

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 078**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 2/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2013 PCT/EP2013/000725**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO2013149698**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2013 E 13710973 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2834280**

54 Título: **Procedimiento de polimerización del etileno utilizando un inhibidor**

30 Prioridad:

02.04.2012 EP 12002398

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

09.06.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HJERTBERG, THOMAS;
MAGNUSSON, TORBJÖRN;
VOIGT, BJÖRN;
BERGQVIST, MATTIAS;
JOHANSSON, KENNETH;
KIERKEGAARD, MARCUS y
SMEDBERG, ANNIKA**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 616 078 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 polimerización del etileno utilizando un inhibidor

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de polimerización del etileno en el que se añade un inhibidor a la mezcla de reacción o a cualquiera de sus componentes antes de que la mezcla de reacción se suministre a la zona de reacción. La presente invención se refiere, además, a la utilización de un inhibidor para reducir las incrustaciones en un procedimiento de homopolimerización o copolimerización de etileno, especialmente las incrustaciones en el precalentador.

10 En las reacciones de polimerización radicalaria del etileno a presión elevada se polimerizan monómeros de etileno y, opcionalmente, comonómeros poliinsaturados a una presión muy elevada, que suele estar por encima de 100 MPa, y a temperaturas, en general, por encima de 80°C. La reacción de polimerización radicalaria se inicia por la utilización de un iniciador radicalario, tal como O₂ o un peróxido.

15 A menudo es necesario calentar la mezcla de reacción comprimida a efectos de alcanzar una temperatura adecuada para que se descomponga el iniciador radicalario y, así, iniciar la reacción de polimerización. Normalmente esto se realiza haciendo pasar la mezcla de reacción (que aún no comprende el iniciador radicalario) a través de un precalentador, por ejemplo, tubos calentados. A pesar de que no está presente ningún iniciador radicalario en el precalentador, se ha observado que a menudo se produce una polimerización en las paredes del precalentador, dando como resultado una película de polímero delgada que cubre la pared. Una película de este tipo reduce la eficacia de la transferencia de calor. En lo sucesivo, esto se denomina "incrustaciones del precalentador". En el caso de que estas incrustaciones crezcan rápidamente sin que sean eliminadas, por ejemplo, por la corriente del procedimiento, se reduce la temperatura promedio de la mezcla de reacción que entra en el reactor. Dicha temperatura promedio puede descender incluso por debajo de la temperatura de descomposición deseada del iniciador radicalario. Por lo tanto, el iniciador no es capaz de formar radicales libres a la velocidad deseada y, por lo tanto, puede reducirse considerablemente la velocidad de polimerización en el reactor al que se suministra la mezcla de reacción, o la reacción puede incluso detenerse completamente. El paso del iniciador radicalario sin reaccionar a través del reactor es una de las principales preocupaciones en materia de seguridad, dado que la reacción de polimerización se puede iniciar en lugares no deseados dentro del reactor.

25 El documento WO 2011/057927 da a conocer una composición polimérica que es reticulable, en el que la composición polimérica comprende un copolímero de LDPE insaturado que tiene, como mínimo, un comonómero poliinsaturado. También se da a conocer la utilización de un precalentador.

35 En el caso de un comonómero poliinsaturado que tiene, como mínimo, dos enlaces dobles conjugados, en general solo uno de los enlaces dobles se incorpora a la cadena principal del polímero durante la polimerización, por lo que el otro o los otros permanecen inalterados y, de este modo, aumenta el contenido de enlaces dobles del polímero. Un contenido de enlaces dobles aumentado de este tipo mejora las propiedades de reticulación del polímero. Se ha observado que las incrustaciones pueden ocurrir ya en alimentaciones de etileno puro. Sin embargo, en el caso de que la mezcla de reacción contenga comonómeros poliinsaturados, la mezcla de reacción es incluso más propensa a las incrustaciones, por ejemplo, las incrustaciones del precalentador, en comparación con la alimentación de etileno puro.

40 Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento de polimerización de etileno en el que las incrustaciones, tales como las incrustaciones del precalentador, se eviten o, como mínimo, se reduzcan.

50 Sorprendentemente, se ha descubierto que el objetivo anterior se puede conseguir mediante la adición de un inhibidor a la mezcla de reacción antes de que se suministre a la zona de reacción.

55 Por lo tanto, la presente invención da a conocer un procedimiento de polimerización del etileno a presión elevada en el que el etileno se polimeriza con una olefina insaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos enlaces dobles no conjugados, de los que, como mínimo, uno es terminal, caracterizado porque se añade un inhibidor a la mezcla de reacción o a cualquiera de sus componentes antes de que la mezcla de reacción se suministre a la zona de reacción, en el que el inhibidor está presente en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una cantidad del 1% en peso o menos, en base al peso total de la olefina poliinsaturada y el inhibidor en la mezcla de reacción, el inhibidor se selecciona entre compuestos que contienen grupo fenólico, compuestos que contienen grupo amina o mezclas de los mismos, en el que el compuesto que contiene grupo fenólico comprende el elemento estructural (I), tal como se muestra en la reivindicación 1 y en el que los compuestos que contienen grupo amina comprenden el elemento estructural (II), tal como se muestra en la reivindicación 1.

