

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 439 465**

(51) Int. Cl.:

**C07C 409/00** (2006.01)  
**C07C 409/38** (2006.01)  
**C07C 409/16** (2006.01)  
**C07C 409/32** (2006.01)  
**C07C 407/00** (2006.01)  
**C08K 5/14** (2006.01)  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08F 12/08** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2001 E 01986414 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 1343755**

---

(54) Título: **Formulaciones de peróxido orgánico transportables y envasadas de manera segura que comprenden flemadores reactivos**

(30) Prioridad:

**22.12.2000 US 257486 P  
05.02.2001 EP 01200427**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.01.2014**

(73) Titular/es:

**AKZO NOBEL N.V. (100.0%)  
VELPERWEG 76  
6824 BM ARNHEM, NL**

(72) Inventor/es:

**WAANDERS, PETRUS PAULUS;  
FISCHER, BART y  
ROES, JOHANNES ISODORUS**

(74) Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 439 465 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

Formulaciones de peróxido orgánico transportables y envasadas de manera segura que comprenden flemadores reactivos

- 5 La invención se refiere a un método para producir un polímero mediante un procedimiento de polimerización radicálica que implica el uso de un contenedor que contiene formulaciones de peróxido orgánico específicas que se pueden manipular, producir y transportar por vía marítima de una manera segura y donde las formulaciones de peróxido orgánico contenidas en el mismo se pueden usar en procedimientos de polimerización donde el polímero resultante presenta un nivel reducido de residuos no deseados de flemadores de bajo peso molecular y/o inertes.
- 10 Desde hace tiempo se conocen los peróxidos orgánicos. Debido a los peligros de seguridad asociados a la mayoría de ellos, con frecuencia se diluyen con uno o más disolventes específicos, también conocidos como flemadores. Los flemadores clásicos son hidrocarburos y ésteres, tales como los ftalatos.
- 15 La patente de EE.UU. 4.131.728 desvela un procedimiento de polimerización que emplea peróxidos sensibles a los impactos en flemadores mejorados. Los flemadores mejorados son monómeros específicos que no se homopolimerizan. Los monómeros flemadores adecuados ejemplificados son anhídrido maleico y citrácónico y ésteres de los mismos, fumaratos y fumaronitrilos, cinamatos y cinamonitrilos y estilbeno.
- 20 La patente de EE.UU. 4.029.875 desvela un procedimiento de polimerización de etileno que emplea una mezcla de peróxidos orgánicos y olefinas cíclicas, estireno u homólogos de estireno que soportan sustituyentes alquílicos en el núcleo bencénico para reducir el consumo de iniciador en el procedimiento y mejorar las propiedades ópticas y mecánicas del polietileno producido.
- 25 En la patente internacional WO 96/03397, que describe formulaciones de cetonas cíclicas, seguras, particulares, se menciona una variedad de flemadores potenciales. Sin embargo, los peróxidos de cetona, incluyendo peróxidos de cetona cíclicos, no son el objeto de la presente invención. Se observa que Akzo Nobel comercializa formulaciones de peroximaleato de terc-butilo en disolvente de maleato de dibutilo para uso específico en procedimientos de curado de resina de poliéster insaturada con perfiles de curado específicos.
- 30 Aunque se conocen muchos flemadores y aunque se han combinado compuestos reactivos con algunos peróxidos orgánicos antes, hay una necesidad en la industria de formulaciones de peróxido envasadas que se puedan producir, manipular y transportar por vía marítima de una manera segura y donde las formulaciones de peróxido, cuando se usen en reacciones de polimerización, no conduzcan a la presencia de flemadores no deseados en la resina que se produce. La necesidad más urgente es para el suministro de peróxidos para uso en la industria de los compuestos estirénicos y de la (co)polimerización de etileno a alta presión, donde el flemador como tal no debería acabar en la resina final. Sin embargo, dichas formulaciones mejoradas que reducirían la cantidad de productos de bajo peso molecular (< 1.000 Dalton), especialmente disolventes, en el producto final podrían ser beneficiosas también en el procedimiento para fabricar resinas acrílicas, para modificar polímeros, por ejemplo, polipropileno y para curar o reticular polímeros, tales como polietileno y resinas de poliéster insaturadas.
- 35 En la industria de los compuestos estirénicos se prefiere, especialmente cuando se produce poliestireno expandible usando un procedimiento de polimerización en suspensión, que el flemador sea de naturaleza apolar para evitar que la resina final se haga más hidrófila, que interfiere con el procedimiento de formación de espuma. Debido a la naturaleza del procedimiento de polimerización, se usan cantidades relativamente pequeñas de formulaciones de peróxido concentradas, preferiblemente técnicamente puras. Tradicionalmente, los contenedores transportados por vía marítima para uso en esta industria tienen menos de 500 litros, preferiblemente menos de 250 litros, más preferiblemente menos de 30 litros de tamaño. Por razones económicas y para reducir la cantidad de material de embalaje, el contenedor contendrá preferiblemente más de 1 litro, más preferiblemente más de 2 litros, lo más preferiblemente más de 10 litros del peróxido (flemitizado), tal como los Nourytainers® ex Akzo Nobel. Hay una necesidad de un reemplazo "intercambiable" para los productos existentes, a fin de que no sea necesario cambiar las recetas de polimerización, que conduce a un producto mejorado (que contiene compuestos de peso molecular menor). Sin embargo, también hay una necesidad de formulaciones de peróxido más diluidas que, por ejemplo, se puedan dosificar de manera automática y/o almacenar de manera segura en tanques de almacenaje de gran tamaño (200 litros, preferiblemente 500 litros o más).
- 40 En el procedimiento de (co)polimerización de etileno a alta presión, se suministran típicamente formulaciones de peróxido muy diluidas, que contienen con frecuencia sólo 10-40% p/p de peróxido y 60-90% p/p de flemador. En particular en estos procedimientos es muy deseable que la mayoría si no todo el flemador se consuma o reaccione, a fin de que el polímero resultante contenga una cantidad de flemador aceptablemente baja. Se observa que debido a que se tienen que suministrar formulaciones de peróxido bastante diluidas, se prefiere que las características de
- 45
- 50
- 55

