

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 503**

51 Int. Cl.:
C08L 23/16 (2006.01)
C08F 2/06 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05800297 .3**
96 Fecha de presentación: **28.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1802699**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.07.2007**

54 Título: **COMPOSICIONES DE MEZCLAS DE REACTOR ELASTOMÉRICAS.**

30 Prioridad:
13.10.2004 US 618301 P
20.01.2005 US 645138 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.12.2011

73 Titular/es:
**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
A CORPORATION OF THE STATE DELAWARE
5200 BAYWAY DRIVE
BAYTOWN, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:
RAVISHANKAR, Periagaram, S.

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 370 503 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

Composiciones de mezclas de reactor elastoméricas.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 Esta solicitud se refiere a composiciones de mezclas de reactor elastoméricas y a procedimientos continuos para fabricar una composición elastomérica, que comprende un primer polímero y un segundo polímero con diferentes niveles y/o tipos de cristalinidad.

Descripción de la técnica anterior

10 Las realizaciones de la invención se refieren a composiciones de mezclas de reactor elastoméricas. Se están realizando esfuerzos para preparar composiciones poliméricas que tengan un deseable equilibrio de propiedades y atributos, para conseguir composiciones mejoradas que sean útiles en un número de aplicaciones. Dichas mejoras de las composiciones se pueden manifestar de una variedad de maneras, dependiendo de la aplicación específica y de la mezcla específica contemplada. Dichas mejoras de las composiciones incluyen, pero sin limitación, (1) procesabilidad en el estado fundido en procedimientos, tales como trituración, extrusión, calandrado y moldeo por inyección; (2) propiedades físicas iniciales en estado sólido, tales como tenacidad, pegajosidad, adherencia, resistencia al desgarramiento, resistencia a la tensión y al alargamiento (3) mejoras en velocidad y estado de curado si se pretende realizar curado o vulcanización; y (4) propiedades físicas a largo plazo, tales como envejecimiento por calor como se define mediante la retención de dichas propiedades físicas a elevadas temperaturas. Se han sugerido una variedad de enfoques para obtener composiciones poliméricas con las propiedades y atributos deseados, pero esos enfoques han experimentado diversos defectos.

La patente de EE.UU. nº 6.635.715 describe mezclas de un elastómero de etileno propileno ("EP") que tienen un bajo nivel de cristalinidad isotáctica con diferentes cantidades de un polímero basado en propileno altamente cristalino. Las mezclas se producen mezclando físicamente los componentes.

25 La patente de EE.UU. 6.329.477 describe el uso de reactores en serie en la producción de composiciones poliméricas, usando un catalizador de metalloceno del tipo bisciclopentadienilo, pero las composiciones no tienen dos polímeros con contenidos en propileno que varíen ampliamente. Otras patentes relacionadas con la producción de composiciones poliméricas son las patentes de EE.UU. nºs 6.319.998 y 6.207.756.

Las aplicaciones de patente WO 98/02471 y la patente de EE.UU. 6.545.088 describe el uso de reactores en serie en la producción de cauchos de EP, usando un catalizador de metalloceno de tipo monociclopentadienilo.

30 La aplicación de patente WO 03/040201 describe el uso de operaciones de reactores en serie usando un catalizador de tipo no metallocénico, para producir composiciones poliméricas con cristalinidad variante. No se proporciona ninguna indicación para usar implementación en operación continua, usando un reciclo o condiciones de procesamiento que permitan pesos moleculares etc., apropiados para el uso comercial del elastómero.

35 Otras referencias de antecedentes incluyen la patente de EE.UU. 6.747.114, la solicitud de patente de EE.UU. publicada 2004/198913, WO 1997/36942, y WO 2002/34795.

40 Está dentro de los objetos de la invención, estudiar composiciones poliméricas nuevas en las que se explotan los beneficios de la operación de reactor en series y/o paralelos, para proporcionar elastómeros útiles con una viscosidad Mooney global de 16 a 180, y para emplear reciclo de reactor en serie pero proporcionando al mismo tiempo polímeros a la composición con diferente cristalinidad (tipo propileno isotáctico, tipo etileno, o completamente amorfo). Está también dentro de los objetos de la invención, proporcionar condiciones de procedimiento continuo de reactor múltiple que permita que dichas composiciones poliméricas sean fabricadas eficientemente en plantas a escala comercial.

