecta en el reactor por medio de una bomba de alta presión. La polimerización se desencadena tan pronto como se inyecta el peróxido a una temperatura inicial de 180°C (temperatura
10 de iniciación).

El tiempo de experimento es de 20 minutos para este reactor no refrigerado.

En la salida del reactor, la mezcla de etileno/polietileno se descomprime directamente a tres bar y
15 el polímero se separa del etileno sin reaccionar haciéndolo pasar a través de un recipiente de recuperación.

La cantidad de polímero recuperado después de la polimerización se determina por peso, lo que permite expresar la conversión (número de gramos de resina producidos por
20 número de gramos de monómero(s) involucrado(s)) y el consumo específico de peróxido(s).

En este ejemplo, se registraron los siguientes resultados:

Para el 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano (diluido al 50%
25 en peso en isododecano), se obtiene:

Temperatura máxima alcanzada: 284°C

Tiempo necesario para alcanzar la temperatura máxima: 26 s (segundos)

Conversión: 15.84%

5 El consumo específico o "CS" se expresa como peróxido puro, en g/kg (gramos por kilogramo) de LDPE (polietileno de baja densidad) obtenido = 0.126 g/kg PE.

Cantidad de polietileno de baja densidad LDPE producido: 34.5 g

10 Para el 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano diluido al 50% en peso en isododecano (Luperox® 520M50), se obtiene:

Temperatura máxima alcanzada: 256°C

Tiempo necesario para alcanzar la temperatura máxima: 15 s

15 Conversión: 11.95%

CS = 0.176 g/kg.

Cantidad de LDPE producido: 26.05 g.

De acuerdo con este ejemplo 1, una dosis equimolar de cada uno de los dos dipercetales Luperox® 520M50 y 2,2-(di-
20 ter-amilperoxi)-propano, y por consecuente equi-(oxígeno activo) conduce a constatar una mayor conversión y un menor consumo específico cuando 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano se usa en lugar de Luperox® 520M50.

Sin embargo, la cinética de reacción con 2,2-(di-ter-
25 amilperoxi)-propano es mucho más lenta, como lo indica el

tiempo necesario para alcanzar $T_{\text{máx}}$, que se incrementa en más de 40%, lo que sería altamente perjudicial en aplicaciones industriales tubulares o de autoclave.

Ejemplo 2:

5 Este ejemplo es de acuerdo con la invención.

 Este ejemplo se refiere a probar una mezcla de 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50) y 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano.

 El proceso descrito en el ejemplo 1 se reproduce con
10 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50), excepto que una proporción de aproximadamente 30% en mol de este peróxido se reemplaza por 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano.

 Más específicamente, 1.59 ppm (partes por millón) en mol de Luperox® 520M50 y 0.7 ppm molar de dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano (ppm molar expresado como peróxido puro
15 para cada uno de los dos percetales) se mezclan, es decir, 3.2 mg de Luperox® 520M50 y 1.3 mg de 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano.

 Los resultados observados son los siguientes:

20 Temperatura máxima alcanzada: 260°

 Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 19 s

 Conversión: 13.13%

 CS = 0.159 g/kg

 Cantidad de LDPE producido: 28.45 g.

25 La sustitución de aproximadamente 30% en mol de Luperox®

520M50 (expresada en términos puros) por el dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano (expresado en términos puros) permite aumentar la conversión con Luperox® 520M50 en aproximadamente 2%, mientras que alcanzar la T_{máx} permanece rápido, lo que permite una producción mejorada de aproximadamente 9% (28.45 g en lugar de 26.05 g).

La combinación de Luperox® 520/2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano permite a la vez una mayor conversión y un consumo específico que es menor de aproximadamente 10% a la de Luperox® 520M50 solo, sin retrasar notablemente el pico de mayor exotermia, como se observa con dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano solo.

Ejemplo 3:

Este ejemplo también está de acuerdo con la invención.

15 Este ejemplo se refiere a la prueba de una mezcla binaria con el percetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50) y un dipercetal 2,2-di(-ter-butilperoxi)-butano (Luperox® 220M50).

Este ejemplo demuestra en particular el hecho de que todos los percetales de la estructura (I) y de HLT ("temperatura de semivida" o temperatura de semivida T) a un (1) minuto cercana a Luperox® 520M50 no son tan buenos "refuerzos" de Luperox® 520M50 como el dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano en particular, incluso si el efecto "refuerzo" está realmente presente.