seguridad de las formulaciones sean tales que el envase en que se transportan por vía marítima las formulaciones de peróxido tenga al menos 200 litros, preferiblemente al menos 1.000 litros, lo más preferiblemente más de 10.000 litros de tamaño.

Además, hay un prejuicio contra los contenedores grandes para transporte marítimo y almacenaje que contienen peróxidos junto con compuestos reactivos por temor a aumentar los peligros asociados a la manipulación de dichos peróxidos orgánicos. Más en particular, los contenedores que contienen un peróxido mostrarán una descomposición térmica descontrolada, también conocida como una explosión térmica, siempre que el calor que se desarrolle en el envase debido a descomposición del peróxido sea mayor que el calor transmitido a los alrededores. Cuanto mayor sea un contenedor (práctico), menor será la relación superficie a volumen. Por lo tanto, el embarque en contenedores mayores es más peligroso. Siempre se ha esperado que la presencia de compuestos reactivos en formulaciones de peróxido de cómo resultado un producto menos seguro, debido a que el calor de reacción contribuirá al calor que se esté generando, mientras no aumente la transferencia de calor a los alrededores. Por lo tanto, el embarque de peróxidos disueltos en compuestos reactivos nunca ha sido comercializado, salvo algunos peroxidicarbonatos que se han transportado por vía marítima en monómeros con grupos insaturados alílicos que no se polimerizan fácilmente y deben ser transportados por vía marítima a una temperatura muy baja e impráctica de - 20°C o en monómeros que no se homopolimerizan en absoluto (que significa que no se convierte más de 1% del monómero en un ensayo donde se mantiene una mezcla de relación en peso 1:1 de monómero y peróxido a 40°C durante un periodo de 100 horas).

Sorprendentemente, se ha encontrado que los contenedores con un tamaño mayor que 1 litro y que contienen peróxidos orgánicos y diluyentes reactivos se pueden transportar por vía marítima, sin embargo, de una manera segura a temperaturas por encima de -20°C, preferiblemente por encima de -10°C, más preferiblemente por encima de 0°C. El uso del diluyente reactivo proporciona el beneficio de flemador no ligado reducido en el polímero (a fin de que el polímero contenga menos producto volátil). En particular en un procedimiento de (co)polimerización de etileno a alta presión, el flemador se consume sin que cambien las propiedades del polímero y sin que se vea afectado negativamente el procedimiento de polimerización. Los niveles de flemador no ligado reducidos mejoran las propiedades organolépticas del (co)polímero resultante y pueden incluso obviar un tratamiento a vacío del polímero fundido para reducir material volátil.