Sumario de la invención

45 Esta invención proporciona un procedimiento continuo para preparar una composición elastomérica que incluye un primer polímero y un segundo polímero, comprendiendo dicho procedimiento: polimerizar un primer sistema monomérico que incluye propileno, y uno o tanto etileno como propileno, en un disolvente usando un primer sistema catalítico en una primera zona de polimerización para proporcionar un primer polímero, que tiene 60% o más de unidades derivadas de propileno, que incluyen secuencias derivadas de propileno dispuestas isotácticamente; polimerizar un segundo sistema monomérico que incluye etileno o una alfa-olefina, o ambos, en un disolvente usando un segundo sistema catalítico en una segunda zona de polimerización para proporcionar un segundo polímero, que es elastomérico y no cristalino, o tiene una cristalinidad derivada de etileno; combinar el primer polímero y el segundo polímero en una mezcla que incluye disolvente y monómero sin reaccionar; extraer el disolvente de la mezcla para producir la composición elastomérica; y reciclar los monómeros de propileno y etileno y

disolvente; en el que la primera polimerización se realiza para agotar los monómeros de propileno a un nivel inferior al deseado para fabricar el segundo polímero; la segunda polimerización y reciclaje se llevan a cabo para reducir los monómeros de etileno a un nivel inferior al requerido para formar el primer polímero, añadiendo monómero de propileno de nueva aportación adicional para la primera polimerización y añadiendo monómero de etileno de nueva aportación adicional para la segunda polimerización. El procedimiento se puede configurar, bien sea en reactores en serie o en reactores en paralelo.

La invención se puede realizar en un sistema de reactor de múltiples etapas para fabricar una composición elastomérica que incluye un primer polímero y un segundo polímero, comprendiendo dicho sistema: (a) una primera zona de polimerización en la que se forma el primer polímero, teniendo la primera estructura al menos una entrada para recibir una primera mezcla monomérica y disolvente, y al menos una salida para dispensar un primer efluente que incluye el primer polímero; (b) una segunda zona de polimerización en la que se forma el segundo polímero, teniendo la segunda estructura al menos una entrada para recibir una segunda mezcla monomérica y disolvente, y al menos una salida para dispensar un segundo efluente que incluye el segundo polímero; (c) un recipiente u otra zona para recibir un efluente que incluye disolvente, monómeros sin reaccionar, primer polímero y segundo polímero; (d) una tubería principal de primer efluente para dirigir el efluente desde la primera estructura a la segunda estructura, de manera que el sistema de reactor se pueda operar en modo de serie usando la tubería principal del efluente; (e) una tubería puente de primer efluente para lograr que el primer efluente evite pasar por el segundo reactor, de manera que el sistema de reactor se pueda operar en modo paralelo usando la tubería de efluente puente; y (f) una tubería de segundo efluente para dirigir el efluente desde la segunda estructura a la tercera estructura.

La invención se puede realizar en un sistema para preparar una composición elastomérica que incluye un primer polímero y un segundo polímero, comprendiendo dicho sistema: (a) una primera zona en la que se forma el primer polímero, teniendo la primera estructura al menos una entrada para recibir una primera mezcla monomérica y disolvente, y al menos una salida para dispensar un primer efluente que incluye el primer polímero; (b) una segunda zona de polimerización en la que se forma el segundo polímero, teniendo la segunda estructura al menos una entrada para recibir una segunda mezcla monomérica y disolvente, y al menos una salida para dispensar un segundo efluente que incluye el segundo polímero; (c) un recipiente u otra zona para recibir un efluente que incluye disolvente, monómeros sin reaccionar, primer polímero y segundo polímero; y (d) una tubería de reciclaje configurada para dirigir el efluente que incluye disolvente y monómeros sin reaccionar a la primera zona de polimerización, o a la segunda zona de polimerización, o a ambas, en modo de serie o paralelo.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1, ilustra un ejemplo de una configuración de reactor capaz de operar en modos de reactor en serie o reactor en paralelo.

Descripción detallada

A continuación se proporciona una descripción detallada de la invención, empezando por diversas definiciones y propiedades, seguido de un resumen de las realizaciones específicas, algunas de las cuales se reflejan en las reivindicaciones, y luego un análisis separado de ciertos aspectos de los métodos descritos.

