

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 668 474**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2013 PCT/EP2013/000726**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13149699**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2013 E 13709040 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2834279**

54 Título: **Proceso de polimerización de etileno por radicales a presión alta en el que el etileno se polimeriza con un grado de olefina poliinsaturada específico**

30 Prioridad:

02.04.2012 EP 12002399

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

18.05.2018

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**UEMATSU, TAKASHI;
HJERTBERG, THOMAS;
BERGQVIST, MATTIAS;
VOIGT, BJÖRN y
SULTAN, BERNT-ÅKE**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 668 474 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

Proceso de polimerización de etileno por radicales a presión alta en el que el etileno se polimeriza con un grado de olefina poliinsaturada específico

La presente invención se refiere a un proceso de copolimerización de etileno por radicales a presión alta en el que el etileno se copolimeriza conjuntamente con una olefina poliinsaturada.

En las reacciones de polimerización de etileno por radicales a presión alta, los monómeros de etileno y, opcionalmente, los comonómeros poliinsaturados, se polimerizan a presión muy alta, que habitualmente está por encima de 100 MPa, y a temperaturas habitualmente por encima de 100°C. La reacción de polimerización por radicales se inicia mediante la utilización de un iniciador de radicales, tal como O₂ o un peróxido.

A menudo es necesario calentar la mezcla de reacción comprimida para alcanzar una temperatura adecuada para que el iniciador de radicales se descomponga y, por tanto, comience la reacción de polimerización. Esto se hace normalmente haciendo pasar la mezcla de reacción (que aún no comprende el iniciador de radicales) a través de un precalentador, por ejemplo, tubos calentados. A pesar de que no hay presente ningún iniciador de radicales en el precalentador, se ha observado que a menudo se produce polimerización en las paredes del precalentador, produciendo una película polimérica fina que cubre la pared. Tal película reduce la eficacia de transferencia de calor. En lo sucesivo, esto se denomina "ensuciamiento del precalentador". En caso de que este ensuciamiento crezca rápidamente sin que se elimine, por ejemplo mediante la corriente de proceso a la misma velocidad, la temperatura promedio de la mezcla de reacción que entra al reactor disminuye. Dicha temperatura promedio puede incluso caer por debajo de la temperatura de descomposición deseada del iniciador de radicales. De este modo, el iniciador no puede formar radicales libres a la velocidad deseada y, de este modo, la velocidad de polimerización en el reactor en el que se introduce la mezcla de reacción puede reducirse considerablemente o la reacción puede incluso detenerse por completo. Pasar el iniciador de radicales sin reaccionar a través del reactor es motivo de preocupación de seguridad importante, ya que la reacción de polimerización puede iniciarse en ubicaciones no deseadas dentro de la planta.

En el caso de un comonómero poliinsaturado que tenga, como mínimo, dos dobles enlaces no conjugados, normalmente solo uno de los dobles enlaces se incorpora a la cadena polimérica principal durante la polimerización, por lo que los demás no se ven afectados y, de este modo, aumenta el contenido de dobles enlaces del polímero. Tal contenido de dobles enlaces incrementado mejora las propiedades de reticulación del polímero. Se ha observado que ya se puede producir ensuciamiento en las alimentaciones de etileno puro. Sin embargo, en el caso de que la mezcla de reacción contenga comonómeros poliinsaturados, la mezcla de reacción es todavía más propensa al ensuciamiento, por ejemplo, ensuciamiento del precalentador, en comparación con la alimentación de etileno puro.

De este modo, existe la necesidad de un proceso de polimerización de etileno por radicales a presión alta, en el que se evite el ensuciamiento del precalentador o, como mínimo, se reduzca significativamente.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el objetivo anterior se puede lograr utilizando grados específicos de olefina poliinsaturada en un proceso de copolimerización de etileno por radicales a presión alta en el que el etileno se polimeriza conjuntamente con olefina poliinsaturada.

