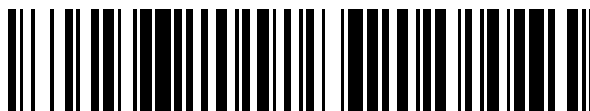


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 692**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2012 E 12707885 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2673307**

54 Título: **Polimerización por radicales de etileno cebada por peróxidos orgánicos con alta productividad**

30 Prioridad:

10.02.2011 FR 1151086

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

11.12.2014

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**NICOL, PASCAL y
HUB, SERGE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 524 692 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

Polimerización por radicales de etileno cebada por peróxidos orgánicos con alta productividad

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de polietileno o de un copolímero de etileno por polimerización a alta presión en presencia de un iniciador de polimerización peroxídico particular en un intervalo de temperatura particular.

Los polietilenos de baja densidad y los copolímeros de etileno se fabrican generalmente en un reactor autoclave o tubular a muy alta presión, por introducción de forma continua de etileno, de uno o varios comonómeros eventuales y de uno o varios iniciadores peróxidos orgánicos diluidos generalmente en un disolvente orgánico. La presión en el interior del reactor está comprendida generalmente entre $500 \cdot 10^5$ y $5000 \cdot 10^5$ Pa (500 y 5000 bar). La temperatura durante la iniciación de la reacción está comprendida generalmente entre 80 y 250 °C. La temperatura máxima de reacción está comprendida generalmente entre 120 y 350 °C.

10 El índice de conversión en polímero que se obtiene generalmente con este tipo de procedimiento es del orden del 15 al 25 %. Del mismo modo, la productividad de tal procedimiento, expresada en gramos de polietileno producido por gramo de iniciador peróxido utilizado, está comprendida generalmente entre 1000 y 3000 g/g, y más generalmente inferior a 2500 g/g.

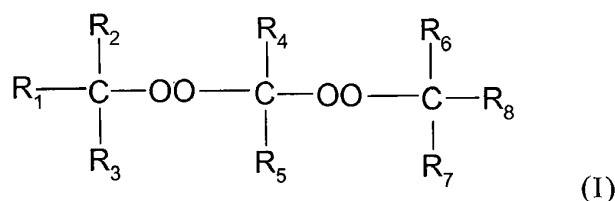
La búsqueda de una mejora en la productividad y, por lo tanto, en el coste es una constante preocupación de los productores de polietileno. Existe una necesidad de disponer de un procedimiento de fabricación de polietileno que presente una productividad elevada, al mismo tiempo que conserve un índice de conversión en polímero interesante.

20 Gracias al documento US 2.650.913 se conoce un procedimiento de polimerización de etileno en presencia de un iniciador 2,2-bis(terc-butilperoxi)butano pero este iniciador conduce a una baja productividad (véase el ejemplo 1 de este documento y el ensayo 3 más adelante).

También se conoce el documento FR 2946653 que divulga el 2,2-di(t-amilperoxi)propano pero éste no se utiliza en absoluto como iniciador.

25 Por último, se conocen los documentos US 2008/0226891, EP 0273090 y EP 0259537 que divulgan la utilización del 2,2-di(t-amilperoxi)butano aunque este último se utiliza para la fabricación de polímeros muy diferentes de los polímeros de etileno o copolímeros de etileno.

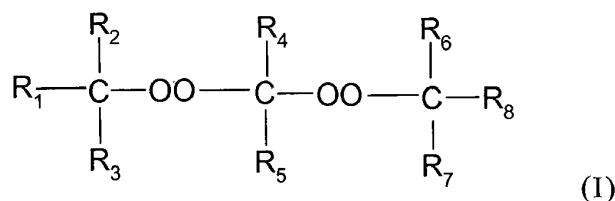
La solicitante ha descubierto de manera sorprendente que la utilización a una temperatura que varía de 150 a 200 °C de un iniciador peroxídico de fórmula



30 donde R1 y R8 representan independientemente un grupo alquilo en C2-C6, R2, R3, R6 y R7 representan independientemente un grupo alquilo en C1-C5, R4 y R5 representan independientemente un grupo alquilo en C1-C6, permite resolver estos problemas, y obtener una productividad superior a 3000 g/g, al mismo tiempo que conservar un índice de conversión en polímero comprendido entre el 13 y el 25 %.

35 Por lo tanto, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de polietileno o de un copolímero de etileno que comprende una etapa de polimerización o copolimerización por radicales de etileno a una presión que varía de $500 \cdot 10^5$ a $3000 \cdot 10^5$ Pa (500 a 3000 bar).