A. Definiciones, propiedades y procedimientos de ensayo

A continuación, se definen diversos términos usados en la presente invención. En el caso de que un término usado en una reivindicación no se defina a continuación, se le debe de dar la definición más amplia que los expertos en la técnica le han dado al término, en al menos un trabajo publicado impreso (por ejemplo, diccionario o artículo), patente concedida o solicitud de patente publicada.

Por conveniencia, se identifican diversos procedimientos de ensayo específicos para determinar propiedades, tales como peso molecular, viscosidad Mooney, polidispersidad (MWD, del inglés molecular weight distribution), etc. Sin embargo, cuando un experto en la técnica lee esta patente y desea determinar si una composición o polímero tiene una particular propiedad identificada en una reivindicación, puede seguir cualquier método o procedimiento de ensayo, publicado o bien organizado para determinar esa propiedad, aunque se prefiere el procedimiento identificado específicamente.

Un experto en la técnica debe esperar variaciones experimentales en las propiedades medidas y todos los valores numéricos se pueden considerar que son "alrededor de" o "aproximadamente" el valor reflejado, en virtud de la naturaleza de ensayo en general.

Continuo. El término "continuo" o sus derivados, incluyendo "continuamente" cuando se usa para describir un procedimiento o un aspecto de un procedimiento, por ejemplo, un procedimiento por etapas, debe abarcar cualquier procedimiento o etapa en la se suministran y retiran continuamente reactivos y productos reaccionados, de manera que se puedan lograr condiciones de reacción estables en estado estacionario.

No cristalino. La expresión “no cristalino” debe significar atáctico o amorfo, debe excluir isotáctico o sindiotáctico (como se define en otro lugar de la invención), y debe también excluir cualquier material que, o bien tenga un punto de fusión medible (usando un procedimiento DSC) sin recocer, o bien desarrolle un punto de fusión medible tras recocer durante una semana (168 horas).

- 5 Polímero. El término “polímero” como se usa en la presente invención, excepto según se requiera en determinado contexto, es el producto producido por polimerización continua particular, en una zona o reactor de polimerización en particular.

10 Polimerización. El término “polimerización” como se usa en la presente invención, recibe el más amplio significado usado por los expertos en la técnica y se refiere a la conversión de monómero en polímero. La zona de polimerización se refiere a la zona en la que tiene lugar la polimerización y está formada generalmente por un reactor de mezcla completa para formar un polímero sustancialmente al azar.

15 Polímero dividido. La expresión “polímero dividido” como se usa en la presente invención, debe significar el resultado obtenido de la división del peso del primer polímero (polímero de propileno) producido en la primera zona de polimerización, entre el peso combinado del primer polímero y del segundo polímero (polímero de etileno). La misma definición se aplica igualmente a configuraciones de reactor en serie o en paralelo. Es decir, el polímero de propileno se considera siempre el numerador.

20 Punto de fusión, calor de fusión y cristalización. Los polímeros y composiciones descritas en la presente invención se pueden caracterizar en términos de sus puntos de fusión (T_m) y calores de fusión, cuyas propiedades pueden ser influenciadas por la presencia de comonómeros o impurezas estéricas que impiden la formación de cristalitas por las cadenas poliméricas. Las propiedades se pueden determinar mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, del inglés Differential Scanning Calorimetry), usando el procedimiento ASTM E-794-95 (versión E-794-01) o el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. n° 6.747.114, columna 8, líneas 14-31.

25 Contenido de comonómero. El contenido de comonómero y distribución de secuencia de los polímeros se pueden medir usando resonancia magnética nuclear (RMN) de C-13, mediante métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. El contenido de comonómero en intervalos de pesos moleculares discretos, se pueden medir usando métodos bien conocidos por los expertos en la técnica, que incluyen espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, del inglés Fourier Transform Infrared Spectroscopy) en conjunción con muestras por GPC, como se describe en el trabajo de Wheeler y Willis, *Applied Spectroscopy*, 1993, Vol. 47, pp. 1128-1130. Para un copolímero de propileno y etileno que contiene más de 75% en peso de propileno, el contenido de comonómero (contenido de etileno) de dicho polímero se puede medir como sigue: se prensa una fina película homogénea a una temperatura de aproximadamente 150°C o superior, y se monta sobre un espectrofotómetro infrarrojo PE 1760 de Perkin Elmer. Se registró un espectro completo de la muestra de 600 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} y el porcentaje en peso de monómero del etileno se puede calcular según la siguiente ecuación: % en peso de etileno = $82,585 - 111,987X + 30,045X^2$, en la que X es la relación de la altura pico a 1.155 cm^{-1} y altura pico, bien sea a 722 cm^{-1} o bien a 732 cm^{-1} , cualquiera que sea la más alta. Para copolímeros de etileno y propileno que tienen 75% en peso o menos de contenido de propileno, el contenido de comonómero (etileno) se puede medir usando el procedimiento descrito en el trabajo de Wheeler y Willis.