De este modo, la presente invención da a conocer un proceso de polimerización de etileno por radicales a presión alta en el que se polimeriza etileno con una olefina poliinsaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos dobles enlaces no conjugados de los cuales, como mínimo, uno está en el extremo, caracterizado por que se utiliza un grado de olefina poliinsaturada como material de partida que da un porcentaje de menos del 6,3% en la prueba de conversión cero.

Se considera que el ensuciamiento del precalentador se debe a las impurezas contenidas en la mezcla de reacción que se originan a partir del grado utilizado de la olefina poliinsaturada. Se cree que estas impurezas generan radicales libres que, a su vez, inician la reacción de polimerización antes de la adición del iniciador de radicales.

Para determinar si es probable que una mezcla de reacción produzca ensuciamiento del precalentador, la mezcla de reacción que se introduce en el reactor (sin el iniciador de radicales) se somete a 200 MPa y a 230°C y se determina el grado de conversión (es decir, polimerización/oligomerización). Dado que se analiza la mezcla completa que también está presente antes de introducir el iniciador de radicales, se puede determinar de forma fiable qué grado de conversión se produce a qué temperatura y, de este modo, se puede determinar fácilmente el grado de la olefina poliinsaturada adecuado con unos pocos experimentos. Este procedimiento se denomina "prueba de conversión cero" y se describe con detalle en la parte experimental.

Al utilizar esta prueba, se pueden seleccionar los grados de olefina poliinsaturada que evitan el ensuciamiento del precalentador no deseado o, como mínimo, muestran un ensuciamiento del precalentador significativamente reducido. Como resultado, la temperatura de la mezcla de reacción antes de añadir el iniciador de radicales es más

estable y, de este modo, las propiedades del producto obtenido son más homogéneas. Además, se evita pasar el iniciador de radicales sin reaccionar a través del reactor.

Mediante el proceso de acuerdo con la presente invención, la temperatura de la mezcla de reacción antes de añadir el iniciador de radicales es más estable y, a su vez, se pueden mantener condiciones de reacción estables que conducen a propiedades de producto más homogéneas. Además, se mejora la seguridad a medida que el iniciador de radicales se descompone cuando se desee. Además, no es necesario modificar las condiciones del proceso durante el proceso dependiendo de la temperatura variable de la mezcla de reacción antes de añadir el iniciador de radicales, es decir, la alimentación del iniciador.

En la presente invención, la expresión "proceso de polimerización" denota que, en el proceso, dos o más monómeros diferentes se copolimerizan. De este modo, en el proceso de polimerización de la presente invención también se pueden copolimerizar tres, cuatro o más comonómeros diferentes.

En consecuencia, el polímero de etileno producido en el proceso de la presente invención puede contener dos o más comonómeros diferentes.

Normalmente, no se utilizan más de cinco comonómeros diferentes en el proceso de polimerización de la presente invención, preferentemente no más de cuatro comonómeros diferentes y, de la forma más preferente, no más de tres comonómeros diferentes.

Además, habitualmente, en una planta de polimerización de etileno a presión alta se produce más de un producto con diferentes composiciones de manera continua. Es deseable que el desplazamiento de la producción de un producto a otro pueda realizarse lo más rápido posible, de modo que se pierda el menor tiempo posible de producción y que se produzca la menor cantidad posible de productos intermedios, que no cumplen las especificaciones de ninguno de los productos primero o segundo.

Al cambiar de un producto a otro, los residuos presentes en las capas de ensuciamiento del precalentador pueden separarse de las paredes y contaminar el producto obtenido. De este modo, se necesita más tiempo hasta que el polímero obtenido de la planta cumpla la especificación del segundo producto. De este modo, al reducir o incluso evitar el ensuciamiento del precalentador, se reduce el tiempo de intercambio. El tiempo de intercambio se define como el tiempo desde que se obtiene el último producto polimérico de acuerdo con la especificación para el primer producto hasta que se obtiene el primer polímero con la especificación para el segundo producto. De este modo, con los procesos de las dos realizaciones de la presente invención, el cambio de un producto a otro es más rápido.