De acuerdo con esto, se reivindica un método para producir un polímero mediante un procedimiento de polimerización radicálica según la reivindicación 1, en particular el procedimiento de (co)polimerización de etileno a alta presión para fabricar el denominado polietileno de baja densidad (modificado) (LDPE, por sus siglas en inglés) y el procedimiento de polimerización en suspensión para fabricar poliestireno expandible. Sin embargo, como se dice, las formulaciones de peróxido pueden ser igualmente deseables en otros procedimientos de polimerización radicálica, curado y/o modificación convencionales.

El punto de inflamación se determina según el método ISO 3679 usando una máquina para ensayos Setaflash (modelo 1374 y una muestra de 2 ml para puntos de inflamación hasta 110°C y/o un modelo 1377 y una muestra de 4 ml para puntos de inflamación de 110-300°C). El punto de ebullición se determina según la Directiva del Consejo de la Unión Europea 92/69/EEC de 31 de julio de 1.993 (17<sup>a</sup> adaptación de la Directiva del Consejo 87/548/EEC) usando un DSC Mettler TA-4000 a una velocidad de barrido de temperatura de 5°C/min usando un frasco de recolección de muestras con una tapadera con un pequeño orificio de aproximadamente 0,5 mm. Los experimentos se realizaron por duplicado. El punto de ebullición es el promedio de las temperaturas de comienzo cuando se determina por intersección de la línea de referencia y la línea extrapolada que toca a la mayor parte del hombro del frente del pico endotérmico. Preferiblemente, el punto de ebullición del flemador reactivo está por encima de 60°C. La SADT se determina de manera convencional, usando un Calorímetro de Barrido Diferencial (DSC, por sus siglas en inglés) que se calienta a una velocidad de 2°C por minuto. El tamaño de la muestra es aproximadamente 60 mg, los frascos que se usan del tipo acero inoxidable ME HP, 270 µl. Se define que la SADT es la temperatura que está 50°C por debajo de la temperatura donde el calor total desarrollado es 100 W por kg de muestra.

Preferiblemente, los contenedores tienen más de 200 litros, más preferiblemente más de 1.000 litros, lo más preferiblemente más de 10.000 litros de tamaño. Preferiblemente, contienen 80-2% p/p de peróxido, más preferiblemente 75-5% p/p y lo más preferiblemente 50-10% p/p de peróxido. Se prefieren las mayores concentraciones (> 40% p/p) cuando se usan pequeños contenedores (que contienen menos de 200 litros, preferiblemente menos de 50 litros, de producto), mientras se prefieren concentraciones menores (< 40% p/p) cuando las formulaciones se transportan por vía marítima en contenedores más grandes soportando 200 litros o más de la formulación de peróxido.

Un grupo preferido de peróxidos para transporte por vía marítima según la presente invención son peróxidos que comprenden uno o más de los restos siguientes: peroxiéster de la fórmula -C(O)OO-, peroxicarbonato de la fórmula -OC(O)OO-, diacilperóxido de la fórmula -C(O)OOC(O)-, dialquilperóxido de la fórmula -OO- y trioxepano como se desvela en la Solicitud de Patente Europea N° 00203888.3, a fin de que los peróxidos de este grupo incluyan peróxidos mixtos (que contienen dos restos cualesquiera soportando peroxígeno en una molécula) y mezclas de dos o más cualesquiera de estos peróxidos. Se observa que si los peróxidos no son líquidos a temperatura ambiente, pueden ser solubles en el flemador o mezcla de flemadores. Aunque los peróxidos pueden ser oligómeros o polímeros por naturaleza, se prefiere que sean del tipo convencional que comprende uno, dos o tres enlaces

peroxígeno en la molécula. Lo más preferido son (di)peroxiésteres, tales como 1,4-di(peroxi-2-metilpropanoato de 1,1,4,4-tetrametilbutilo, peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxineodecanoato de terc-amilo, 1-peroxineodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxineodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxyipivalato de terc-butilo, peroxyipivalato de terc-amilo, 1-peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxipivalato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxy-2-ethylhexanoato de terc-butilo, peroxy-2-ethylhexanoato de terc-amilo, 1-peroxy-2-ethylhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxy-2-ethylhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxybenzoato de terc-amilo, 1-peroxybenzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxybenzoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxy-3,3,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxy-3,3,5-trimetilhexanoato de terc-amilo, 1-peroxy-3,3,5-trimetilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxy-3,3,5-trimetilhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxyisobutirato de terc-butilo, peroxyisobutirato de terc-amilo, 1-peroxyisobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo y 1-peroxyisobutirato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peróxidos de dialquilo, tales como peróxido de di-terc-butilo, peróxido de terc-butilo y terc-amilo y peróxido de di-terc-amilo y peróxidos de diacilo, tales como peróxido de bis(3,3,5-trimetilhexanoilo). Preferiblemente, los peróxidos no son sensibles a los impactos.

