

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 988**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2012 E 12002397 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2647650**

54 Título: **Procedimiento de copolimerización de etileno por vía radicalaria a presión elevada con una temperatura reducida de la mezcla de reacción antes de la introducción en la zona de reacción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERGQVIST, MATTIAS;  
JOHANSSON, KENNETH;  
VOIGT, BJÖRN;  
MAGNUSSON, TORBJÖRN y  
HJERTBERG, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 546 988 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

Procedimiento de copolimerización de etileno por vía radicalaria a presión elevada con una temperatura reducida de la mezcla de reacción antes de la introducción en la zona de reacción

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de copolimerización de etileno por vía radicalaria a presión elevada, en el que el etileno se copolimeriza con un compuesto poliinsaturado y la temperatura máxima de la mezcla de reacción antes de la introducción en la zona de reacción es de 160°C o inferior.

10 En las reacciones de polimerización de etileno por vía radicalaria a presión elevada, los monómeros de etileno y, de manera opcional, comonómeros, tales como comonómeros poliinsaturados, se polimerizan bajo una presión muy elevada, que habitualmente está por encima de 100 MPa. La reacción de polimerización por vía radicalaria se inicia mediante la utilización de un iniciador de radicales, tal como O<sub>2</sub> o un peróxido.

15 A menudo es necesario calentar la mezcla de reacción comprimida a efectos de alcanzar una temperatura adecuada para que el iniciador de radicales se descomponga y, de este modo, inicie la reacción de polimerización. Esto se realiza normalmente haciendo pasar la mezcla de reacción (que todavía no comprende el iniciador de radicales) a través de un precalentador, por ejemplo, tubos calentados. A pesar que los iniciadores de radicales no están presentes en el precalentador, se ha observado que a menudo tiene lugar la polimerización en las paredes del precalentador produciendo una película delgada de polímero que cubre la pared. Dicha película reduce la eficacia de transferencia de calor. En lo sucesivo esto se indica como "ensuciamiento del precalentador". En caso de que este ensuciamiento crezca rápidamente sin ser eliminado, por ejemplo por la corriente de proceso, disminuye la temperatura promedio de la mezcla de reacción que entra en el reactor. Dicha temperatura promedio puede incluso disminuir por debajo de la temperatura de descomposición deseada del iniciador de radicales. Por lo tanto, el iniciador no es capaz de formar radicales libres a la velocidad deseada y, de este modo, la velocidad de polimerización en el reactor, en el que se alimenta la mezcla de reacción, puede reducirse de manera importante o la reacción puede incluso detenerse completamente. El paso de iniciador de radicales sin reaccionar a través del reactor es un problema importante de seguridad, ya que la reacción de polimerización se puede iniciar en lugares no deseados dentro del reactor.

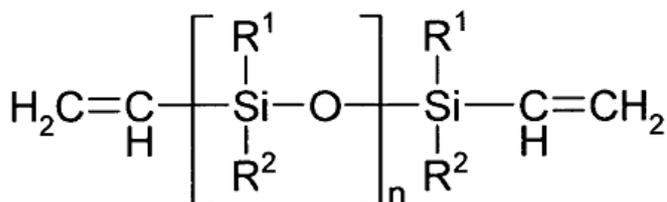
20 En el caso de un comonómero poliinsaturado que tiene, como mínimo, dos dobles enlaces no conjugados, habitualmente sólo se incorpora uno de los dobles enlaces a la cadena principal del polímero durante la polimerización, mediante lo cual el otro u otros no se verán afectados y, de este modo, aumentan el contenido de dobles enlaces del polímero. Dicho aumento del contenido de dobles enlaces mejora las propiedades de reticulación del polímero. Se ha observado que el ensuciamiento puede tener ya lugar en alimentaciones de etileno puro. Sin embargo, en caso de que la mezcla de reacción contenga comonómeros poliinsaturados, la mezcla de reacción es aún más propensa al ensuciamiento, por ejemplo, el ensuciamiento del precalentador, en comparación con la alimentación de etileno puro.

40 De este modo, existe la necesidad de un procedimiento de polimerización de etileno en el que se evita o, como mínimo, se reduce el ensuciamiento, tal como el ensuciamiento del precalentador.