60 En la presente invención un inhibidor es una sustancia que disminuye la velocidad de una reacción química, o la impide, en particular, una reacción de polimerización no deseada, tal como una reacción de polimerización prematura en las paredes del precalentador antes de la adición del iniciador radicalario.

Las incrustaciones, por ejemplo, las incrustaciones del precalentador, se considera que son debidas a las impurezas contenidas en la mezcla de reacción que se originan a partir del grado utilizado de la olefina poliinsaturada.

5 Sorprendentemente se ha encontrado que, mediante la adición de un inhibidor antes de suministrar la mezcla de reacción a la zona de reacción, se pueden evitar las incrustaciones indeseadas, tales como las incrustaciones del precalentador o, como mínimo, se pueden reducir de forma significativa. Por lo tanto se pueden mantener unas condiciones de reacción estables, lo que conduce a unas propiedades del producto homogéneas. Además, se mejora la seguridad, dado que el iniciador radicalario se descompone donde se desea. Además, no es necesario modificar las condiciones del procedimiento durante el mismo, en función de la temperatura variable de la mezcla de reacción antes de la adición del iniciador radicalario, por ejemplo, el suministro de iniciador.

15 Además, en general, en una planta de polimerización de etileno a presión elevada, se produce más de un producto con composiciones diferentes, de forma continua. Es deseable que el cambio de la producción de un producto a otro producto se pueda hacer tan rápido como sea posible, perdiendo de este modo el mínimo tiempo de producción posible, y se produzca la menor cantidad posible de productos intermedios, que no cumplen la especificación del primer ni del segundo producto.

20 Al cambiar de un producto a otro, los residuos presentes en las capas de incrustaciones del precalentador se pueden separar de las paredes y contaminar el producto obtenido. Por lo tanto, se necesita más tiempo hasta que el polímero que se obtiene de la planta cumple con la especificación del segundo producto. Por lo tanto, reduciendo o incluso evitando las incrustaciones del precalentador el tiempo para el cambio se reduce. El tiempo para el cambio se define como el tiempo transcurrido 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 el procedimiento de la presente invención el cambio de un producto a otro es más rápido.

25 En la presente invención, la expresión "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 también se pueden copolimerizar tres, cuatro o más comonómeros diferentes.

30 Por consiguiente, el polietileno producido en el procedimiento de la presente invención puede contener dos o más comonómeros diferentes.

35 En general, se utilizan no más de cinco comonómeros diferentes en el procedimiento de polimerización de la presente invención, preferentemente, no más de cuatro comonómeros diferentes y, más preferentemente, no más de tres comonómeros diferentes.

40 La polimerización de (co)polímeros de etileno mediante polimerización iniciada por radicales libres a presión elevada (a la que se hace referencia como polimerización radicalaria a presión elevada) se conoce en la técnica desde hace mucho tiempo. En general, la polimerización se realiza haciendo reaccionar los monómeros bajo la acción de uno o más iniciadores radicalarios, tales como peróxidos, hidroperóxidos y oxígeno o compuestos azo, habitualmente se utiliza 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.

45 En general, la polimerización se lleva a cabo en un reactor autoclave o tubular, habitualmente de forma continua.

50 El procedimiento en autoclave puede, por ejemplo, llevarse a cabo en un reactor autoclave agitado. El reactor autoclave agitado se divide habitualmente en zonas separadas. El patrón de flujo principal es desde la zona o zonas superiores hasta la zona o zonas inferiores, aunque se permite el retromezclado y, a veces, se desea. El agitador está diseñado, preferentemente, para producir patrones de mezcla y de flujo eficaces a una velocidad de rotación adecuada seleccionada por una persona experta en la técnica. Habitualmente, la mezcla comprimida se enfría y se suministra a una o más zonas del reactor. Los iniciadores radicalarios también pueden inyectarse en una o más zonas a lo largo del reactor. Como iniciador radicalario, se puede utilizar cualquier compuesto o mezcla del mismo que se descomponga en radicales a una temperatura elevada. Hay iniciadores radicalarios utilizables disponibles comercialmente, por ejemplo, peróxido de di-terc-butilo. La reacción de polimerización es exotérmica y después del inicio (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 es 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 entre 100 y 300 MPa. La presión puede medirse, como mínimo, en la etapa de compresión y después del reactor autoclave. La temperatura se mide habitualmente para cada zona del reactor autoclave.

60 Sin embargo, la reacción de polimerización radicalaria de etileno a presión elevada se realiza, preferentemente, en un reactor tubular.

En general, la conversión del monómero es mayor en un reactor tubular que en un reactor autoclave. Además, mediante la polimerización en un reactor tubular, se pueden obtener (co)polímeros de etileno con una estructura ramificada adecuada para la reticulación del mismo.

5 Los reactores tubulares son reactores de alimentación única o de alimentación múltiple, incluyendo reactores de alimentación dividida. En un reactor tubular de alimentación única (también conocido como reactor de alimentación frontal), el flujo total de monómero se suministra a la entrada de la primera zona de reacción. En un reactor tubular de alimentación múltiple, los monómeros se suministran al reactor en varios lugares a lo largo del reactor. En un reactor de alimentación dividida, las mezclas de monómero comprimidas se dividen en dos corrientes y se
10 suministran al reactor en diversos lugares.