El flemador reactivo usado según la presente invención debe reaccionar con eficacia en el procedimiento de polimerización que emplea la formulación de peróxido. El término "eficacia de reacción" como se usa en la presente memoria significa que se hace reaccionar al menos 25%, preferiblemente al menos 50% y lo más preferiblemente más de 75% en peso del flemador reactivo en el procedimiento de polimerización. En otras palabras, en la situación más preferida, se puede extraer menos de 25% en peso del flemador usado en el procedimiento de la resina (sin destrucción de la resina). Las condiciones de reacción varían extensamente; tómense, por ejemplo, las diferencias entre un procedimiento de polimerización en suspensión de estireno, donde se hace reaccionar típicamente el volumen del monómero a temperaturas de hasta aproximadamente 100°C a aproximadamente presión atmosférica (0,1 MPa (1 bar)) y los procedimientos de polimerización de etileno a alta presión, que se realizan a temperaturas hasta 400°C y presiones hasta 350 MPa (3.500 bar). El experto sabe que la reactividad del flemador usado según la invención depende de las condiciones de reacción, tales como temperatura, presión, concentración de radicales, concentración de monómeros y el tipo de monómero. Sin embargo, si es o no un flemador reactivo se ensaya fácilmente comprobando la cantidad de flemador no reaccionado en el polímero. Se tiene que entender que el término "flemador reactivo" no se refiere a flemadores convencionales, que no reaccionan y con frecuencia plastifican la resina resultante.

Es esencial que el flemador reactivo satisfaga los requerimientos de punto de inflamación y ebullición. Si no lo hace, entonces es menos preferido y sólo se puede usar junto con otro u otros flemadores reactivos o convencionales más de manera que la mezcla satisfaga los requerimientos de punto de inflamación y ebullición.

Se tiene que observar además que los flemadores reactivos no incluyen monómeros regulares como se usa en procedimientos de homopolimerización radicálica, tales como estireno y metacrilato de metilo. Una manera conveniente de distinguir entre flemadores reactivos adecuados según la invención y flemadores/disolventes no deseados, es determinar la SADT de una mezcla 50/50, sobre una base en peso, de un peróxido y un flemador inerte conocido, tal como octano o isododecano y la SADT de una mezcla 50/50 del mismo peróxido y el flemador reactivo. Si se disminuye la SADT 5°C o más, el flemador no es un flemador reactivo según la invención. Preferiblemente, la SADT no se disminuye en absoluto, mejor dicho incluso se aumenta.

El flemador reactivo se selecciona del grupo que consiste en: 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-decenos, 1-undeceno y 1-dodeceno y mezclas de los mismos.

Las formulaciones se pueden producir por mezcla de uno o más peróxidos puros con uno o más de los flemadores reactivos. Alternativamente, se puede mezclar uno o más peróxidos que contienen diluyentes/flemadores convencionales con uno o más de los flemadores reactivos. También, es posible producir el peróxido en un medio que comprenda uno o más de los flemadores reactivos y, opcionalmente, flemador convencional, de manera que el producto final envasado de la etapa de síntesis del peróxido, opcionalmente después de otra u otras etapas más del procedimiento, por ej., una etapa de lavado, sea una formulación de peróxido envasada según la invención. Preferiblemente, la formulación final está esencialmente exenta de especies cloradas, puesto que dichas especies pueden conducir a problemas de corrosión o interferir con el procedimiento de polimerización en que se usan las formulaciones como una fuente de radicales libres.

Los flemadores convencionales se seleccionan de hidrocarburos, tales como combustible (diesel), aceites parafínicos y blancos, hidrocarburos oxigenados, tales como éteres, epóxidos y ésteres. Ejemplos de flemadores convencionales preferidos son disolventes hidrocarbonados, incluyendo isododecano, tolueno, xileno, combustible (diesel), aceites parafínicos y aceites blancos, ésteres, tales como ftalatos y adipatos, éteres y epóxidos, tales como aceite de soja epoxidado.