40 Tacticidad. El término “tacticidad” se refiere a la estereoregularidad de la orientación de los residuos de metilo provenientes del propileno en un polímero. La “tacticidad de triada” de los polímeros descritos en la presente invención se puede determinar a partir de un espectro del polímero obtenido por RMN de C-13, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.504.172 y en la patente de EE.UU. n° 6.642.3316, columna 6, líneas 38 hasta la columna 9, línea 18.

45 Contenido de polieno. La cantidad de polieno presente en los componentes poliméricos se puede inferir, a través de la medida cuantitativa de la cantidad de olefina libre colgante, presente en el polímero tras la polimerización. Se han establecido varios procedimientos, tales como número o índice de yodo y la determinación del contenido de olefina por RMN H1 ó C13. En el caso particular en el que el polieno es ENB, la cantidad de polieno presente en los polímeros se puede medir usando el método ASTM D3900. La cantidad de polieno presente se expresa en base al peso total de (por ejemplo) las unidades derivadas de etileno y propileno.

50 Índice de tacticidad. El índice de tacticidad citado en la presente invención como “m/r”, se puede determinar por resonancia magnética nuclear RMN de C-13. El índice de tacticidad m/r se puede calcular como se define en *Macromolecules*, de H. N. Cheng, Vol. 15, 1950 (1984).

55 Isotáctico, sindiotáctico y atáctico. El término “atáctico” cuando se usa en la presente invención, se debe de definir en referencia a cualquier polímero que tenga un índice de tacticidad de 2,0 a 4,0. El término “sindiotáctico” cuando se usa en la presente invención, se debe de definir en referencia a cualquier polímero que tenga un índice de tacticidad de 1,0 hasta (pero sin incluir) 2,0. El término “isotáctico” cuando se usa en la presente invención, se debe de definir en referencia a cualquier polímero que tenga un índice de tacticidad superior a 4,0.

Características de peso molecular. Se pueden medir diversas características de pesos moleculares (por ejemplo, Mw y Mn) y distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) (DPM) de los componentes poliméricos o (polímeros) descritos en la presente invención, según los procedimientos descritos en la patente de EE.UU. nº 6.525.157 columna 5, líneas 1-44.

5 Viscosidad Mooney. La expresión "viscosidad Mooney" es una expresión usada para caracterizar el peso molecular de ciertos polímeros, y composiciones poliméricas de la presente invención. Como se usa en la presente invención, la expresión viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C), o simplemente "viscosidad Mooney", se debe de definir y medir según la definición y procedimiento de medición descritos en la patente de EE.UU. nº 6.686.415, pero particularmente el texto que se encuentra en columna 6, línea 59 hasta columna 7, línea 59.

10 La sigla "MFR" (del inglés Melt Flow Rate) como se usa en la presente invención, significa "velocidad de flujo de la masa fundida" y se usa para caracterizar polímeros, componentes y composiciones. Las unidades para "MFR" son gramos por 10 minutos y el ensayo a realizar para determinar MFR, se explica en cualquier versión y condición descrita en ASTM-1238 que usa 2,16 kg a 230°C.

15 Distribuciones de solubilidad y de composición intermoleculares. Otras características que se pueden citar en ciertas reivindicaciones son "distribución de solubilidad intermolecular" y "distribución de composición intermolecular". También, particularmente con respecto a ciertas realizaciones del primer polímero, una "distribución homogénea" como se usa en la presente invención, se define como una diferencia intermolecular insignificante estadísticamente de ambas distribuciones en la composición del copolímero y en la tacticidad del propileno polimerizado. Las definiciones de estas expresiones y la manera de obtenerlas se describen en la patente de EE.UU. nº 6.525.157, columna 9, líneas 30-41 y columna 10, líneas 16-53.