En la presente invención, la mezcla de reacción comprende etileno, el comonómero poliinsaturado y, opcionalmente, uno o más de los compuestos adicionales descritos en el presente documento.

Preferentemente, se utiliza un grado de olefina poliinsaturada como material de partida que tiene una temperatura de descomposición medida por DSC de 130°C o más.

A menos que se mencione explícitamente lo contrario, se describen las siguientes características preferentes de la presente invención.

Preferentemente, el grado de la olefina poliinsaturada utilizado da un porcentaje menor que el 5,0% en la prueba de conversión cero, más preferentemente, el grado de la olefina poliinsaturada utilizado da un porcentaje de menos del 3,5% en la prueba de conversión cero, incluso de la forma más preferente, el grado de la olefina poliinsaturada utilizado produce un porcentaje de menos del 2,0% en la prueba de conversión cero.

En la presente invención, la prueba de conversión cero se lleva a cabo a 200 MPa y a 230°C.

Aunque la pureza de la olefina poliinsaturada, es decir, la cantidad de impurezas, puede determinarse por varios medios, la cantidad de impurezas (no definidas) individuales no suele ser decisiva se produzca o no el ensuciamiento del precalentador, sino el tipo de impurezas. De este modo, una cantidad elevada de impurezas que no provoquen ensuciamiento del precalentador es, por supuesto, menos problemática en comparación con una pequeña cantidad de impurezas que provocan el ensuciamiento del precalentador.

Tal como ya se ha indicado anteriormente, se cree que los radicales no deseados que se forman y se originan a partir de las impurezas del grado de la olefina poliinsaturada utilizado son predominantemente responsables del ensuciamiento del precalentador. Normalmente, tales radicales se forman tras la descomposición térmica.

La temperatura de descomposición de un compuesto o mezcla de compuestos se puede determinar mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la presente invención, la temperatura de descomposición indica la temperatura a la cual la reacción exotérmica alcanza su máximo de acuerdo con el termograma de la DSC. El tipo de impurezas afecta a la forma de este pico y, de este modo, la descomposición real puede comenzar a una temperatura más baja.

Sin embargo, las impurezas pueden tener una temperatura de descomposición baja y, de este modo, pueden formar radicales, que, a su vez, causan ensuciamiento. Se ha descubierto que los grados de la olefina poliinsaturada que tienen una temperatura de descomposición medida mediante DSC, como mínimo, de 130°C son particularmente ventajosos en el proceso de acuerdo con la presente invención.

Preferentemente, el grado de olefina poliinsaturada utilizado como material de partida tiene una temperatura de descomposición medida mediante DSC de 140°C o más.

En la presente invención, "grado de olefina poliinsaturada" indica la olefina poliinsaturada que contiene impurezas, por ejemplo, subproductos del proceso de fabricación que no se han separado. De este modo, los intervalos de concentración anteriores para el grado de la olefina poliinsaturada se refieren al grado que incluye las impurezas. A veces, la separación de dichos subproductos no es ni siquiera razonable en los aspectos comerciales. Normalmente, el contenido de impurezas es del 20% en peso o menos en función del grado de la olefina poliinsaturada.

Se ha descubierto que incluso una pureza comparativamente baja del 85% del grado de la olefina poliinsaturada puede ser adecuada. De este modo, preferentemente, el grado de la olefina poliinsaturada tiene una pureza del 85% o superior, más preferentemente tiene una pureza del 90% o superior, incluso más preferentemente del 95% o superior y, de la forma más preferente, del 98% o superior.

La polimerización de (co)polímeros de etileno por polimerización iniciada por radicales libres a presión elevada (denominada polimerización por radicales a presión alta) es, desde hace mucho tiempo, conocida en la materia. Generalmente, la polimerización se realiza haciendo reaccionar los monómeros bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, hidroperóxidos y oxígeno o compuestos azoicos, usualmente oxígeno, peróxidos o compuestos azoicos, en un reactor a una temperatura de 80°C a 350°C y a una presión de 100 a 500 MPa.