Preferiblemente, las formulaciones de peróxido según la invención comprenden: 75-1 por ciento en peso, basado en el peso de la formulación, (% p/p) de uno o más de los peróxidos orgánicos, 25-99 % p/p de uno o más flemadores reactivos y 0-50 % p/p de uno o más flemadores convencionales, seleccionados de hidrocarburos e hidrocarburos oxigenados, hasta un total de 100% p/p.

Los procedimientos de polimerización para los que las formulaciones de peróxido (iniciador) según la invención son

aptas preferentemente son del tipo convencional e incluyen procedimientos para fabricar poli( cloruro de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo, (co)polímeros de poli(met)acrilato, etc. Preferiblemente, el procedimiento es un procedimiento de (co)polimerización en suspensión de estireno o de (co)polimerización a alta presión de etileno. Los comonómeros que se pueden usar en el procedimiento de (co)polimerización de etileno son del tipo convencional e

5 incluyen alquenos, tales como propano, (ciclo)hexeno y (ciclo)octeno y acetato de vinilo. Comonómeros que se  
10 pueden usar en el procedimiento de (co)polirnerización de estireno son del tipo convencional e incluyen divinilbenceno. La cantidad de iniciador usada en estos procedimientos de (co)polimerización convencionales variarán, dependiendo de la temperatura de polimerización, la capacidad para retirar el calor de polimerización, la(s) clase(s) de monómero(s) usada(s) y la presión aplicada. Normalmente, se emplea de 0,001-25% p/p de iniciador, basado en el peso total de los monómeros. Preferiblemente, se emplea de 0,001-15% p/p de iniciador.

Una realización más preferida de la invención es el transporte de grandes contenedores ( $\geq$  200 litros) que contienen 75-1% p/p, preferiblemente 50-10% p/p, de uno o más peróxidos orgánicos seleccionados del grupo de peroxyneodecanoato de terc-butilo, peroxyneodecanoato de terc-amilo, 1-peroxineodecanoato de

15 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxineodecanoato de 1,1-dimethyl-3-hidroxibutilo, peroxyipivalato de terc-butilo, peroxyipivalato de terc-amilo, 1-peroxipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, peroxyipivalato de 1,1-dimethyl-3-hidroxibutilo, peroxy 2-ethylhexanoato de terc-butilo, peroxy 2-ethylhexanoato de terc-amilo, 1-peroxy 2-ethylhexanoato de

20 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxy 2-ethylhexanoato de 1,1-dimethyl-3-hidroxibutilo, peroxybenzoato de terc-butilo, peroxybenzoato de terc-amilo, 1-peroxybenzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxybenzoato de 1,1-dimethyl-3-hidroxibutilo, peroxy 3,3,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxy-3,3,5-trimetilhexanoato de terc-amilo, 1-peroxy 3,3,5-trimetilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxy 3,3,5-trimetilhexanoato de 1,1-dimethyl-3-hidroxibutilo, peroxyisobutirato de terc-butilo, peroxyisobutirato de terc-amilo, 1-peroxyisobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1- peroxyisobutirato de 1,1-dimethyl-3-hidroxibutilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de terc-butilo y terc-amilo, peróxido de di-terc-amilo, peróxido de bis(3,3,5-trimetilhexanoilo), 25-99% p/p de uno o más flemadores reactivos, lo más preferiblemente 1-octeno y 0-50% p/p de uno o más flemadores convencionales, hasta un total de 100% p/p.

25 Como las formulaciones de peróxido transportables así son aptas preferentemente para uso en procedimientos de polimerización de etileno a alta presión, una realización preferida más de la invención es el método para (co)polimerizar etileno en un procedimiento de polimerización radícálica a alta presión convencional en que los peróxidos se producen en otro sitio (es decir, afuera), se formulan con un flemador reactivo, se transportan de manera segura al sitio de polimerización y se usan en el procedimiento de polimerización.

30 Otra realización más preferida de la invención se refiere al transporte de contenedores que contienen 75-1% p/p de 1,4-di(peroxi-2-metilpropanoato) de 1,1,4,4-tetrametilbutilo, 25-99% p/p de uno o más flemadores reactivos y 0-50% p/p de uno o más flemadores convencionales, hasta un total de 100% p/p.

35 Como las formulaciones de peróxido transportables así son aptas preferentemente para uso en procedimientos de polimerización en suspensión de estireno, una realización preferida más de la invención es el método para (co)polimerizar estireno en un procedimiento de polimerización en suspensión convencional en que los peróxidos se producen en otro sitio (es decir, afuera), se formulan con un flemador reactivo, se transportan de manera segura al sitio de polimerización y se usan en el procedimiento de polimerización.