20

B. realizaciones específicas de procedimientos y composiciones

A continuación, se describen las realizaciones específicas. Dependiendo del contexto, las referencias en lo sucesivo a "la invención", pueden en algunos casos referirse sólo a ciertas realizaciones específicas. En otros casos, se reconoce que las referencias a "la invención" se refieren al contenido descrito en una reivindicación. Cada uno de los tipos de invención se describe a continuación con mayor detalle, incluyendo realizaciones específicas, versiones y ejemplos, pero sin limitarlos a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que el experto en la técnica realice y use ambos tipos de invención, cuando la información en esta patente se combina con información y tecnología disponibles.

25

30 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el disolvente y monómero sin reaccionar retirados de la mezcla se pueden reciclar a la primera zona de polimerización, o a la segunda zona de polimerización, o a ambas.

En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el disolvente y monómero sin reaccionar pueden al menos retirarse parcialmente durante el reciclado, antes de introducirlos en la primera o segunda zonas de polimerización.

35 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el primer polímero puede tener, por ejemplo, una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 16 a 180 y un calor de fusión inferior a 45 J/g o un punto de fusión inferior a 105°C, o ambos, y el segundo polímero tiene una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 1 a 45.

40 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el segundo polímero puede ser, por ejemplo, un copolímero al azar de etileno y propileno.

En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, al menos parte del efluente de la primera zona de polimerización, se puede dirigir continuamente a la segunda zona de polimerización.

45 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, al menos parte del efluente de la primera zona de polimerización, se puede combinar con el efluente de la segunda zona de polimerización.

En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, las primera y segunda zonas de polimerización se pueden cambiar de operar en modo serie a operar en modo paralelo, o de operar en modo paralelo a operar en modo serie, o en ambos.

50 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el polímero dividido puede variar, por ejemplo, de 5 a 95.

En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, la composición puede ser un caucho EP modificado con un polímero dividido que varía de 5 a 35, una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 16 a 100 y un contenido de etileno de 30 a 80% en peso.

En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, la composición puede ser un elastómero de propileno modificado con un polímero dividido que varía de 65 a 95, una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 16 a 45 y un contenido de etileno de 25 a 50% en peso.

5 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, la mezcla que incluye el primer polímero y el segundo polímero se puede terminar mediante desvolatilización para formar pelets o fardos, y el monómero sin reaccionar y el disolvente se recuperan y reciclan a la primera y segunda zona de polimerización, o a ambas zonas de polimerización.

10 Cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención además pueden incluir, por ejemplo, reciclar monómeros de propileno y etileno y disolvente, en el que la primera polimerización se realiza para agotar los monómeros de propileno a un nivel inferior al deseado para formar el segundo polímero y en el que la segunda polimerización y reciclado se realizan para reducir los monómeros de etileno a un nivel inferior al requerido para formar el primer polímero, añadiendo monómero de propileno adicional a la primera zona de polimerización y añadiendo monómero de etileno adicional a la segunda zona de polimerización.

15 Cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención además pueden incluir, por ejemplo, proporcionar una corriente de reciclo, en el que la fracción del primer polímero y la fracción del segundo polímero producidos se controlan, dividiendo la cantidad de disolvente suministrada a la primera y a la segunda zona de polimerización proveniente de la corriente de reciclo y proporcionando alimentación de nueva aportación adicional para variar el caudal y la capacidad de eliminación de calor en cada polimerización separadamente, estando preferiblemente la primera polimerización a una temperatura inferior al punto de fusión del primer polímero y estando la segunda polimerización preferiblemente a una temperatura de 20 a 200°C superior a la temperatura de la primera polimerización.

En cualquiera de los sistemas de reactor descritos antes o en otra parte de la presente invención, se puede usar un agente de transferencia, tal como hidrógeno, para limitar el peso molecular.

25 En cualquiera de los sistemas de reactor descritos antes o en otra parte de la presente invención, la adopción de un modo de operación en paralelo puede ser sensible a determinar si el polímero dividido corresponde a un polímero dividido preseleccionado.

En cualquiera de los sistemas de reactor descritos antes o en otra parte de la presente invención, la adopción de un modo de operación en paralelo puede ser sensible a determinar el contenido de propileno en el polímero de propileno.

30 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, cambiar de un modo de operación en serie a un modo de operación en paralelo puede ser sensible, por ejemplo, a determinar el contenido de etileno en la composición de la mezcla de reactor.