Habitualmente, la polimerización se lleva a cabo en una autoclave o en un reactor tubular, habitualmente de manera continua. El proceso de autoclave puede realizarse, por ejemplo, en un reactor de autoclave agitado. El reactor de autoclave agitado se divide habitualmente en zonas separadas. El patrón de flujo principal es desde la zona o zonas superiores a la zona o zonas inferiores, pero se permite la mezcla posterior y, a veces, se desea. El agitador está diseñado, preferentemente, para producir patrones de mezcla y flujo eficaces a una velocidad de rotación adecuada seleccionada por un experto en la materia. La mezcla comprimida normalmente se enfría y se introduce en una o más de las zonas del reactor. Los iniciadores de radicales también se pueden inyectar en una o más zonas a lo largo del reactor. Como iniciador de radicales, puede utilizarse cualquier compuesto o una mezcla de los mismos que se descomponga en radicales a una temperatura elevada. Los iniciadores de radicales que se pueden utilizar están disponibles comercialmente, por ejemplo, peróxido de di-terc-butilo. La reacción de polimerización es exotérmica y, después de la puesta en marcha (a temperatura elevada, por ejemplo de 80 a 150°C para crear los primeros radicales), el calor exotérmico generado sostiene la reacción. La temperatura en cada zona está controlada principalmente por la mezcla de alimentación entrante enfriada y el flujo de peróxido. Las temperaturas adecuadas oscilan entre 80 y 300°C y las presiones de 100 a 300 MPa. La presión puede medirse, como mínimo, en la etapa de compresión y, después, en el reactor de autoclave. La temperatura se mide habitualmente para cada zona del reactor de autoclave.

Sin embargo, la reacción de polimerización de etileno por radicales a presión alta se realiza, preferentemente, en un reactor tubular.

Generalmente, la conversión de los monómeros es mayor en un reactor tubular que en un reactor de autoclave. Además, mediante polimerización en un reactor tubular, se pueden proporcionar (co)polímeros de etileno con una estructura de ramificación muy adecuada para la reticulación de los mismos.

Los reactores tubulares son reactores de alimentación simple o de alimentación múltiple, incluidos los reactores de alimentación dividida. En un reactor tubular de alimentación simple (también denominado reactor de alimentación frontal), el flujo total de monómero se alimenta a la entrada de la primera zona de reacción. En un reactor tubular de alimentación múltiple, los monómeros se introducen en el reactor en varias ubicaciones a lo largo del reactor. En un reactor de alimentación dividida, las mezclas de monómeros comprimidos se dividen en dos corrientes y se introducen en el reactor en diferentes lugares de las mismas.

Los reactores tubulares incluyen una o más zonas de reacción. La reacción se inicia en cada zona mediante la inyección de un iniciador de radicales. Antes de la primera zona, la mezcla de reacción generalmente se pasa a través de un precalentador para alcanzar una temperatura adecuada para el inicio de la primera zona. Tras la inyección del iniciador de radicales, se obtiene un primer pico de temperatura de reacción mediante la polimerización exotérmica. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción disminuye enfriando a través de las paredes del tubo mientras que el monómero y la mezcla de reacción del polímero fluyen a lo largo de la primera zona de reacción. La siguiente zona de reacción se define, de nuevo, mediante la inyección de un iniciador de radicales sobre el que se obtiene un segundo pico de temperatura de reacción y una posterior disminución de la temperatura de la mezcla de reacción a lo largo de la segunda zona de reacción. El número de puntos de inyección del iniciador determina de este modo el número de zonas de reacción. Un reactor tubular para la producción de copolímeros de etileno mediante polimerización por radicales a presión alta comprende habitualmente un total de dos a cinco zonas

de reacción.