45 El documento WO 2011/057928 da a conocer una composición de polímero reticulado que comprende una poliolefina reticulada, en la que se comprime etileno hasta una presión de reacción inicial. En el área del compresor también se añadió propionaldehído junto con propileno como agentes de transferencia de cadena. En este punto también se añadió 1,7-octadieno.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado que el objetivo anterior se puede conseguir mediante una temperatura máxima de la mezcla de reacción antes de la introducción en la zona de reacción de 150°C o inferior.

De este modo, la presente invención da a conocer un procedimiento de copolimerización de etileno por vía radicalaria a presión elevada, en el que el etileno se copolimeriza 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; y/o  
 - un alfa-omega-divinilsiloxano según la fórmula I



(I)

en el que  $R^1$  y  $R^2$ , que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan entre grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y grupos alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y n es de 1 a 200, mediante lo cual la reacción de polimerización de etileno por vía radicalaria a presión elevada se realiza en un reactor tubular, caracterizado por el hecho de que la mezcla de reacción se calienta antes de entrar en la zona de reacción y la temperatura máxima de la mezcla de reacción antes de la introducción en la zona de reacción es de 150°C o inferior.

El ensuciamiento del precalentador se considera que es debido a las impurezas contenidas en la mezcla de reacción que se origina a partir del compuesto poliinsaturado.

En la presente invención, el término "compuesto poliinsaturado" abarca 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 y alfa-omega-divinilsiloxanos según la fórmula I.

Mediante el procedimiento de 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 estables las condiciones de reacción lo cual conduce a unas propiedades del producto más homogéneas. Además, se mejora la seguridad, ya que el iniciador de radicales se descompone cuando se desea. Además, no es necesario modificar las condiciones del procedimiento durante el procedimiento que dependen de la temperatura variable de la mezcla de reacción antes de añadir el iniciador de radicales, es decir, la alimentación de iniciador.

Los procedimientos para determinar la temperatura de la mezcla de reacción son conocidos en la técnica. Habitualmente, se mide la temperatura dentro del recipiente en el que se encuentra la mezcla de reacción y a una distancia a las paredes de los recipientes de 2 cm o superior. Para la medición de la temperatura, se puede utilizar una sonda, tal como un termopar.

En el caso de objetos circulares, tales como tubos, la temperatura se mide habitualmente dentro del recipiente a una distancia a las paredes del recipiente, como mínimo, de 1/10 del diámetro interior del recipiente. Como se entenderá fácilmente, la distancia máxima a las paredes de un recipiente circular es 1/2 del diámetro interior del recipiente, de manera preferente, la distancia máxima a las paredes de un recipiente circular es 1/3 del diámetro del recipiente o inferior.

En la presente invención la mezcla de reacción comprende etileno, el compuesto poliinsaturado y, de manera opcional, uno o más de los compuestos adicionales descritos en este documento.

En la presente invención el término "procedimiento de polimerización" indica que dos o más monómeros diferentes se copolimerizan en el procedimiento. Por lo tanto, en el procedimiento de polimerización de la presente invención se pueden copolimerizar también tres, cuatro o más comonómeros diferentes.

En consecuencia, el polietileno producido en el procedimiento de la presente invención puede contener dos o más comonómeros diferentes.

Habitualmente no se utilizan más de cinco comonómeros diferentes en el procedimiento de polimerización de la presente invención, de manera preferente, no más de cuatro comonómeros diferentes y, de la manera más preferente, no más de tres comonómeros diferentes.

Además, habitualmente, en una planta de polimerización de etileno de presión elevada se produce de manera continua más de un producto con diferentes composiciones. Es deseable que el cambio de la producción de un producto a otro producto se pueda realizar tan rápido como sea posible, de manera que se pierda el mínimo de tiempo de producción posible y se produzca el mínimo de productos intermedios posibles, que no cumplen con la especificación de ninguno del primer o segundo producto.