El proceso descrito en el ejemplo 1 se reproduce con 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50), excepto que una proporción de este peróxido se reemplaza por 2,2-(di-ter-butilperoxi)-butano (Luperox® 220M50).

5 Más específicamente, 1.52 ppm molar de Luperox® 520M50 y 0.66 ppm molar de Luperox® 220M50 se mezclan para formar una mezcla homogénea.

Los resultados observados se presentan a continuación:

Temperatura máxima alcanzada: 261°C

10 Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 21 s

Conversión: 12.1%

CS = 0.163 g/kg

Cantidad de LDPE producido: 26.3 g.

Ejemplo 4:

15 Este ejemplo de mezclado de peróxido no está de acuerdo con la invención.

En este ejemplo, se trata de probar una mezcla binaria con el peréster ter-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato, o Luperox® 270, (en combinación con Luperox® 520M50), un pobre
20 "refuerzo" a pesar de una HLT de 1 minuto equivalente al del dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano de 165°C.

El proceso descrito en el ejemplo 1 se reproduce con 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50), excepto que se reemplaza una proporción molar más elevada que en el
25 ejemplo 3 (aproximadamente 47% en mol) de este peróxido

Luperox® 520M50, por ter-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato (Luperox® 270), debido a la monofuncionalidad del peróxido de Luperox® 270.

Más específicamente, 1.49 ppm molar de Luperox® 520M50 y
5 1.34 ppm molar de Luperox® 270 se mezclan para formar una mezcla homogénea.

Esta síntesis muestra en particular que, a pesar de la fuerte proporción de peróxido ter-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato (Luperox® 270), la temperatura máxima, la
10 conversión y el consumo específico alcanzado se degradan en comparación con la mezcla al 30% de 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano en 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano (Luperox® 520M50) del ejemplo 2.

Los resultados observados se indican a continuación:

15 Temperatura máxima alcanzada: 255°C

Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 19 s

Conversión: 11.92%

CS = 0.209 g/kg

Cantidad de LDPE producido: 26 g.

20 Ejemplo 5:

Este ejemplo de mezclado de peróxidos no está de acuerdo con la invención.

En este ejemplo, se trata de la producción de LDPE de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1 reproducido
25 con un cóctel/mezcla ternaria de perésteres Luperox®

11M75/Luperox® 26/Luperox® 270 (peroxipivalato de ter-butilo/peroxi-2-etilhexanoato de ter-butilo/peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de ter-butilo) en la relación molar blanco respectiva de 20*/56/24, (* expresada como peroxipivalato de ter-butilo puro), a dos concentraciones globales de peróxidos, una que permite alcanzar $T_{\text{máx}}$ a aproximadamente 240°C, y la otra que permite alcanzar $T_{\text{máx}}$ a aproximadamente 250°C, con una temperatura de iniciación de 145°C.

Las pruebas se llevaron a cabo en el mismo reactor discontinuo que en el ejemplo 1, cargado con etileno a 1,800 bar, pero con la temperatura de iniciación regulada a 145°C en lugar de 180°C debido a la presencia de los peróxidos reactivos Luperox® 11M75 (el peroxipivalato de ter-butilo se diluye al 75% en isododecano) y Luperox® 26.

Los resultados (caso con $T_{\text{máx}}$ a alrededor de 240°C, relación molar de 19/57/23 como se definió al comienzo del ejemplo) observados son los siguientes:

Ppm total de peso 78.36 (peróxidos puros)

Temperatura máxima alcanzada: 239°C

Temperatura para alcanzar la temperatura máxima: 13.5 s

Conversión: 11%

CS global en peróxidos puros = 0.678 g/kg

Cantidad de LDPE producido: 24.5 g

Los resultados (caso con $T_{\text{máx}}$ alrededor de 250°C, relación molar de 20/56/24 como se define al comienzo del

ejemplo) observados son los siguientes:

Ppm total de peso 126.18 (peróxidos puros implicados)

Temperatura máxima alcanzada: 249°C

Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 14.7 s

5 Conversión: 12.29% CS

CS global en peróxidos puros = 0.967 g/kg

Cantidad de LDPE producido: 27.7 g.

Estas polimerizaciones muestran tiempos de alcance
rápidos de T_{máx} menores de 15 segundos, conversiones
10 convencionales para este equipo y este peróxido ternario
20/56/24 composición molar, pero muy altos consumos
específicos.