La invención se elucida por los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo A

40 En el Ejemplo 1, se diluyó peroxy 2-ethylhexanoato de terc-butilo (Trigonox 21® ex Akzo Nobel) con 1-octeno (ex Acros Organics, producto 12944-0000) en una proporción de 1:1 sobre una base en peso.

Se repitió el experimento en el Ejemplo Comparativo A usando n-octano (ex Haltermann GmbH, Nº F122900) en vez de 1-octeno.

45 Las dos formulaciones tienen características de seguridad aproximadamente iguales, que se espera que permitan su transporte marítimo en contenedores de 1.000 litros. Más en particular, las dos formulaciones presentan una SADT de 40°C. Se observa que una dilución de peroxy-2-ethylhexanoato de terc-butilo similar con estireno dio como resultado una formulación que está fuera del alcance de la presente invención con una SADT de 30°C. Se espera que el uso de la formulación del Ejemplo 1, comparado con el uso del producto del Ejemplo Comparativo A, en un procedimiento de (co)polimerización a alta presión de cómo resultado una cantidad más reducida de materia volátil 50 en el LDPE (modificado) resultante.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un polímero mediante un procedimiento de polimerización radicálica, en el que al menos 25% p/p del flemador que se usó para flematizar el peróxido o los peróxidos usados como fuente de radicales libres en dicho procedimiento, se hace reaccionar de manera que no se pueda extraer del polímero por transporte de un contenedor que contenga formulación de peróxido a la unidad de polimerización e introducción de su contenido en el procedimiento de polimerización, teniendo dicho contenedor un tamaño mayor que 1 litro y llenándose con:

• de 90 a 1% p/p de uno o más peróxidos seleccionados del grupo que consiste en: peroxiésteres, incluyendo derivados de peroxiéster de peróxidos de cetona , peroxicarbonatos, incluyendo derivados de peroxicarbonato de peróxidos de cetona, peróxidos de diacilo con 1 a 48 átomos de carbono, diperoxicetales, trioxepanos, peróxidos de dialquilo, peróxidos mixtos que contienen dos restos que soportan peroxígeno diferentes en una molécula y mezclas de dos o más cualesquiera de estos peróxidos,

• de 10 a 99% p/p de uno o más flemadores con un punto de inflamación (unión) mayor que 5°C y un punto de ebullición (unión) que es mayor que 60°C mayor que la temperatura de descomposición de autoaceleración de la formulación de peróxido, seleccionándose dicho flemador del grupo que consiste en: 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-decenio, 1-undeceno, 1-dodeceno y mezclas de los mismos.

• 0-75% p/p de flemadores convencionales opcionales seleccionados de hidrocarburos e hidrocarburos oxigenados hasta un total de 100%.

2. El método según la reivindicación 1, en el que el procedimiento de polimerización es un procedimiento de (co)polimerización de etileno a alta presión.

20 3. El método según la reivindicación 1, en el que el procedimiento de polimerización es un procedimiento de (co)polimerización de estireno en suspensión.

25 4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones predecentes, en el que el peróxido es seleccionado del grupo que consiste en: 1,4-di(peroxi-2-metilpropanoato de 1,1,4,4-tetrametilbutilo, peroxyneodecanoato de terc-butilo, peroxyneodecanoato de terc-amilo, 1-peroxyneodecanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxyneodecanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxyipivalato de terc-butilo, peroxyipivalato de terc-amilo, 1-peroxyipivalato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxyipivalato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxy-2-ethylhexanoato de terc-butilo, peroxy-2-ethylhexanoato de terc-amilo, 1-peroxy-2-ethylhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxy-2-ethylhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxybenzoato de terc-butilo, peroxybenzoato de terc-amilo, 1-peroxybenzoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxybenzoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxy -3,3,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxy -3,3,5-trimetilhexanoato de terc-amilo, 1-peroxy 3,3,5 -trimetilhexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-peroxy 3,3,5 -trimetilhexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peroxyisobutirato de terc-butilo, peroxyisobutirato de terc-amilo, 1-peroxyisobutirato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo y 1-peroxyisobutirato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, peróxidos de dialquilo, preferiblemente peróxido de di-terc-butilo, peróxido de terc-butilo y terc-amilo y peróxido de di-terc-amilo y peróxidos de diacilo, preferiblemente peróxido de bis(3,3,5-trimetilhexanoílo).