Los reactores tubulares incluyen una o más zonas de reacción. La reacción se inicia en cada zona mediante la inyección de un iniciador radicalario. Antes de la primera zona, la mezcla de reacción se hace pasar, habitualmente, a través de un precalentador a efectos de alcanzar una temperatura adecuada para la iniciación de la primera zona.
15 Tras la inyección del iniciador radicalario, se obtiene un primer pico de temperatura de reacción por efecto de la polimerización exotérmica. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción disminuye por enfriamiento a través de las paredes del tubo, mientras que la mezcla de reacción de monómero y polímero fluye a lo largo de la primera zona de reacción. La siguiente zona de reacción está definida nuevamente por la inyección de un iniciador radicalario, tras lo cual se obtiene un segundo pico de temperatura de reacción y una posterior disminución de la
20 temperatura de la mezcla de reacción a lo largo de la segunda zona de reacción. De este modo, el número de puntos de inyección de iniciador determina el número de zonas de reacción. Un reactor tubular para la producción de copolímeros de etileno por polimerización radicalaria a presión elevada comprende, en general, un total de entre dos y cinco zonas de reacción.

25 Después del final de la última zona de reacción, la temperatura y la presión de la mezcla de reacción, que incluye el producto de reacción, se reducen, por lo general, en dos pasos, utilizando un separador de presión elevada y un separador de presión baja. Se recupera el producto polimérico resultante y los monómeros sin reaccionar habitualmente se reciclan de vuelta al reactor. En la "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 6, (1986), páginas 383 a 410, pueden encontrarse detalles adicionales sobre la producción de (co)polímeros de etileno
30 por polimerización radicalaria a presión elevada.

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

35 En el caso de que la polimerización se lleve a cabo en un reactor tubular, la mezcla de reacción que comprende el etileno y la olefina poliinsaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos enlaces dobles no conjugados, de los cuales, como mínimo, uno es terminal, se precalienta, de forma habitual, antes de entrar en la zona de reacción. El precalentamiento se realiza, normalmente, en un precalentador anterior al reactor.

40 Incluso en el caso de que no se utilice un precalentador separado, es decir, que no puedan producirse incrustaciones en un precalentador de este tipo, el procedimiento de la presente invención también es ventajoso, dado que se puede evitar la polimerización prematura antes de suministrar el iniciador radicalario a la mezcla de reacción, e incluso después de que el iniciador radicalario se haya suministrado, se evitan reacciones secundarias no deseadas.
45

Preferentemente, la olefina poliinsaturada comprende, como mínimo, 7 átomos de carbono, más preferentemente, como mínimo, 8 átomos de carbono. La olefina poliinsaturada comprende, en general, 30 átomos de carbono o menos.

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

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

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

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

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

65 La olefina poliinsaturada está, preferentemente, libre de heteroátomos.

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

5 Más preferentemente, la olefina polinsaturada 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, más preferentemente, entre 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,11-dodecadieno y 1,13-tetradecadieno.

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

También son realizaciones preferentes de la olefina poliinsaturada las que se describen en el documento WO 93/08222.

15 Es particularmente preferente el 1,7-octadieno.

20 En general, en los procedimientos de polimerización radicalaria del etileno 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 de tres a seis átomos de carbono, tales como propileno, o pueden ser compuestos polares, 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.

Por lo tanto, la mezcla de reacción comprende, preferentemente, de un agente de transferencia de cadena.

25 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, metil etil cetona, propileno, alcohol isopropílico o mezclas de los mismos.

30 Preferentemente, el agente de transferencia de cadena está presente en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una concentración, como mínimo, del 0,01% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 0,1% en peso, aún más preferentemente, como mínimo, del 0,2% en peso en base al peso total de la mezcla de reacción.

35 El agente de transferencia de cadena está presente, preferentemente, en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en 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 en base al peso total de la mezcla de reacción.

40 Preferentemente, el compuesto poliinsaturado está presente en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una concentración, como mínimo, del 0,01% en peso, más preferentemente, como mínimo, del 0,03% en peso, aún más preferentemente, como mínimo, del 0,06% en peso en base al peso total de la mezcla de reacción.

45 El compuesto poliinsaturado está presente, preferentemente, en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una concentración del 5,0% en peso o menos, más preferentemente, del 3,0% en peso o menos y, de la forma más preferente, del 2,0% en peso o menos en base al peso total de la mezcla de reacción.

50 De forma habitual, el etileno está presente en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una concentración del 85% en peso o más.

55 En el caso de que el grado poliinsaturado utilizado como compuesto poliinsaturado contenga impurezas, por ejemplo, subproductos del procedimiento de fabricación que no se han separado, los intervalos de concentración anteriores para el compuesto poliinsaturado se refieren al grado que incluye las impurezas. Dichas impurezas están causadas, habitualmente, por el procedimiento de fabricación. Normalmente, el contenido de impurezas es <20% en peso en base al grado del compuesto poliinsaturado.