Ejemplo 6:

Este ejemplo de mezclado de peróxido no está de acuerdo
15 con la invención. Este ejemplo se refiere a la producción de
LDPE de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1, pero
con una mezcla cóctel/ternaria de perésteres y dipercetal, es
decir, Luperox® 11M75/Luperox® 26/Luperox® 520M50
(peroxipivalato de ter-butilo/peroxi-2-etilhexanoato de ter-
20 butilo/2,2-(di-ter-amilo)butano) en la relación molar blanco
de aproximadamente 23 (puro)/65/12 (dipercetal puro)), a dos
concentraciones globales de peróxidos, una que permite
alcanzar T_{máx} a aproximadamente 240°C, la otra que permite
alcanzar T_{máx} a aproximadamente 250°C, con una temperatura de
25 inicio de 145°C.

Los resultados (caso con T_{máx} a aproximadamente 240°C, relación molar de 22/66/12 como se define al comienzo del ejemplo) observados son los siguientes:

Ppm total de peso 45.88 (peróxidos puros implicados)
5 Temperatura máxima alcanzada: 240°C
Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 16 s
Conversión: 14.10%
CS global en peróxidos puros = 0.325 g/kg
Cantidad de LDPE producido: 31.7 g

10 Los resultados (caso con T_{máx} a aproximadamente 250°C, relación molar de 23/65/12 como se define al comienzo del ejemplo) observados son los siguientes:

Ppm total de peso 77.91 (peróxidos puros implicados)
Temperatura máxima alcanzada: 254°C
15 Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 13.5 s
Conversión: 14.91%
CS global en peróxidos puros = 0.523 g/kg
Cantidad de LDPE producido: 33.5 g.

Estas polimerizaciones realizadas con una mezcla de
20 peróxido ternario que ha tenido su peróxido de alta temperatura Luperox® 270 reemplazado con el dipercetal Luperox® 520 muestran siempre tiempos cortos para alcanzar T_{máx} del orden de 15 segundos, pero mejores conversiones para consumos específicos que se han reducido virtualmente a la
25 mitad.

Ejemplo 7:

Este ejemplo de mezcla de peróxido no está de acuerdo con la invención.

Este ejemplo se refiere a la producción de LDPE de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1, pero con una mezcla cóctel/ternaria de perésteres y dipercetal, es decir, Luperox® 11M75/Luperox® 26/dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano en la relación molar de 23 (puro)/65/12 (expresado en dipercetal puro), a dos concentraciones globales de peróxidos, uno que permite alcanzar T_{máx} a aproximadamente 240°C, y el otro que lo hace permite alcanzar T_{máx} a aproximadamente 250°C, con una temperatura de inicio de 145°C.

Los resultados (caso con T_{máx} a aproximadamente 240°C, relación molar de 23/65/12 como se define al comienzo del ejemplo) observados son de la siguiente manera:

Ppm total de peso 31.51 (peróxidos puros involucrados)
Temperatura máxima alcanzada: 238°C
Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 22.7 s
Conversión: 13.44%
CS global en peróxidos puros = 0.234 g/kg
Cantidad de LDPE producido: 30.2 g.

Los resultados (caso con T_{máx} a aproximadamente 250°C, relación molar de 23/65/12 como se define al inicio del ejemplo) observados son los siguientes:

Ppm total de peso 41.23 (peróxidos puros implicados)

Temperatura máxima alcanzada: 246°C

Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 20.5 s

Conversión: 14.50%

5 CS total en peróxidos puros = 0.284 g/kg

Cantidad de LDPE producido: 32.5 g

Estas polimerizaciones llevadas a cabo con una mezcla de peróxidos en la que el peróxido de alta temperatura Luperox® 270 se reemplaza con el dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-
10 propano muestran siempre T_{máx} del mismo nivel, pero que se alcanzan con un retraso de por lo menos cinco segundos en comparación con la síntesis del ejemplo 5 o bien con Luperox® 520 del ejemplo 6, esto a pesar de una buena reactividad como se puede ver por los grados de conversión que son comparables
15 a los obtenidos con Luperox® 520 (del ejemplo 6) y también consumos específicos que se mejoran adicionalmente en comparación con los del ejemplo 6.

Los dipercetales de acuerdo con la invención permiten mejores conversiones, especialmente en relación con el
20 peréster Luperox® 270, pero no todos los dipercetales reaccionan tan rápido. Por lo tanto, Luperox® 520 es mucho más rápido que el dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano a pesar de una estructura molecular muy estrecha y 1 minuto de temperatura de descomposición HLT.