40 Según la invención, la polimerización o copolimerización se inicia a una temperatura inicial que varía de 150 a 200 °C, en presencia de un iniciador de polimerización peroxídico seleccionado entre los compuestos peróxidos de fórmula



donde

R1 y R8 representan independientemente un grupo alquilo en C2-C6,
 R2, R3, R6 y R7 representan independientemente un grupo alquilo en C1-C5,
 R4 y R5 representan independientemente un grupo alquilo en C1-C6.

Según un primer modo de realización, cada uno de R2, R3, R4, R6 y R7 representan un grupo metilo.

Según un segundo modo de realización, R1 y R8 representan independientemente un grupo alquilo en C2-C4.

Según un tercer modo de realización, R5 representa un grupo alquilo en C2-C4.

Estos tres modos de realización pueden combinarse dos a dos o los tres conjuntamente.

10 De esta manera, según un modo de realización particular, cada uno de R2, R3, R4, R6 y R7 pueden representar un grupo metilo y R1 y R8 pueden representar independientemente un grupo alquilo en C2-C4.

Según otro modo de realización particular, cada uno de R2, R3, R4, R6 y R7 pueden representar un grupo metilo y R5 puede representar un grupo alquilo en C2-C4.

15 Según otro modo de realización particular, R1 y R8 pueden representar independientemente un grupo alquilo en C2-C4 y R5 puede representar un grupo alquilo en C2-C4.

Según otro modo de realización particular, cada uno de R2, R3, R4, R6 y R7 pueden representar un grupo metilo, R1 y R8 pueden representar independientemente un grupo alquilo en C2-C4, y R5 puede representar un grupo alquilo en C2-C4.

20 Según un modo de realización particularmente preferido, el iniciador de polimerización peroxídico es el 2,2-di(terc-amilperoxi)butano.

El iniciador de polimerización peroxídico está presente generalmente en una cantidad másica comprendida entre 20 y 1000 ppm con respecto a la cantidad másica de etileno.

El iniciador de polimerización está diluido generalmente en un disolvente o en una mezcla de disolventes. El o los disolventes pueden seleccionarse entre los alcanos en C1-C20.

25 Como se ha explicado anteriormente, la polimerización o copolimerización del etileno se realiza a una temperatura de iniciación que varía de 150 a 200 °C, preferentemente de 160 a 190 °C.

La polimerización o copolimerización puede realizarse asimismo en presencia de un iniciador peroxídico adicional.

30 Este iniciador peroxídico adicional puede seleccionarse entre peroxineodecanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo, peróxido de di-(3,5,5-trimetilhexanoilo), peróxido de dodecanoilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-amilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo y peróxido de di-terc-amilo.

35 La polimerización o copolimerización puede realizarse en presencia de al menos un aditivo, preferentemente seleccionado entre antioxidantes; agentes de protección UV; agentes de procesamiento, cuya función es mejorar el aspecto final durante su aplicación, tales como las amidas de ácidos grasos, el ácido esteárico y sus sales, el etileno bis estearamida o los polímeros fluorados; agentes antiempañantes; agentes de antibloqueo tales como la sílice o el talco; cargas tales como el carbonato de calcio y nanocargas como por ejemplo las arcillas; agentes de acoplamiento tales como los silanos; agentes reticulantes, tales como los peróxidos; agentes antiestáticos; agentes nucleantes; pigmentos; colorantes; plastificantes; fluidificantes y aditivos retardantes de llama tales como los hidróxidos de aluminio o magnesio.

40

Generalmente estos aditivos se utilizan en cantidades comprendidas entre 10 ppm y 10 000 ppm en peso con respecto al peso de polietileno o de copolímero de etileno final. Los plastificantes, fluidificantes y aditivos retardantes de llama pueden alcanzar cantidades muy superiores a 10 000 ppm.

5 La polimerización o copolimerización se realiza a una presión que varía de $500 \cdot 10^5$ a $3000 \cdot 10^5$ Pa (500 a 3000 bar), preferentemente de $1200 \cdot 10^5$ a $3000 \cdot 10^5$ Pa (1200 a 3000 bar), mejor de $1200 \cdot 10^5$ a $2600 \cdot 10^5$ Pa (1200 a 2600 bar).

La polimerización a alta presión se realiza generalmente en un reactor autoclave o tubular. La temperatura de reacción está comprendida generalmente entre 150 °C y 320 °C.

10 Cuando se utiliza un reactor tubular, la introducción de la mezcla de etileno y del o de los comonómeros eventuales se realiza preferentemente en la entrada del reactor tubular. El iniciador o la mezcla de iniciadores se inyecta usando una bomba de alta presión en la entrada del reactor, tras el punto de introducción de la mezcla de etileno y del o de los comonómeros eventuales.