60 El inhibidor está presente, preferentemente, en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una cantidad, como mínimo, del 0,00005% en peso, más preferentemente, en una cantidad, como mínimo, del 0,00010% en peso y, de la forma más preferente, en una cantidad, como mínimo, del 0,00025% en peso en base al peso total de la mezcla de reacción.

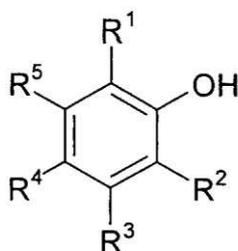
65 Preferentemente, el inhibidor está presente en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una cantidad del 0,020% en peso o menos, más preferentemente, en una cantidad del 0,010% en peso o menos y, de la forma más preferente, en una cantidad del 0,005% en peso o menos en base al peso total de la mezcla de reacción.

El inhibidor está presente, preferentemente, en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una cantidad, como mínimo, del 0,025% en peso, más preferentemente, en una cantidad, como mínimo, del 0,050% en peso y, de la forma más preferente, en una cantidad, como mínimo, del 0,10% en peso en base al peso total de la olefina poliinsaturada y el inhibidor en la mezcla de reacción.

5 Preferentemente, el inhibidor está presente en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una cantidad del 0,8% en peso o menos y, de la forma más preferente, en una cantidad del 0,6% en peso o menos en base al peso total de la olefina poliinsaturada y el inhibidor en la mezcla de reacción.

10 El inhibidor se selecciona, preferentemente, entre compuestos que contienen grupo fenólico, compuestos que contienen grupo amina o mezclas de los mismos, más preferentemente, se utilizan dos o menos inhibidores diferentes y, de la forma más preferente, se utiliza como inhibidor un compuesto que contiene grupo fenólico o bien un compuesto que contiene grupo amina.

15 El compuesto que contiene grupo fenólico comprende el elemento estructural (I):



(I)

en el que

20 R¹ a R⁵ son, independientemente,

- H,

- hidrocarbilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, u

- OH

25 con la condición de que, como mínimo, dos de R¹ a R⁵ sean, independientemente, hidrocarbilo, que contiene opcionalmente heteroátomos, u OH, por lo que dos o más de R¹ a R⁵ pueden estar conectados entre sí más preferentemente, como mínimo, uno de R¹ a R⁵ es un hidrocarbilo, que contiene opcionalmente heteroátomos, con más de 3 átomos de carbono o, como mínimo, dos de R¹ a R⁵ están conectados entre sí

30 por lo que, en el caso de que R¹, R² o R⁴ sean OH, el elemento estructural (I) también puede estar presente en forma de quinona, de este modo el grupo OH del elemento estructural (I) y R¹, R² o R⁴ siendo un grupo OH están presentes como grupos ceto.

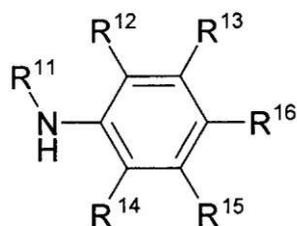
En general, en el caso de que uno o más de R¹ a R⁵ sean hidrocarbilos, que contienen opcionalmente heteroátomos, cada uno de R¹ a R⁵ no contiene más de 30 átomos de carbono.

35 En el caso de que estén presentes heteroátomos en R¹ a R⁵, estos heteroátomos se seleccionan, preferentemente, entre N, P, S y O, más preferentemente, el oxígeno es el único heteroátomo presente en R¹ a R⁵, aún más preferentemente, si está presente, el oxígeno sólo está presente en R¹ a R⁵ como grupo ceto, grupo OH, grupo éter o grupo éster.

40 Entre los compuestos que contienen grupo fenólico adecuados se encuentran DTBHQ (2,5-di-*tert*-butil hidroquinona No. CAS 88-58-4), Sumilizer GS (2(1-(2-hidroxi-3,5-di-*t*-pentilfenil)etil)-4,6-di-*t*-pentilfenil acrilato, No. CAS 123968-93-7), vitamina E (CAS 10191-41-0), DTAHQ (2,5-di(*tert*-amil)hidroquinona, CAS 79-74-3), BHT (2,6-di-*tert*-butil-4-metil fenol, CAS 128-37-0) y TBC (*tert*-butil catecol CAS 98-29-3), de los cuales vitamina E (CAS 10191-41-0), DTAHQ (2,5-di(*tert*-amil)hidroquinona CAS 79-74-3), BHT (2,6-di-*tert*-butil-4-metil fenol, CAS 128-37-0) y TBC (*tert*-butil catecol CAS 98-29-3) son especialmente preferentes.

45

El grupo amino del compuesto que contiene grupo amino es un grupo amino secundario, más preferentemente, los compuestos que contienen grupo amino comprenden el elemento estructural (II):



en el que

R^{12} a R^{16} son, independientemente, H o hidrocarbilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, por lo que dos o más de R^{12} a R^{16} pueden estar conectados entre sí, preferentemente, R^{12} a R^{16} son, independientemente, H o hidrocarbilo y R^{16} es hidrocarbilo, por lo que R^{16} puede estar conectado con R^{13} o R^{15} , en el caso de que, como mínimo, uno de los anteriores sea o sean hidrocarbilo, más preferentemente, R^{12} a R^{15} son H y R^{16} es hidrocarbilo.