Ejemplo 8:

Este ejemplo de mezclado de peróxido no está de acuerdo con la invención.

Este ejemplo se refiere a la producción de LDPE de acuerdo
 5 con el proceso descrito en el ejemplo 1, pero con una mezcla
 cóctel/ternaria de perésteres y dipercetal, es decir, Luperox®
 11M75/Luperox® 26/Luperox® 220M50 en la relación molar de 23
 (puro)/64/13 (dipercetal puro), a dos concentraciones globales
 de peróxidos, una que permite alcanzar $T_{\text{máx}}$ a aproximadamente
 10 240°C, la otra que permite alcanzar $T_{\text{máx}}$ a aproximadamente
 250°C, con una temperatura de iniciación de 145°C.

Los resultados (caso con $T_{\text{máx}}$ a aproximadamente 240°C, relación molar de 23/64/13 como se define al comienzo del ejemplo) observados son los siguientes:

15 Ppm de peso total 41.77 (peróxidos puros implicados)
 Temperatura máxima alcanzada: 244°C
 Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 19.2 s
 Conversión: 13.81%
 CS global en peróxidos puros = 0.353 g/kg.
 20 Cantidad de LDPE producido: 31.1 g

Los resultados (caso con $T_{\text{máx}}$ a aproximadamente 250°C, relación molar de 23/64/13 como se define al inicio del ejemplo) observados son los siguientes:

Ppm total en peso 58.14 (peróxidos puros implicados)
 25 Temperatura máxima alcanzada: 259°C

Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 18.5 s

Conversión: 15.71%

CS global en peróxidos puros = 0.434 g/kg

Cantidad de LDPE producido: 35.4 g.

5 Estas polimerizaciones llevadas a cabo con la mezcla de
peróxido ternario en la que el peróxido de alta temperatura
Luperox® 270 se reemplaza por dipercetal Luperox® 220M50
muestra una vez más la superioridad, en términos de
conversión y en términos de consumo específico, de usar un
10 dipercetal, pero como para el ejemplo 7, el tiempo necesario
para alcanzar $T_{\text{máx}}$ permanece más largo que cuando se elige
Luperox® 520M50 como dipercetal de la mezcla ternaria
(ejemplo 6), mientras que la estructura molecular y el HLT de
1 minuto de Luperox® 220M50 son, una vez más, similares a los
15 de Luperox® 520M50.

De acuerdo con los ejemplos 5, 6 y 7, parece que el
dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano no permite
reemplazar el Luperox® 270 debido a un cambio demasiado
grande en la $T_{\text{máx}}$, que va desde aproximadamente 15 segundos
20 hasta más de 20 segundos, a pesar de un consumo específico
que ha disminuido en general aproximadamente un 65%. Solo el
Luperox® 520M50 permite sustituir el peréster Luperox® 270
con beneficios tanto para la conversión como con una
disminución aún considerable de aproximadamente el 50% del
25 consumo específico de peróxidos en el cóctel ternario, sin

degradar la cinética. Sin embargo, el solicitante muestra, por ejemplo, en el ejemplo 7, que no es posible el uso del dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano como el único dipercetal para el intervalo de temperaturas de reacción
5 altas de 140-290°C y que la invención debería comprender de preferencia una mayoría de Luperox® 520M50 para permitir una productividad óptima (alta conversión en un corto tiempo de reacción).

Ejemplo 9:

10 Ejemplo de mezclado de peróxidos de acuerdo con la invención, usado en un cóctel de iniciadores.

Una polimerización de LDPE se llevó a cabo de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1, pero sobre la base de un cóctel de iniciadores Luperox® 11M75/Luperox®
15 26/Luperox® 520M50 (peroxipivalato de ter-butilo/peroxi-2-etilhexanoato de etilo/dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano) para compararlo con una polimerización llevada a cabo sobre la base de los mismos iniciadores, pero para la cual una porción del Luperox® 520M50 ha sido reemplazada por 2,2-
20 (di-ter-amilperoxi)-propano.

Ejemplo 9a:

Como referencia para este ejemplo, la producción de LDPE se llevó a cabo de acuerdo con el proceso descrito en el ejemplo 1, pero con una mezcla de cóctel/ternario de
25 perésteres y dipercetal, específicamente Luperox®

11M75/Luperox® 26/Luperox® 520M50 (peroxipivalato de ter-butilo/peroxi-2-etilhexanoato de ter-butilo/dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano) en la relación molar de 23.1 (puro)/65.1/11.8 (expresado como dipercetal puro), a una
5 concentración global de peróxidos que permite alcanzar T_{máx} a aproximadamente 250°C, con una temperatura de inicio de 145°C.