15 La mezcla de etileno y del o de los comonómeros eventuales puede inyectarse en al menos otro punto del reactor, a esta inyección le sigue una nueva inyección de iniciador o de una mezcla de iniciadores, se habla entonces de técnica de inyección multipunto. Cuando se utiliza la técnica de inyección multipunto, la mezcla se inyecta preferentemente de manera que la relación ponderal entre la mezcla inyectada en la entrada del reactor y la totalidad de la mezcla inyectada esté comprendida entre el 10 y el 90 %.

Pueden utilizarse otros procedimientos de polimerización o copolimerización a alta presión tubular como por ejemplo los descritos en US2006/0149004 A1 o en US2007/0032614 A1.

También puede utilizarse un reactor autoclave para realizar la polimerización a alta presión por radicales.

20 Un reactor autoclave consiste generalmente en un reactor cilíndrico en el que se coloca un agitador. El reactor puede estar separado en varias zonas conectadas entre sí en serie. Ventajosamente, el tiempo de estancia en el reactor está comprendido entre 30 y 120 segundos. Preferentemente la relación largo/diámetro del reactor está comprendida entre 3 y 25. El etileno solo y el o los comonómeros eventuales 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
25 reacción cuando la zona de reacción alcanza una temperatura comprendida entre 150 y 200 °C. Durante la reacción, la temperatura puede estar comprendida entre 150 y 320 °C, ya que la reacción es exotérmica. Si el reactor es un reactor multizona, el flujo de etileno y de comonómeros eventuales que no han reaccionado así como el polímero formado pasan entonces a las siguientes zonas de reacción. En cada zona de reacción, puede inyectarse etileno, comonómeros eventuales e iniciadores, a una temperatura de iniciación comprendida entre 150 y 200 °C. La
30 temperatura de las zonas después de la iniciación está comprendida entre 150 y 320 °C. La presión del reactor varía de $500 \cdot 10^5$ a $3000 \cdot 10^5$ Pa (500 a 3000 bar), preferentemente de $1200 \cdot 10^5$ a $3000 \cdot 10^5$ Pa (1200 a 3000 bar), mejor de $1200 \cdot 10^5$ a $2600 \cdot 10^5$ Pa (1200 a 2600 bar).

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

35 Se realiza una polimerización de etileno con un iniciador convencional, el peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo (comercializado por la sociedad ARKEMA con la referencia LUPEROX® 270).

En un reactor agitado de alta presión de tipo autoclave de 435 ml, se inyecta etileno hasta alcanzar una presión de 1800 bares, es decir aproximadamente 207 g. Después la temperatura de la pared del reactor se fija en 177 °C usando barras calefactoras colocadas en las paredes del reactor.

40 La temperatura del medio de reacción en el reactor se mide con ayuda de dos termopares.

Se diluye el peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo (14,8 mg) en heptano (1,3 g) y propanaldehído (0,89 g) aguas arriba del reactor y a baja temperatura (25 °C), con el fin de no iniciar la reacción antes de que entre en el reactor. Después, se inyecta esta mezcla en el reactor usando una bomba de alta presión. La polimerización se activa desde el momento en que se inyecta el peróxido a una temperatura inicial de 177 °C (temperatura de
45 iniciación).

Se deja desarrollar la reacción hasta que la temperatura final vuelve al mismo nivel que la temperatura inicial (es decir, un tiempo de ensayo de aproximadamente 25 a 50 minutos).

A la salida del reactor, la mezcla etileno/polietileno se descomprime directamente a 3 bares y el polímero se separa del etileno que no ha reaccionado pasándolo a un recipiente de separación.

La cantidad de polímero recuperada después de la polimerización se determina pesándola, lo que permite expresar el índice de conversión en polímero, el consumo específico de peróxido y la productividad del procedimiento.

- 5 La productividad se expresa en gramos de polietileno producido por gramo de iniciador peróxido utilizado.

La conversión se define como la cantidad de polietileno producido con respecto a la cantidad de etileno introducido.

Los resultados son los siguientes:

- 10 Índice de conversión en polietileno: 10,2 %
Cantidad producida de polietileno de baja densidad: 22,4 g
Productividad: 1510 g/g

Por lo tanto, se concluye que los iniciadores peroxidicos convencionales conducen a una baja productividad.

Ejemplo 2

Se realiza una polimerización de etileno según la invención, con el iniciador 2,2-di(terc-amilperoxi)butano (comercializado por la sociedad ARKEMA con la referencia LUPEROX® 520M50).