Cuando se cambia de un producto a otro, los residuos presentes en las capas de ensuciamiento del precalentador se pueden separar de las paredes y contaminar el producto obtenido. De este modo, se necesita más tiempo hasta que el polímero obtenido de la planta cumple con la especificación del segundo producto. De este modo, al reducir o incluso evitar el ensuciamiento del precalentador se reduce el tiempo de cambio. El tiempo de cambio se define como el tiempo desde que se obtiene el último producto de polímero 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 procedimientos de las dos realizaciones de la presente invención, el cambio de un producto a otro es más rápido. La polimerización de (co)polímeros de etileno mediante polimerización iniciada por radicales libres a presión elevada (referida como polimerización por radicales a presión elevada) es conocida desde hace tiempo en la técnica. En general, la polimerización se lleva a cabo haciendo reaccionar los monómeros bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, hidroperóxidos, y oxígeno o compuestos azo, habitualmente, se utilizan oxígeno, peróxidos, o compuestos azo, en un reactor a una temperatura de 80 a 350°C y a una presión de 100 a 500 MPa.

Habitualmente y, de manera preferente, la polimerización se lleva a cabo en un reactor tubular, habitualmente de

manera continua.

En general, la conversión de monómero es mayor en un reactor tubular que en un reactor autoclave. Además, mediante la 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 individual o de alimentación múltiple, incluyendo reactores con alimentación dividida. En un reactor tubular de alimentación individual (también referido como reactor de alimentación frontal), el flujo de monómero total es alimentado a la entrada de la primera zona de reacción. En un reactor tubular de alimentación múltiple, los monómeros se alimentan en el reactor en varios puntos a lo largo del reactor. En un reactor con alimentación dividida, las mezclas comprimidas de monómeros se dividen en dos corrientes y se alimentan al reactor en diferentes puntos del mismo.

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 se pasa habitualmente a través de un precalentador a efectos de alcanzar una temperatura adecuada para la iniciación de la primera zona. Después de la inyección del iniciador de radicales, se obtiene un primer pico de temperatura de reacción por la polimerización exotérmica. A continuación, disminuye la temperatura de la mezcla de reacción mediante enfriamiento a través de las paredes del tubo, a la vez que la mezcla de reacción de monómeros y polímeros fluye a lo largo de la primera zona de reacción. La siguiente zona de reacción está definida, de nuevo, por la inyección de un iniciador de radicales, tras lo cual se obtiene un segundo pico de temperatura de reacción y una posterior disminución en 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 elevada comprende habitualmente un total de dos a cinco zonas de reacción.

Después del final de la última zona de reacción, se disminuyen la temperatura y la presión de la mezcla de reacción que incluye el producto de reacción, habitualmente en dos etapas utilizando un separador a presión elevada y un separador a baja presión. El producto polimérico resultante se recupera y los monómeros sin reaccionar habitualmente se reciclan de nuevo al reactor. Más detalles sobre la producción de (co)polímeros de etileno mediante polimerización por vía radicalaria a presión elevada se pueden encontrar en "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" ("Enciclopedia de ciencia y diseño de polímeros"), volumen 6, (1986), páginas 383 a 410.

Tal como ya se ha indicado anteriormente, en caso de que la polimerización se lleve a cabo en un reactor tubular, la mezcla de reacción que comprende etileno y el compuesto poliinsaturado habitualmente se precalienta antes de entrar en la zona de reacción. El precalentamiento se efectúa normalmente mediante un precalentador aguas arriba del reactor.

Sin embargo, la mezcla de reacción que comprende etileno y el compuesto poliinsaturado también se puede precalentar antes de la introducción en la zona de reacción en caso de que el procedimiento no se lleve a cabo en un reactor tubular.

De manera preferente, la temperatura máxima de la mezcla de reacción antes de la introducción en la zona de reacción es de 150°C o inferior, de manera más preferente, la temperatura máxima de la mezcla de reacción antes de la introducción en la zona de reacción es de 140°C o inferior. Habitualmente, la temperatura es, como mínimo, de 80°C, más frecuentemente, como mínimo, de 100°C.

En el caso de estar presente más de una zona de reacción, el término "la zona de reacción" se refiere a la primera zona de reacción en la que se añade el iniciador de radicales. Habitualmente, la zona o zonas de reacción están situadas en un reactor. En dicho caso, la temperatura máxima es de 160°C, de manera preferente, de 150°C o inferior, de manera más preferente, de 140°C o inferior, antes de la introducción de la mezcla de reacción en el reactor.

La presión en el precalentador es similar a la de la zona del reactor en la que se alimenta la mezcla de reacción. A este respecto, "similar" indica que la presión en el precalentador es  $\pm 10\%$  de la presión en la primera zona de reacción del reactor.