Al final de la última zona de reacción, la temperatura y la presión de la mezcla de reacción, incluido el producto de reacción, se reducen, normalmente en dos etapas, utilizando un separador de presión alta y un separador de baja presión. Se recupera el producto polimérico resultante y los monómeros que no han reaccionado normalmente se reciclan de vuelta al reactor. Se pueden encontrar más detalles sobre la producción de (co)polímeros de etileno por polimerización por radicales a presión alta en "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 6, (1986), páginas 383 a 410. En caso de que la polimerización se lleve a cabo en un reactor tubular, la mezcla de reacción que comprende etileno y la olefina poliinsaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como

mínimo, dos dobles enlaces no conjugados de los cuales, como mínimo, uno es terminal normalmente se precalienta generalmente antes de entrar en la zona de reacción. El precalentamiento normalmente se realiza mediante un precalentador aguas arriba del reactor. Sin embargo, la mezcla de reacción que comprende etileno y la olefina poliinsaturada que comprende, como

mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos dobles enlaces no conjugados de los cuales, como mínimo, uno es terminal también puede precalentarse antes de la introducción en la zona de reacción en caso de que el proceso no se lleve a cabo en un reactor tubular. Incluso en el caso de que no se utilice un precalentador separado, es decir, no se pueda producir ensuciamiento en un precalentador de este tipo, el proceso de las realizaciones de la presente invención también es ventajoso ya que puede evitarse la polimerización prematura antes de introducir el iniciador de radicales en la mezcla de reacción e,

incluso después de introducir el iniciador de radicales, se evitan las reacciones secundarias no deseadas. Preferentemente, la olefina poliinsaturada comprende, como mínimo, 7 átomos de carbono, más preferentemente, como mínimo, 8 átomos de carbono. La olefina poliinsaturada generalmente comprende 30 átomos de carbono o menos.

La olefina poliinsaturada es, preferentemente, una olefina de C_6 a C_{20} , más preferentemente la olefina poliinsaturada es una olefina de C_6 a C_{16} .

No conjugado indica que hay, como mínimo, un átomo presente entre los átomos de dos dobles enlaces diferentes. Preferentemente, hay presentes, como mínimo, dos, más preferentemente, como mínimo, tres y, de la forma más preferente, como mínimo, cuatro átomos entre los átomos de dos dobles enlaces diferentes. Estos átomos presentes entre los átomos de carbono de dos dobles enlaces diferentes son, preferentemente, átomos de carbono.

Preferentemente, todos los dobles enlaces en la olefina poliinsaturada son dobles enlaces carbono-carbono.

La olefina poliinsaturada normalmente comprende no más de cuatro dobles enlaces no conjugados, preferentemente no más de tres dobles enlaces no conjugados y, de la forma más preferente, dos dobles enlaces no conjugados, es decir, es un dieno.

Además, la olefina poliinsaturada tiene, preferentemente, una cadena de carbonos lineal.

La olefina poliinsaturada está, preferentemente, libre de heteroátomos.

Preferentemente, todos los dobles enlaces en la olefina poliinsaturada son dobles enlaces terminales.

De la forma más preferente, la olefina poliinsaturada se selecciona de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno, 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno, o mezclas de los mismos, más preferentemente de 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno y 1,13-tetradecadieno.

Además de los dobles enlaces no conjugados, el compuesto poliinsaturado puede comprender dobles enlaces conjugados, pero, preferentemente, está libre de dobles enlaces conjugados.

Otras realizaciones preferentes de la olefina poliinsaturada son todas aquellas descritas en el documento WO 93/08222. Es particularmente preferente el 1,7-octadieno.

El 1,7-octadieno disponible comercialmente se prepara habitualmente mediante la conversión térmica de cicloocteno a aproximadamente 520-680°C sin ningún catalizador, como se describe, entre otros, en el documento GB 935.724. Aunque se puede obtener una pureza de hasta 99% de acuerdo con el documento GB 935.724, se ha descubierto que incluso una pureza tan elevada puede provocar un importante ensuciamiento del precalentador.

Como alternativa, el 1,7-octadieno se puede producir mediante un proceso catalítico, por ejemplo, tal como se describe en el documento EP 0 704 417. En el proceso de acuerdo con el documento EP 0 704 417, el butadieno se hace reaccionar con ácido fórmico en presencia de un catalizador de paladio.