- 15 Se reproduce el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto que los 14,8 mg de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo se reemplazan por 10,2 mg de 2,2-di(terc-amilperoxi)butano utilizado según la invención.

Los resultados son los siguientes:

- 20 Índice de conversión en polietileno: 13,9 %
Cantidad producida de polietileno de baja densidad: 30,7 g
Productividad: 3010 g/g.

Por lo tanto, la utilización del iniciador 2,2-di(terc-amilperoxi)butano durante una polimerización a una temperatura comprendida entre 150 y 200 °C permite obtener una conversión y una productividad elevadas.

Ejemplo 3

Se realiza una polimerización de etileno según la invención, con el iniciador 2,2-di(terc-amilperoxi)butano.

- 25 Se reproduce el procedimiento descrito en el ejemplo 2, excepto que se cambia la temperatura inicial de polimerización (temperatura de iniciación). Ésta se fija en 192 °C en lugar de 177 °C. El cebado se realiza según la invención como en el ejemplo 2 mediante 10,2 mg de 2,2-di(terc-amilperoxi)butano.

Los resultados son los siguientes:

- 30 Índice de conversión en polietileno: 14,4 %
Cantidad producida de polietileno de baja densidad: 31,1 g
Productividad: 3100 g/g.

Por lo tanto, la utilización del iniciador 2,2-di(terc-amilperoxi)butano durante una polimerización a una temperatura comprendida entre 150 y 200 °C permite obtener una conversión y una productividad elevadas.

Ejemplo 4

- 35 Se realiza una polimerización convencional de etileno, con un iniciador 2,2-di(terc-amilperoxi)butano, pero a una temperatura superior a la temperatura utilizada en el procedimiento según la invención.

De esta manera, se reproduce el procedimiento descrito en el ejemplo 2, excepto que la temperatura inicial de polimerización (temperatura de iniciación) se fija en 215 °C, y no en 177 °C.

El cebado se realiza como en el ejemplo 2 mediante 10,2 mg de 2,2-di(terc-amilperoxi)butano.

Los resultados son los siguientes:

Índice de conversión en polietileno: 5,7 %
Cantidad producida de polietileno de baja densidad: 12,1 g
Productividad: 1200 g/g.

- 5 De esta manera, una polimerización de etileno realizada a una temperatura superior a 200 °C conduce a una conversión y productividad bajas.

10 Se han realizado pruebas complementarias con el fin de comparar el procedimiento de fabricación de polietileno o de un copolímero de etileno según la invención (ensayos 1 y 2 más adelante) y un procedimiento según la técnica anterior (según el documento US 2.650.913 en el que el iniciador es el 2,2-bis(terc-butilperoxi). Solamente en el caso de los iniciadores de los ensayos 1 y 2, se puede obtener una productividad superior a 3000 g/g con un índice de conversión en polímero comprendido entre el 13 % y el 25 % mientras que con el iniciador pretendido en el documento US 2650913, no se alcanzan estos objetivos.

Ensayo 1: Polimerización con iniciación mediante 2,2-di(terc-amilperoxi)butano (según la invención) o Luperox® 520M50:

- 15 Se realiza una polimerización de etileno según la invención con el iniciador 2,2-di(terc-amilperoxi)butano (comercializado por la sociedad ARKEMA con la referencia LUPEROX® 520M50).

En un reactor agitado de alta presión de tipo autoclave de 435 ml, se inyecta etileno hasta alcanzar una presión de 1800 bares, es decir aproximadamente 207 g. Después la temperatura de la pared del reactor se fija en 177 °C usando barras calefactoras colocadas en las paredes del reactor.

- 20 La temperatura del medio de reacción en el reactor se mide usando dos termopares.

Se diluye el 2,2-di(terc-amilperoxi)butano (10,2 mg) en heptano (1,3 g) y el propanaldehído (0,89 g) aguas arriba del reactor y a baja temperatura (25 °C), con el fin de no iniciar la reacción antes de que entre en el reactor. Después, esta mezcla se inyecta en el reactor usando una bomba de alta presión. La polimerización se activa desde el momento en que se inyecta el peróxido a una temperatura inicial de 177 °C (temperatura de iniciación).

- 25 Se deja desarrollar la reacción hasta que la temperatura final vuelve al mismo nivel que la temperatura inicial (es decir, un tiempo de ensayo de aproximadamente 25 a 50 minutos).

A la salida del reactor, la mezcla de etileno/polietileno se descomprime directamente a 3 bares y el polímero se separa del etileno que no ha reaccionado pasándolo a un recipiente de separación.