Para determinar si es probable que una mezcla de reacción cause el ensuciamiento del precalentador, la mezcla de reacción que se alimenta al reactor (sin el iniciador de radicales) se somete a las condiciones del precalentador y se determina el grado de conversión (es decir, polimerización/oligomerización). Como se prueba toda la mezcla que también está presente antes de alimentar el iniciador de radicales, se puede determinar de forma fiable qué grado de conversión tiene lugar y a qué temperatura y, de este modo, se puede determinar fácilmente con unos pocos experimentos un grado de olefina poliinsaturada adecuado. Este procedimiento se denomina "prueba de conversión cero" y se describe en detalle en la parte experimental.

De manera preferente, las condiciones del precalentador utilizadas producen un porcentaje inferior al 6,0% en la

prueba de conversión cero, de manera más preferente las condiciones del precalentador utilizadas producen un porcentaje inferior al 5,0% en la prueba de conversión de cero, de manera incluso más preferente, las condiciones del precalentador utilizadas producen un porcentaje inferior al 4,0% en la prueba de conversión cero y, de la manera más preferente, las condiciones del precalentador utilizadas producen un porcentaje inferior al 2,0% en la prueba de conversión de cero.

De manera preferente, la olefina poliinsaturada comprende, como mínimo, 7 átomos de carbono, de manera más preferente, como mínimo, 8 átomos de carbono. La olefina poliinsaturada comprende normalmente 30 átomos de carbono o inferior.

La olefina poliinsaturada es, de manera preferente, una olefina de C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, de manera más preferente, la olefina poliinsaturada es una olefina de C<sub>6</sub> a C<sub>16</sub>.

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

De manera preferente, todos los dobles enlaces en la olefina poliinsaturada son dobles enlaces carbono-carbono.

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

Además, la olefina poliinsaturada tiene, de manera preferente, una cadena de carbono lineal.

La olefina poliinsaturada está, de manera preferente, libre de heteroátomos.

De manera preferente, todos los dobles enlaces en la olefina poliinsaturada son dobles enlaces terminales.

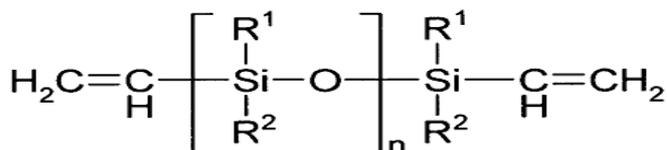
De la manera más preferente, la olefina poliinsaturada se selecciona entre 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno 1,13-tetradecadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 9-metil-1,8-decadieno, o mezclas de los mismos, de manera más preferente, entre 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno y 1,13-tetradecadieno.

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

Las realizaciones más preferentes de la olefina poliinsaturada son todas aquellas dadas a conocer en el documento WO 93/08222.

El 1,7-octadieno es particularmente preferente.

En el alfa-omega-divinilsiloxano-divinilsiloxano, según la fórmula I



(I)

de manera preferente, n es 1-200 y, en vista de la accesibilidad comercial, en particular, n es 1-100. De manera más específica, n es 1-50, debido a la mayor adición de dobles enlaces en proporción con el contenido en peso de comonomero de siloxano incluido en el copolímero.

Se ha encontrado ventajoso que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> sean iguales. De la manera más ventajosa, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son metilo, metoxi o etoxi.

Entre los ejemplos de alfa-omega-divinilsiloxanos adecuados se encuentran tetrametil divinildisiloxano y divinil poli(dimetilsiloxanos).

Sin embargo, de manera preferente, se utiliza en el procedimiento 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.