Se ha descubierto que incluso cuando se utiliza una pureza baja, tal como del 85% o más, de 1,7-octadieno producido catalíticamente, se puede obtener una conversión cero de menos del 6,3%.

De este modo, el grado de 1,7 octadieno utilizado en el proceso de acuerdo con la presente invención se ha producido, preferentemente, mediante un proceso catalítico.

Preferentemente, en caso de que el grado de 1,7 octadieno utilizado se haya producido por un proceso catalítico, el grado de 1,7 octadieno utilizado tiene una pureza del 85% o superior, más preferentemente tiene una pureza del 90% o superior, incluso más preferentemente del 95% o más y, de la forma más preferente, del 98% o más.

Normalmente, en los procesos de polimerización de etileno por radicales a presión alta, se utiliza un agente de transferencia de cadena para controlar el peso molecular del polímero producido. Los agentes de transferencia de cadena pueden ser compuestos no polares, por ejemplo, alfa-olefinas de cadena lineal o ramificada con de tres a seis átomos de carbono, tales como propileno, o pueden ser compuestos polares, siendo, por ejemplo, compuestos saturados de cadena lineal o ramificada que tienen un grupo con un heteroátomo tal como N, S, O, por ejemplo, un grupo hidroxilo, carbonilo, carboxilo, alcoxilo, aldehído, éster, nitrilo o sulfuro.

De este modo, la mezcla de reacción comprende, preferentemente, un agente de transferencia de cadena.

El agente de transferencia de cadena se selecciona, preferentemente, entre aldehídos, cetonas, alcoholes,

hidrocarburos saturados, alfa-olefinas o mezclas de los mismos, más preferentemente, el agente de transferencia de cadena se selecciona entre propionaldehído, metiletilcetona, propileno, alcohol isopropílico o mezclas de los mismos.

5 Preferentemente, el agente de transferencia de cadena está presente en la mezcla de reacción a una concentración, como mínimo, del 0,01% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 0,1% en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, del 0,2% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.

10 El agente de transferencia de cadena presente preferentemente en la mezcla de reacción a una concentración del 10% en peso o menos, más preferentemente del 7% en peso o menos y, de la forma más preferente, del 5% en peso o menos basado en el peso total de la mezcla de reacción.

15 Preferentemente, el grado de la olefina poliinsaturada está presente en la mezcla de reacción a una concentración, como mínimo, del 0,01% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 0,03% en peso, incluso más preferentemente, como mínimo, del 0,06% en peso basado en el peso total de la mezcla de reacción.

20 El grado de la olefina poliinsaturada está presente, preferentemente, en la mezcla de reacción a una concentración del 5% en peso o menos, más preferentemente del 3% en peso o menos y, de la forma más preferente del 2% en peso o menos, basado en el peso total de la mezcla de reacción.

Normalmente, el etileno está presente en la mezcla de reacción a una concentración del 85% en peso o más.

25 En el caso de que esté presente un precalentador, los contenidos anteriores de olefina poliinsaturada se refieren, preferentemente, al contenido cuando sale del precalentador. En caso de que no esté presente un precalentador, los contenidos anteriores de la olefina poliinsaturada y etileno se refieren, preferentemente, al contenido de la mezcla de reacción en el momento en que se añade el iniciador de radicales, pero la reacción no ha comenzado.

30 En caso de que esté presente más de una zona de reacción, la expresión "zona de reacción" se refiere a la primera zona de reacción en la que se añade el iniciador de radicales. Normalmente, la zona o zonas de reacción se localizan en un reactor.

35 En caso de que se utilice un precalentador, preferentemente, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de 100°C o superior, más preferentemente, 120°C o superior y, de la forma más preferente, 140°C o mayor, antes de entrar en la zona de reacción. Normalmente, la mezcla de reacción se precalienta a una temperatura de 200°C o menor.