Polimerización de referencia del ejemplo 9:

Los resultados observados son los siguientes:

10 Ppm total de peso 48.4 (peróxidos puros implicados)

Temperatura máxima alcanzada: 250°C

Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 14 s

Conversión: 15.32%

CS total en peróxidos puros = 0.316 g/kg

15 Cantidad de LDPE producido: 34.5 g

Esta polimerización después se compara con la realizada con el cóctel de peróxidos descrito en el siguiente ejemplo:

Ejemplo 9b:

Polimerización de acuerdo con la invención del ejemplo
20 9: polimerización con cóctel de peróxidos como para la referencia del ejemplo 9, pero para la cual un tercio molar aproximadamente del percetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano se ha reemplazado con aproximadamente un tercio molar del dipercetal 2,2-di(di-ter-amilperoxi)-propano:

25 El proceso descrito en el ejemplo 1 se reproduce con la

siguiente composición del cóctel inyectado: Luperox® 11M75/Luperox® 26/Luperox® 520M50 (peroxipivalato de ter-butilo/peroxi-2-etilhexanoato de ter-butilo/2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano)/2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano) en la
 5 relación molar 23 (pura)/65.4/8/3.6, respectivamente, los dos últimos peróxidos dipercetales se expresan como puros, aunque están implicados en forma de dilución al 50% en isododecano.

Los resultados observados son los siguientes:

Ppm total de peso 51.55 (peróxidos puros implicados)

10 Temperatura máxima alcanzada: 251°C

Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 13.5 s

Conversión: 16.83%

CS total en peróxidos puros = 0.306 g/kg.

Cantidad de LDPE producido: 37.9 g.

15 El ejemplo 9b muestra que el uso de 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano reemplazando un tercio molar aproximadamente del 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano en una polimerización iniciada por un cóctel ternario compuesto por perésteres y un iniciador de peróxido de dipercetal de alta
 20 productividad, tal como 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano) permite aumentar la conversión en más de 1.5%, mientras conserva la cinética, mientras que el ejemplo 7 muestra que la sustitución total de 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano por 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano conduce a una extensión de la
 25 reacción de polimerización que es inaceptable en términos de

producción. El ejemplo 9b ilustra, por lo tanto, la ventaja de introducir una proporción no predominante del percetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano con el dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano en un cóctel de iniciadores que
5 contienen peréster y dipercetal.

Ejemplo 9c:

Polimerización de acuerdo con la invención del ejemplo 9: polimerización con cóctel de peróxidos como referencia para el ejemplo 9, pero para la cual aproximadamente 12% en
10 mol del percetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano se ha reemplazado con aproximadamente 12% en mol de dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano:

El proceso descrito en el ejemplo 1 se reproduce con el siguiente cóctel: Luperox® 11/Luperox® 26/dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano/dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-
15 propano en la relación molar 22.8 (pura)/64.7/11/1.5, respectivamente, los dos últimos peróxidos dipercetales se expresan como puros aunque están involucrados en forma de dilución al 50% en isododecano.

20 Los resultados observados son los siguientes:

Ppm total de peso 60.23 (peróxidos puros implicados)

Temperatura máxima alcanzada: 249°C

Tiempo para alcanzar la temperatura máxima: 14 s

Conversión: 15.81%

25 CS total en peróxidos puros = 0.311 g/kg

Cantidad de LDPE producido: 35.6 g.

El ejemplo 9c muestra nuevamente la ventaja de introducir una proporción no predominante del dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano con el dipercetal 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano en un cóctel de iniciadores que contienen peréster y componentes dipercetal.

Aunque la ganancia en la conversión y en la producción de resina es menor que la mostrada para el ejemplo 9b, ejemplo 9c, con 12% en mol en lugar de aproximadamente 30% en mol de 2,2-(di-ter-amilperoxi)-propano usado junto con 2,2-(di-ter-amilperoxi)-butano permite además una ganancia en la conversión del orden de la mitad del porcentaje de esta conversión.

Se hace constar que con relación a esta fecha, el mejor método conocido por la solicitante para llevar a la práctica la citada invención, es el que resulta claro de la presente descripción de la invención.