R^{11} es un grupo hidrocarbilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, preferentemente R^{11} contiene de 6 a 30 átomos de carbono o menos.

R^{11} , preferentemente, no contiene heteroátomos. Sin embargo, en el caso de que estén presentes heteroátomos en R^{11} , éstos están presentes, preferentemente, como grupos -N(H) o -N(H)-S((O)₂)- (más preferentemente, grupos -N(H)), más preferentemente R^{11} es un hidrocarbilo C₆ a C₃₀, aún más preferentemente R^{11} es un hidrocarbilo C₆ a C₂₀.

De forma habitual, en el caso de que uno o más de R^{12} a R^{16} sean hidrocarbilos, cada uno de R^{12} a R^{16} no contiene más de 30 átomos de carbono, preferentemente no más de 20 átomos de carbono.

Entre los compuestos que contienen grupo amino adecuados se encuentran Tinuvin 770 (bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, No. CAS 52829-07-9), Naugard 445 (4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina, No. CAS 10081-67-1), Naugard SA (p-(p-toluen-sulfonilamido)-difenilamina, No. CAS 100-93-6), Naugard J (N,N'-difenil-p-fenilendiamina, No. CAS 74-31-7), blanco de AgeRite (N,N'-dinaftil-p-fenilendiamina, No. CAS 93-46-9) y Vanox 12 (p,p'-diocildifenilamina, No. CAS 101-67-7) de los cuales Naugard 445 (4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina, No. CAS 10081-67-1) es especialmente preferente.

El inhibidor, preferentemente, es soluble en la olefina poliinsaturada a 23°C.

Tal como se ha indicado anteriormente, el inhibidor se añade a la mezcla de reacción o a cualquiera de sus componentes. De este modo, el inhibidor puede, por ejemplo, añadirse a la mezcla de etileno y olefina poliinsaturada. De forma alternativa, el inhibidor puede combinarse, por ejemplo, mezclado con la olefina poliinsaturada, opcionalmente junto con componentes adicionales, tales como un disolvente, y la mezcla obtenida se añade al etileno. El inhibidor también puede mezclarse con el comonomero o comonomeros adicionales descritos a continuación.

De este modo, el inhibidor está presente en la mezcla de reacción antes de que se añada un iniciador radicalario a la mezcla de reacción.

En el caso en el que está presente más de una zona de reacción, el inhibidor se añade, habitualmente, a la mezcla de reacción o a cualquiera de sus componentes antes de que la mezcla de reacción se suministre a la primera zona de reacción.

Preferentemente, el inhibidor se añade a la mezcla de reacción junto con el comonomero poliinsaturado. Por lo tanto, el inhibidor se mezcla, preferentemente, con el comonomero poliinsaturado o una solución que contiene el inhibidor y el comonomero poliinsaturado se prepara y se añade a la mezcla de reacción antes de que la mezcla de reacción se suministre a la zona de reacción. Habitualmente, la zona o zonas de reacción están situadas en un reactor. De este modo, el inhibidor se añade, habitualmente, a la mezcla de reacción o a cualquiera de sus componentes antes de que la mezcla de reacción se suministre al reactor.

Preferentemente, el inhibidor se añade al precalentador, si está presente, más preferentemente, el inhibidor se añade junto con el comonomero poliinsaturado al precalentador, si está presente y, de la forma más preferente, el inhibidor ya está presente en la mezcla de reacción antes de que la mezcla de reacción se suministre al precalentador.

Para determinar si una mezcla de reacción es probable que cause incrustaciones, la mezcla de reacción sin el iniciador radicalario se somete a las condiciones que están presentes en el precalentador y se determina el grado de conversión (por ejemplo, polimerización/oligomerización). Como se ensaya la mezcla entera, se puede determinar de forma fiable el grado de conversión que tiene lugar bajo dichas condiciones y, de este modo, se puede ensayar la

idoneidad del inhibidor con unos pocos experimentos sencillos. Este método se denomina "ensayo de conversión cero" y se describe en detalle en la parte experimental.

5 Preferentemente el inhibidor reduce el porcentaje de conversión en un factor, como mínimo, del 0,9, más preferentemente, en un factor, como mínimo, del 0,8 y, de la forma más preferente, en un factor, como mínimo, del 0,7 en el ensayo de conversión cero.

En la presente invención, el ensayo de conversión cero se realiza a 200 MPa y a 230°C.

10 Se cree que los radicales no deseados procedentes de las impurezas del grado de olefina poliinsaturada son, de forma predominante, responsables de las incrustaciones. Habitualmente, dichos radicales se forman después de la descomposición térmica.

15 La temperatura de descomposición de un compuesto o mezcla de compuestos puede determinarse por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la presente invención la temperatura de descomposición indica la temperatura a la que la reacción exotérmica alcanza su máximo según 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 inferior.

20 Sin embargo, las impurezas pueden tener una temperatura de descomposición más baja y, por lo tanto, pueden formar radicales que, a su vez, causan incrustaciones. Se ha encontrado que los grados de olefina poliinsaturada que tienen una temperatura de descomposición medida por DSC, como mínimo, de 140°C son particularmente ventajosos en el procedimiento, según la presente invención. Sin embargo, la temperatura de descomposición se puede mejorar aún más mediante la utilización de un inhibidor.