40 La copolimerización puede implementarse en presencia de uno o más comonómeros diferentes que pueden copolimerizarse con etileno y olefina poliinsaturada. Tales comonómeros olefínicamente insaturados, de forma ventajosa, vinílicamente incluyen (a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (b) alfa-olefinas, tales como propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, (c) (met)acrilatos, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo y (met)acrilato de butilo, (d) ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, (e) derivados de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica, (f) éteres de vinilo, tales como éter de vinilmetilo y éter de vinilfenilo, y (g) compuestos aromáticos de vinilo, tales como estireno y alfa-metilestireno.

45 La copolimerización con otros comonómeros además de la olefina poliinsaturada se aplica, en particular, cuando se desea hacer una composición polimérica reticulable menos cristalina o más polar o ambas cosas. En ese caso, el comonómero (o termonómero) debería incluir, como mínimo, un grupo polar, tal como un grupo siloxano, silano, amida, anhídrido, carboxílico, carbonilo, acilo, hidroxilo o éster.

Los ejemplos de dichos comonómeros incluyen los grupos (a), (c), (d), (e) y (f) mencionados anteriormente.

50 Entre estos comonómeros, se prefieren los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen 1-4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo y (met)acrilato de alcoholes que tienen 1-4 átomos de carbono, tales como metil(met)acrilato de metilo. Los comonómeros especialmente preferentes son acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo. Se pueden utilizar dos o más de tales compuestos olefínicamente insaturados en combinación. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "ácido (met)acrílico" pretende abarcar ácido acrílico, así como ácido metacrílico.

55 Si está presente, el contenido de comonómeros diferentes de la olefina además de la olefina poliinsaturada puede representar el 70% en peso del componente (C), preferentemente del 0,5 al 35% en peso, de la forma más preferente del 1 al 30% en peso del componente (C).

60 La presente invención se refiere, además, a la utilización de un grado de olefina poliinsaturada como material de partida en un proceso de polimerización de etileno por radicales a presión alta, en el que el etileno se polimeriza con una olefina poliinsaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos dobles enlaces no conjugados de los cuales, como mínimo, uno es terminal caracterizado por que el grado de la olefina poliinsaturada utilizado produce un porcentaje de menos del 6,3% en la prueba de conversión cero.

65 La presente invención se ilustrará adicionalmente mediante los ejemplos que se describen a continuación.

Procedimientos y ejemplos

Prueba de conversión cero

Se utiliza una configuración que consiste en un compresor de etapas múltiples, un reactor de tanque con agitación continua (CSTR) y una válvula fina para controlar la presión. El volumen interno del reactor es de aproximadamente 50 ml, tal como se describe en

- Buback, M.; Busch, M.; Lovis, K.; Mahling, F.-O.; Chemie Ingenieur Technik (67) no. 12 págs. 1652–1655; y
- Buback, M.; Busch, M.; Lovis, K.; Mahling, F.-O. Chem.-Ing.-Tech. 66 (1994) no. 4, págs. 510–513.

Las bobinas de calentamiento eléctrico permiten calentar las paredes del reactor a una temperatura deseada antes de cada experimento y, de este modo, se pueden obtener condiciones similares a las de un precalentador en una planta. No se añade ningún iniciador de radicales libres, por ejemplo peróxido, oxígeno. La conversión se calcula como el peso promedio de polímero formado por unidad de tiempo dividido por las velocidades de alimentación de los reactivos. El reactor se calienta a una temperatura de 230°C. Se inyecta en el reactor un flujo de 1.000 g de etileno y 2,5 g de propionaldehído por hora hasta que se alcanzan condiciones estables a una presión de 200 MPa y una temperatura promedio del reactor de ~225°C. A continuación, se introduce en el reactor un flujo de 4 g/h de el grado de la olefina poliinsaturada (por ejemplo, 1,7-octadieno) y 4 g/h de heptano (disolvente). Dependiendo de la reactividad, la temperatura en el reactor puede aumentar. La conversión se calcula después de obtener condiciones de estado de equilibrio en el reactor. En la presente invención, se obtienen condiciones de estado en equilibrio en el caso de que la temperatura no cambiara más de +/- 1,0°C durante un período de 10 minutos.