- 30 La cantidad de polímero recuperada después de la polimerización se determina pesándola, lo que permite expresar el índice de conversión en polímero, el consumo específico de peróxido y la productividad del procedimiento.

La productividad se expresa en gramos de polietileno producido por gramo de iniciador peróxido utilizado.

La conversión se define como la cantidad de polietileno producido con respecto a la cantidad de etileno introducido.

Se han registrado los siguientes resultados en el ensayo:

- 35 Índice de conversión en polietileno: 13,9 %
Cantidad producida de polietileno de baja densidad: 30,7 g
Productividad: 3010 g/g

Ensayo 2: Polimerización con iniciación mediante 2,2-di(terc-amilperoxi)butano (invención) o Luperox® 520M50:

Se realiza una polimerización de etileno según la invención con el iniciador 2,2-di(terc-amilperoxi)butano.

- 40 Se reproduce el procedimiento descrito en el ensayo anterior (ensayo 1), excepto que se cambia la temperatura inicial de polimerización (temperatura inicial). Ésta se fija en 192 °C en lugar de en 177 °C. El cebado se realiza como en el ensayo anterior mediante 10,2 mg de 2,2-di(terc-amilperoxi)butano.

Los resultados son los siguientes:

Índice de conversión en polietileno: 14,4 %
Cantidad producida de polietileno de baja densidad: 31,1 g
Productividad: 3100 g/g

- 5 Por lo tanto, la utilización del iniciador 2,2-di(terc-amilperoxi)butano durante una polimerización a una temperatura comprendida entre 150 y 200 °C permite obtener una conversión y una productividad elevadas (conversión > 13 % y productividad > 3000 g/g).

Ensayo 3: Polimerización con iniciación mediante 2,2-di(terc-butilperoxi)butano:

Se realiza una polimerización convencional de etileno según la invención con el iniciador 2,2-di(terc-butilperoxi)butano.

- 10 De esta manera, se reproduce el procedimiento descrito en el ensayo 1, excepto que el iniciador 2,2-di(terc-amilperoxi)butano se reemplaza por 2,2-di(terc-butilperoxi)butano.

El cebado se realiza mediante 10,2 mg de 2,2-di(terc-butilperoxi)butano.

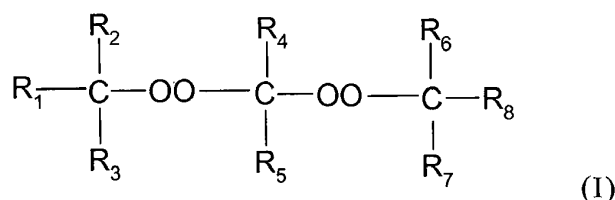
Los resultados son los siguientes:

- 15 Índice de conversión en polietileno: 11,9 %
Cantidad producida de polietileno de baja densidad: 24,6 g
Productividad: 2410 g/g

Se concluye que el 2,2-di(terc-butilperoxi)butano conduce a una productividad más baja (< 3000 g/g) con una conversión inferior al 13 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de polietileno o de un copolímero de etileno que comprende una etapa de polimerización o copolimerización por radicales de etileno a una temperatura de iniciación que varía de 150 °C a 200 °C, a una presión que varía de $500 \cdot 10^5$ a $3000 \cdot 10^5$ Pa (500 a 3000 bar), en presencia de un iniciador de polimerización peroxídico seleccionado entre los compuestos peróxidos de fórmula



donde

- 10 R1 y R8 representan independientemente un grupo alquilo en C2-C6,
 R2, R3, R6 y R7 representan independientemente un grupo alquilo en C1-C5,
 R4 y R5 representan independientemente un grupo alquilo en C1-C6.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado porque** cada uno de R2, R3, R4, R6 y R7 representan un grupo metilo.
- 15 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** R1 y R8 representan independientemente un grupo alquilo en C2-C4.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** R5 representa un grupo alquilo en C2-C4.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** el iniciador de polimerización peroxídico es el 2,2-di(terc-amilperoxi)butano.
- 20 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** la polimerización o copolimerización de etileno se realiza a una temperatura de iniciación que varía de 160 a 190 °C.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** la polimerización se realiza asimismo en presencia de un iniciador peroxídico adicional.
- 25 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado porque** la polimerización o copolimerización se realiza en presencia de al menos un aditivo seleccionado entre antioxidantes; agentes de protección UV; agentes de procesamiento; agentes antiempañantes; agentes de antibloqueo; cargas; agentes de acoplamiento; agentes reticulantes; agentes antiestáticos; agentes nucleantes; pigmentos; colorantes; plastificantes; fluidificantes; aditivos retardantes de llama.