25 Preferentemente, el inhibidor aumenta la temperatura de descomposición de la olefina poliinsaturada, como mínimo, en 5°C, más preferentemente, como mínimo, en 15°C y, de la forma más preferente, como mínimo, en 30°C, según DSC.

30 En el caso de que esté presente un precalentador, el contenido anterior de olefina poliinsaturada se refiere, preferentemente, al contenido al salir del precalentador. En el caso de que no esté presente ningún precalentador, el anterior contenido de olefina poliinsaturada y de etileno se refieren, preferentemente, al contenido de la mezcla de reacción en el momento en el que se añade el iniciador radicalario pero la reacción no ha comenzado.

35 En el 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 radicalario. Habitualmente, la zona o zonas de reacción se localizan en un reactor.

40 En el caso de que se utilice un precalentador, la mezcla de reacción se calienta, preferentemente, a una temperatura de 100°C o superior, más preferentemente, de 120°C o superior y, de la forma más preferente, de 140°C o superior, antes de entrar en la zona de reacción. Habitualmente, la mezcla de reacción se precalienta a una temperatura de 200°C o menos. La presión en el precalentador es similar a la de la zona de reacción a la que se suministra la mezcla de reacción. En este sentido, "similar" indica que la presión en el precalentador es del ±10% de la presión en la zona de reacción a la que se suministra la mezcla de reacción. Habitualmente, la zona de reacción a la que se suministra la mezcla de reacción se localiza en un reactor, tal como un reactor autoclave o tubular.

45 La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de uno o más de otros comonómeros, que pueden copolimerizarse con los dos monómeros. Entre dichos comonómeros olefínicamente, de forma ventajosa vinílicamente insaturados se 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 vinil metil éter y vinil fenil éter, y (g) compuestos de vinilo aromáticos, tales como estireno y alfa-metilestireno.

55 La polimerización con otros comonómeros además de la olefina poliinsaturada se aplica, en particular, cuando se desea obtener una composición polimérica reticulable menos cristalina, más polar, o ambos. En este 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.

60 Entre los ejemplos de dichos comonómeros se incluyen el grupo (a), (c), (d), (e) y (f) mencionados anteriormente.

65 Entre estos comonómeros, son preferentes los ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen 1-4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo y (met)acrilatos de alcoholes que tienen 1-4 átomos de carbono, tal como (met)acrilato de metilo. Entre los comonómeros especialmente preferentes se incluyen acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo. Se pueden utilizar combinados dos o más de dichos compuestos olefínicamente

insaturados. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "ácido (met)acrílico" pretende abarcar ácido acrílico y ácido metacrílico.

5 La presente invención está dirigida además a la utilización de un inhibidor para reducir las incrustaciones en un procedimiento de homopolimerización o copolimerización de etileno.

10 Preferentemente, el procedimiento es un procedimiento de polimerización radicalaria del etileno a presión elevada en el que se polimeriza el etileno con una olefina poliinsaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos enlaces dobles no conjugados, de los cuales, como mínimo, uno es terminal.

Además, preferentemente, el inhibidor se utiliza para reducir las incrustaciones del precalentador.

15 La presente invención está dirigida, además, a un homopolímero o copolímero que se puede obtener en el procedimiento, según todas las realizaciones de la presente invención descritas anteriormente.

La presente invención, además, está dirigida a una composición que se puede obtener por reticulación del homopolímero o copolímero de etileno que se puede obtener en el procedimiento, según todas las realizaciones de la presente invención descritas anteriormente.

20 La presente invención también se dirige a un cable que comprende el homopolímero o copolímero de etileno y/o la composición, según la presente invención.

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

25 **Métodos y ejemplos**

Ensayo de conversión cero

30 Se utiliza un sistema que comprende un compresor multietapa, un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) y una válvula fina para controlar la presión. El volumen interior del reactor es, aproximadamente, de 50 ml, tal como se describe en

- 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.

35 Unas bobinas eléctricas de calefacción permiten calentar 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, oxígeno. La conversión se calcula como el peso promedio del polímero formado por unidad de tiempo dividido por las velocidades de alimentación de los reactantes.

40 El reactor se precalienta a una temperatura de 230°C. Se inyecta un flujo de 1.000 g de etileno y 2,5 g de propionaldehído por hora dentro del reactor hasta que se alcanzan condiciones estables a una presión de 200 MPa y una temperatura de reactor promedio de ~225°C. A continuación, se introduce un flujo de 4 g/h de olefina poliinsaturada (por ejemplo 1,7-octadieno) y 4 g/h de heptano (disolvente) en el reactor. Dependiendo de la reactividad, puede aumentar la temperatura en el reactor. La conversión se calcula tras obtener condiciones de estado estacionario en el reactor. En la presente invención las condiciones de estado estacionario se obtienen en el caso de que la temperatura no haya cambiado más de $\pm 1,0^\circ\text{C}$ durante un periodo de 10 minutos.