- 5 Habitualmente, en procedimientos de polimerización de etileno por vía radicalaria a presión elevada, se utiliza un agente de transferencia de cadena a efectos de 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 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, alcoxi, aldehído, éster, nitrilo o sulfuro.
- 10 Por lo tanto, la mezcla de reacción comprende, de manera preferente, un agente de transferencia de cadena.
- 15 El agente de transferencia de cadena se selecciona, de manera preferente, entre aldehídos, cetonas, alcoholes, hidrocarburos saturados, alfa-olefinas o mezclas de los mismos, de manera más preferente, el agente de transferencia de cadena se selecciona entre propionaldehído, etil metil cetona, propileno, alcohol isopropílico o mezclas de los mismos.
- 20 De manera preferente, el agente de transferencia de cadena está presente en la mezcla de reacción alimentada a la zona de reacción en una concentración, como mínimo, del 0,01% en peso, de manera más preferente, como mínimo, del 0,1% en peso, de manera incluso más preferente, como mínimo, del 0,2% en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción.
- 25 El agente de transferencia de cadena está presente, de manera preferente, en la mezcla de reacción alimentada a la zona de reacción en una concentración del 10% en peso o inferior, de manera más preferente, del 7% en peso o inferior, y, de la manera más preferente, del 5% en peso o inferior, en base al peso total de la mezcla de reacción.
- 30 De manera preferente, el compuesto poliinsaturado está presente en la mezcla de reacción alimentada a la zona de reacción en una concentración, como mínimo, del 0,01% en peso, de manera más preferente, como mínimo, del 0,03% en peso, de manera incluso más preferente, como mínimo, del 0,06% en peso en base al peso total de la mezcla de reacción.
- 35 El compuesto poliinsaturado está presente, de manera preferente, en la mezcla de reacción alimentada a la zona de reacción en una concentración del 5,0% en peso inferior, de manera más preferente, del 3,0% en peso o inferior y, de la manera más preferente, del 2,0% en peso o inferior, en base al peso total de la mezcla de reacción.
- Habitualmente, el etileno está presente en la mezcla de reacción alimentada a la zona de reacción en una concentración del 85% en peso o superior.
- 40 En caso de que esté presente un precalentador, los contenidos anteriores de olefina poliinsaturada se refieren, de manera preferente, al contenido cuando salen del precalentador. En caso de que no esté presente el precalentador, los contenidos anteriores de olefina poliinsaturada y etileno se refieren, de manera preferente, al contenido de la mezcla de reacción en el momento en el que se añade el iniciador de radicales, pero no se ha iniciado la reacción.
- 45 La copolimerización puede realizarse en presencia de uno o más de otros comonómeros que se pueden copolimerizar con los dos monómeros. Dichos comonómeros olefinicamente, de manera ventajosa vinílicamente, insaturados 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 olefinicamente insaturados, tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico y ácido fumárico, (e) derivados del ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilonitrilo y amida del ácido (met)acrílico, (f) vinil éteres, tales como metil vinil éter y fenil vinil éter, y (g) compuestos aromáticos de vinilo, tales como estireno y alfa-metil estireno.
- 50 La copolimerización con otros comonómeros, además del compuesto poliinsaturado, se aplica en particular cuando se desea producir una composición polimérica reticulable menos cristalina, más polar, o ambos. En ese caso, el comonómero (o termonómero) debe incluir, como mínimo, un grupo polar, tal como un grupo siloxano, silano, amida, anhídrido, carboxílico, carbonilo, acilo, hidroxilo o éster.
- 55 Entre los ejemplos de dichos comonómeros se incluyen los grupos (a), (c), (d), (e) y (f) mencionados anteriormente.
- 60 Entre estos comonómeros, se prefieren ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tal como acetato de vinilo, y (met)acrilato de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tal como (met)acrilato de metilo. Los comonómeros especialmente preferentes son acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo. Se pueden utilizar combinados dos o más de dichos compuestos olefinicamente insaturados. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "ácido (met)acrílico" se entiende que abarca ácido acrílico, así como ácido metacrílico.
- 65 La presente invención se refiere además a un polímero de etileno obtenible en el procedimiento según todas las realizaciones descritas anteriormente de la presente invención.

La presente invención se refiere además a una composición obtenible mediante la reticulación del polímero de etileno obtenible en el procedimiento según todas las realizaciones descritas anteriormente de la presente invención.

5 La presente invención se refiere también a un cable que comprende el polímero de etileno y/o la composición según la presente invención.

La figura 1 muestra la dependencia con la temperatura de la conversión cero

10 La presente invención se ilustrará adicionalmente mediante los ejemplos descritos a continuación.

### Procedimientos y ejemplos

#### Prueba de conversión cero

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

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

25 Los serpentines de calefacción eléctrica permiten el calentamiento de las paredes del reactor hasta una temperatura deseada antes de cada experimento y, por lo tanto, se pueden obtener condiciones similares a un precalentador en una planta. No se añade iniciador de radicales libres, por ejemplo, peróxido, etc. La conversión se calcula como el peso promedio de polímero formado por unidad de tiempo dividido por las velocidades de alimentación de los reactivos.