Se descubrió que cuando se alimenta solo etileno (99,75%) y propionaldehído (0,25%) se obtuvo una conversión cero de típicamente ~ 0,5-1%. El heptano también mostró una conversión cero en el mismo intervalo. Este caso proporciona la conversión total cero.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de descomposición se midió con calorímetro de barrido diferencial Mettler TA820. La muestra de olefina poliinsaturada (por ejemplo, 1,7-octadieno) se introdujo en un recipiente sellable resistente a la presión. La medición se inició a una temperatura de 40°C y, después, se incrementó (subió) a 5°C/min hasta alcanzar una temperatura de 200°C. El flujo de calor (W/g) se midió durante el aumento de temperatura.

La temperatura de descomposición se define como la temperatura a la cual la reacción exotérmica alcanza su valor máximo definido por el flujo de calor.

La pureza del gas se proporciona definida como % en peso.

La pureza se determinó con un cromatógrafo de gases Varian 450 que tiene un FID con Galaxie CDS y colon VF-1ms, 60 m x 0,32 mm X 1,0 µm. Se inyecta 1 µl y el área de la GC en % de olefina poliinsaturada (por ejemplo, 1,7-octadieno) se calcula como pureza. El procedimiento es aplicable para todos los comonomeros según la reivindicación 1.

Temperatura del inyector: 150°.

Perfil de temperatura: 60°C durante 10 min; aumento de 10°C por minuto hasta 250°C; 250°C durante 2 minutos = 31 minutos en total, flujo de He 1,0 ml/min.

Temperatura del detector: 250°C.

Rango del detector: X 11

Flujo de acumulación	29 ml/min
Flujo de Hidrógeno	30 ml/min
Flujo de aire	300 ml/min

EJEMPLOS

Para la prueba de conversión cero, se han utilizado grados de octadieno obtenidos de Kuraray Co., Ltd. (JP) y Evonik Industries AG (DE).

En cada ejecución, la alimentación consistió en

ES 2 668 474 T3

98,95% en peso	etileno
0,4% en peso	Grado de 1,7-octadieno
0,4% en peso	heptano (diluyente para 1,7-octadieno)
0,25% en peso	propionaldehído,

El propionaldehído se agrega para controlar el peso molecular del polímero.

Mediciones de DSC y conversión cero

5

No.	Composición de la muestra	Pico de DSC (°C)	Conversión
1	Octadieno 97%, Kuraray	141,5	3,5%
2	Octadieno 97%, Evonik	140,9	5%
3	Octadieno 87%, Kuraray	127,6	9%
4	Sin octadieno	—	< 1%

REIVINDICACIONES

1. Proceso de polimerización de etileno por radicales a presión alta en el que el etileno se polimeriza con una olefina poliinsaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos dobles enlaces no conjugados, de los cuales, como mínimo, uno es terminal, **caracterizado por que** se lleva a cabo una prueba de conversión cero en la mezcla de reacción (sin iniciador de radicales) a 200 Mpa y 230°C y una grado de olefina poliinsaturada que da un porcentaje inferior al 6,3% en la prueba de conversión cero, se utiliza como material de partida.
2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el grado de la olefina poliinsaturada utilizado como material de partida tiene una temperatura de descomposición medida mediante DSC de 130°C o más.
3. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de polimerización de etileno por radicales a presión alta se realiza en un reactor tubular.
4. Proceso, según la reivindicación 3, en el que la mezcla de reacción se calienta antes de entrar en la zona de reacción.
5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción comprende un agente de transferencia de cadena.
6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el grado de la olefina poliinsaturada está presente en una concentración del 0,01% al 5%, basado en el peso total de la mezcla de reacción.
7. Utilización de la prueba de conversión cero para seleccionar un grado de olefina poliinsaturada que da un porcentaje de menos del 6,3% en la prueba de conversión cero para su utilización como material de partida en un proceso de polimerización de etileno por radicales a presión alta en el que el etileno se polimeriza con una olefina poliinsaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos dobles enlaces no conjugados, de los cuales, como mínimo, uno es terminal.