50 Se descubrió que, cuando se suministraba sólo etileno (99,75%) y propionaldehído (0,25%), se obtenía una conversión cero típicamente del ~0,5-1%. El heptano también mostró una conversión cero en el mismo intervalo. En el presente documento se da a conocer la conversión cero total.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

55 La temperatura de descomposición se midió con un calorímetro diferencial de barrido Mettler TA820. La muestra de 1,7-octadieno se colocó en un recipiente hermético resistente a la presión. La medición se empezó a una temperatura de 40°C y, a continuación, se incrementó (en rampa) en 5°C/min hasta que se alcanzó una temperatura de 200°C. El flujo de calor (W/g) se midió durante la rampa de temperatura.

60 La temperatura de descomposición se define como la temperatura a la que la reacción exotérmica alcanza su valor máximo definido como flujo de calor.

La pureza del gas se expresa como % en peso.

65 La pureza se determinó con un cromatógrafo de gases Varian 450 con un FID con Galaxie CDS y colon VF-1ms, 60

ES 2 616 078 T3

m x 0,32 mm x 1,0 µm. Se inyecta 1 µl y se calcula como pureza el % de área CG de compuesto poliinsaturado (por ejemplo 1,7-octadieno).

Temperatura del inyector: 150°C.

5 Perfil de temperaturas: 60°C durante 10 minutos; 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.

10 Intervalo del detector: X 11

Flujo de gas auxiliar: 29 ml/min

15 Flujo de hidrógeno: 30 ml/min

Flujo de aire: 300 ml/min

EJEMPLOS

20 Ensayos de conversión cero:

Las mezclas de reacción que tienen las composiciones indicadas en la tabla 1 se someten al ensayo de conversión cero, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la figura 1.

25 Tabla 1 (todas las cantidades se dan en % en peso)

	ER1	ER2	EI3	EI4	EI5	EI6
etileno	98,95	98,95	98,9484	98,9495	98,9491	98,9492
propionaldehído	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
1,7-octadieno ¹⁾	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
heptano	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Vitamina E ²⁾			0,0016			
DTAHQ ³⁾					0,0009	
BHT ⁴⁾						0,008
TBC ⁵⁾						
Conversión cero	7,6%	7,0%	6,6%	4,6%	5,1%	

ER: ejemplo de referencia; EI= ejemplo inventivo

- 30 ¹⁾ suministrado por Kuraray y con una pureza del 97%
- ²⁾ CAS 10191-41-0, Mw = 430,7 g/mol
- ³⁾ 2,5-di(terc-amil)hidroquinona, CAS 79-74-3, Mw 250,4 g/mol
- ⁴⁾ 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, CAS 128-37-0, Mw 220,4 g/mol
- 35 ⁵⁾ *terc*-butil catecol CAS 98-29-3, Mw = 166,2 g/mol

Datos de DSC sobre el octadieno estabilizado

40 En el ejemplo de referencia 7 (ER7) se ensayó el 1,7-octadieno (97%), tal como fue suministrado por Kuraray. En los ejemplos inventivos 8 a 14 (EI8 a EI14), el 1,7-octadieno (97%) se mezcló con el inhibidor correspondiente, de tal modo que se obtuvo una solución que contenía el 0,1% molar de inhibidor en 1,7-octadieno. En el ejemplo inventivo 15 (EI15) dicho 1,7-octadieno se mezcló con acrilato de butilo a una proporción en peso de 1:1.

Tabla 2

	Inhibidor	Máximo DSC [°C]
ER7	Ninguno	141,5
EI8	BHT (2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenol, CAS 128-37-0)	178,2
EI9	DTAHQ (2,5-di(<i>terc</i> -amil)hidroquinona, CAS 79-74-3)	156,0
EI10	Vitamina E (CAS 10191-41-0)	186,0
EI11	TBC (<i>terc</i> -butil catecol CAS 98-29-3)	185,0
EI12	Tinuvin 770 (Bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, CAS-no. 52829-07-9)	156,2
EI13	Naugaard 445 (4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina, CAS-no. 10081-67-1)	188,8
EI14	Sumilizer GS 2(1-(2-hidroxi-3,5-di- <i>t</i> -pentilfenil)etil)-4,6-di- <i>t</i> -pentilfenil acrílo, CAS-no. 123968-93-7)	164,9
EI15	Acrilato de butilo	157,5

- 5 En el ejemplo de referencia 16 (ER16) se ha ensayado 1,7-octadieno (97%), tal como el suministrado por Evonik. En los ejemplos inventivos 17 a 23 (EI17 a EI23), el 1,7-octadieno (97%), tal como fue suministrado por Evonik, se mezcló con el inhibidor correspondiente, de tal modo que se obtuvo una solución que contenía el 0,1% molar de inhibidor en 1,7-octadieno. En el ejemplo inventivo 24 (EI24), dicho 1,7-octadieno se mezcló con acrilato de butilo a una proporción en peso de 1:1.