30 El reactor se precalienta hasta la temperatura deseada (proporcionada en los ejemplos a continuación). Se inyecta un flujo de 1.000 g de etileno y 2,5 g de propionaldehído por hora en el reactor 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 compuesto poliinsaturado (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 estacionario en el reactor. En la presente invención, las condiciones de estado estacionario se obtienen en caso de que la temperatura no cambie más de +/- 1,0°C durante un período de  
35 10 minutos.

40 Se encontró que cuando se alimenta solamente con etileno (99,75%) y propionaldehído (0,25%) se obtenía una conversión cero de habitualmente ~0,5-1%. El heptano también mostró una conversión cero en el mismo intervalo. Aquí se proporciona la conversión cero total.

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

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

Temperatura del inyector: 150°C.

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

50 Temperatura del detector: 250°C.

Intervalo del detector: X Flujo de formación de 29 ml/min

Flujo de hidrógeno de 30 ml/min

Flujo de aire de 300 ml/min

### 55 EJEMPLOS

La prueba de conversión de cero se llevó a cabo en las condiciones descritas anteriormente.

La alimentación al reactor tenía el siguiente contenido.

60	98,95% en peso	etileno
	0,4% en peso	grado 1,7-octadieno (97% Evonik)
	0,4% en peso	heptano (diluyente para 1,7-octadieno)
	0,25% en peso	propionaldehído

65 El propionaldehído se añade para controlar el peso molecular del polímero.

## ES 2 546 988 T3

La presión del reactor fue de 200 MPa y la temperatura tal como se indica en la figura 1.

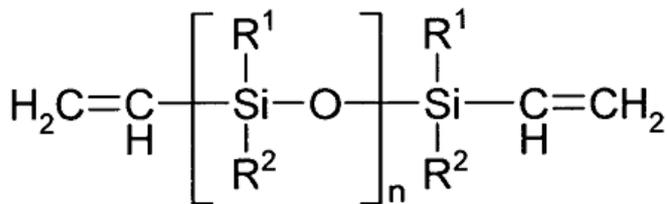
5 La figura 1 muestra la dependencia con la temperatura de la conversión cero. A 200°C o inferior la conversión disminuye hasta aproximadamente el 4% que es aceptable para varios precalentadores. Al disminuir aún más la temperatura, la conversión cero también se reduce y a 150°C es insignificante.

En el primer ciclo se ha utilizado etileno puro como alimentación dando lugar a una conversión cero del 0,1% a 230°C.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de copolimerización de etileno por vía radicalaria a presión elevada, en el que el etileno se copolimeriza 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; y/o
- un alfa-omega-divinilsiloxano según la fórmula I



(I)

en el que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$ , que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan entre grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y grupos alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y  $n$  es de 1 a 200, mediante lo cual la reacción de polimerización de etileno por vía radicalaria a presión elevada se realiza en un reactor tubular,

**caracterizado por el hecho de que** la mezcla de reacción se calienta antes de entrar en la zona de reacción y la temperatura máxima de la mezcla de reacción antes de la introducción en la zona de reacción es de 150°C o inferior.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la temperatura máxima de la mezcla de reacción antes de la introducción en la zona de reacción es de 140°C o inferior.

3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la olefina poliinsaturada es una olefina  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{20}$ .

4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la olefina poliinsaturada es una olefina  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{16}$ .

5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la olefina poliinsaturada tiene una cadena de carbonos lineal.

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la olefina poliinsaturada está libre de heteroátomos.

7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que todos los dobles enlaces en la olefina poliinsaturada son dobles enlaces terminales.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la olefina poliinsaturada se selecciona entre 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.

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción comprende un agente de transferencia de cadena que durante la reacción puede formar radicales primarios.

10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que el agente de transferencia de cadena se selecciona entre aldehídos, cetonas, alcoholes, hidrocarburos saturados, alfa-olefinas o mezclas de los mismos.

11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que el agente de transferencia de cadena se selecciona entre propionaldehído, etil metil cetona, propileno, alcohol isopropílico o mezclas de los mismos.

12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la olefina poliinsaturada está presente en la mezcla de reacción alimentada en la zona de reacción en una concentración del 0,01 al 5% en peso en base al peso total de la mezcla de reacción.

Fig. 1