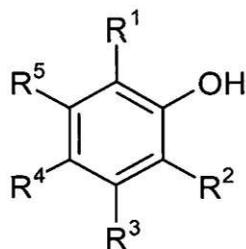
10 Tabla 3

	Inhibidor	Máximo DSC [°C]
ER16	Ninguno	140,9
EI17	BHT (2,6-di- <i>terc</i> -butil-4-metilfenol, CAS 128-37-0)	170,6
EI18	DTAHQ (2,5-di(<i>terc</i> -amil)hidroquinona, CAS 79-74-3)	155,7
EI19	Vitamina E (CAS 10191-41-0)	160,4
EI20	TBC (<i>terc</i> -butil catecol CAS 98-29-3)	157,3
EI21	Tinuvin 770 (Bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato, CAS-no. 52829-07-9)	147,4
EI22	Naugaard 445 (4,4'-bis(1,1'-dimetilbencil)difenilamina, CAS-no. 10081-67-1)	175,8,8
EI23	Sumilizer GS 2(1-(2-hidroxi-3,5-di- <i>t</i> -pentilfenil)etil)-4,6-di- <i>t</i> -pentilfenil acrílo, CAS-no. 123968-93-7)	158
EI24	Acrilato de butilo	158,6

- 15 Una temperatura de descomposición superior indica que las incrustaciones empezarán a una temperatura superior, permitiendo de este modo una temperatura del precalentador superior. Esto significa que se alcanza una temperatura de entrada en el reactor superior, lo que es importante para iniciar la polimerización de forma eficaz en la zona 1 del reactor.

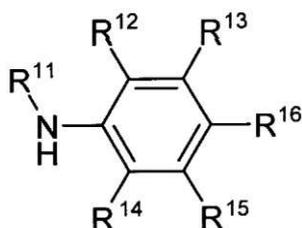
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de polimerización del etileno a presión elevada, en el que el etileno se polimeriza con una olefina poliinsaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos enlaces dobles no conjugados, de los cuales, como mínimo, uno es terminal, caracterizado porque se añade un inhibidor a la mezcla de reacción o a cualquiera de sus componentes antes de que la mezcla de reacción se suministre a la zona de reacción, en el que el inhibidor está presente en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una cantidad del 1% en peso o menos, en base al peso total de la olefina poliinsaturada y el inhibidor en la mezcla de reacción, el inhibidor se selecciona entre compuestos que contienen grupo fenólico, compuestos que contienen grupo amino o mezclas de los mismos, en el que el compuesto que contiene grupo fenólico comprende el elemento estructural (I):



(I)

- en el que R¹ a R⁵ son, independientemente, H, hidrocarbilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, u OH con la condición de que, como mínimo, dos de R¹ a R⁵ sean, independientemente, hidrocarbilo u OH y en el que los compuestos que contienen grupo amina comprenden el elemento estructural (II):

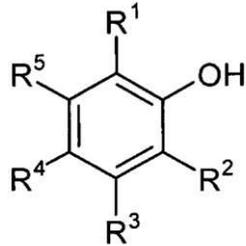


(II)

- en el que R¹² a R¹⁶ son, independientemente, H o hidrocarbilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, por lo que dos o más de R¹² a R¹⁶ pueden estar conectados entre sí, R¹¹ es un grupo hidrocarbilo, que opcionalmente contiene heteroátomos.

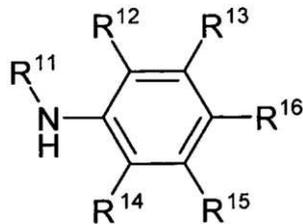
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la polimerización radicalaria del etileno a presión elevada se realiza en un reactor tubular.
3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la olefina poliinsaturada es una olefina C₆ a C₂₀.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, en el que la olefina poliinsaturada está presente en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una concentración del 0,01 al 10% en peso, en base al peso total de la mezcla de reacción.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, en el que el inhibidor aumenta la temperatura de la descomposición de la olefina poliinsaturada, como mínimo, en 5°C, según DSC.
6. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el grupo amino del compuesto que contiene grupo amino es un grupo amino secundario.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción comprende un agente de transferencia de cadena.
8. Utilización de un inhibidor para reducir las incrustaciones en un procedimiento de polimerización del etileno a presión elevada, en el que el etileno se polimeriza con una olefina poliinsaturada que comprende, como mínimo, 6 átomos de carbono y, como mínimo, dos enlaces dobles no conjugados, de los cuales, como mínimo, uno es terminal, en el que el inhibidor está presente en la mezcla de reacción que se suministra a la zona de reacción en una cantidad del 1% en peso o menos, en base al peso total de la olefina poliinsaturada y el inhibidor en la mezcla

de reacción, el inhibidor se selecciona entre compuestos que contienen grupo fenólico, compuestos que contienen grupo amino o mezclas de los mismos, en el que el compuesto que contiene grupo fenólico comprende el elemento estructural (I):



(I)

en el que R¹ a R⁵ son, independientemente, H, hidrocarbilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, u OH, con la condición de que, como mínimo, dos de R¹ a R⁵ sean, independientemente, hidrocarbilo u OH, y en el que los compuestos que contienen grupo amina comprenden el elemento estructural (II):



(II)

en el que R¹² a R¹⁶ son, independientemente, H o hidrocarbilo, que opcionalmente contiene heteroátomos, por lo que dos o más de R¹² a R¹⁶ pueden estar conectados entre sí, R¹¹ es un grupo hidrocarbilo, que opcionalmente contiene heteroátomos.