35 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el modo de operación en paralelo se usa preferiblemente cuando el polímero dividido es superior o igual a un factor C3C2 que constituye una combinación calculada de contenido de propileno del primer polímero (FPP del inglés, first polymer propylene content) y contenido de etileno de la mezcla polimérica (BPE del inglés, blend polymer ethylene content).

40 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el modo de operación en paralelo se usa preferiblemente cuando el polímero dividido es superior a $575 * (100 - \text{FPP})^{0.14} * (\text{BPE})^{-0.81}$, donde el FPP es el contenido de propileno (% en peso de polímero de propileno) y BPE es el contenido de etileno, bien sea de la composición de mezcla de reactor en serie o de la composición de mezcla de reactor en paralelo.

Cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, puede comprender adicionalmente dividir la corriente de reciclo en una primera corriente de reciclo y una segunda corriente de reciclo, dirigir la primera corriente de reciclo a la primera zona de polimerización y dirigir la segunda corriente de reciclo a la segunda zona de polimerización.

45 Cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, puede comprender adicionalmente dirigir la mayor parte de la corriente de reciclo a la segunda zona de polimerización.

Cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, puede comprender adicionalmente seleccionar la cantidad de disolvente en la segunda corriente de reciclo, para que sea suficiente para (i) obtener una temperatura de segunda polimerización deseada; o (ii) obtener un polímero dividido deseado.

50 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, extraer disolvente y monómero sin reaccionar de la mezcla puede incluir (i) someter la mezcla a una primera etapa de separación para proporcionar una primera corriente rica en disolvente extraída de la mezcla (la cual también puede definirse como primera corriente pobre en polímero, la cual contiene poco o ningún polímero) y una primera corriente rica en polímero; (ii) someter la primera corriente rica polímero a una segunda etapa de separación para proporcionar una

- segunda, más concentrada, corriente rica polímero; y (iii) combinar las corrientes ricas en disolvente para proporcionar una corriente de reciclo combinada para alimentarla a la primera zona de polimerización o a la segunda zona de polimerización, o a ambas. Las corrientes ricas en disolvente pueden contener monómero sin reaccionar igualmente volátil. La primera etapa puede implicar separación de líquidos o evaporación, bien sea asistida o no por calor. La corriente rica en polímero concentrada se puede someter a vacío para extraer las últimas trazas de disolvente y monómero. Esto se puede realizar por extracción a vacío de una masa agitada de polímero. La agitación se puede proporcionar mediante un evaporador de película o capa fina, una extrusora de doble husillo, o una unidad desvolatilizadora LIST (marca comercial registrada) como se describe en otras partes de la invención.
- 5 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, la extracción de disolvente y monómero sin reaccionar de la mezcla puede incluir, someter al menos una porción de la mezcla a separación de fase líquida (preferiblemente a alta presión) para proporcionar una porción rica en disolvente (porción pobre en polímero) y una porción pobre en disolvente (porción rica en polímero), y en los que la porción rica en disolvente se dirige (por ejemplo, como una corriente de reciclo) a la primera zona de polimerización, o a la segunda zona de polimerización, o a ambas.
- 10 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, la extracción de disolvente y monómero sin reaccionar de la mezcla puede incluir someter al menos una porción de la mezcla a desvolatilización para proporcionar una porción rica en disolvente y una porción pobre en disolvente, y en los que la porción rica en disolvente se dirige a la primera zona de polimerización, o a la segunda zona de polimerización, o a ambas por ejemplo, como parte de una corriente de reciclo.
- 15 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, la corriente de reciclo se puede dirigir a la primera zona de polimerización, o a la segunda zona de polimerización, para proporcionar reciclo dividido, en los que reciclo dividido se ajusta basándose al menos en parte sobre un polímero dividido preseleccionado, o al menos en parte sobre la temperatura, bien sea de la primera o de la segunda zona de polimerización.
- 20 Cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, se puede operar en modo de reactor en serie, donde una corriente de reciclo se dirige a la primera zona de polimerización y a la segunda zona de polimerización, para proporcionar un reciclo dividido, en el que el porcentaje reciclado al Reactor 1 es igual a $2,8^* (PS)^{0,67*} (RT2/RT1)^{1,11}$, en la que PS (del inglés polysplit) = polímero dividido; RT2 (del inglés, second reactor temperature) = temperatura del segundo reactor (°C); y RT1 (del inglés, first reactor temperature) = temperatura del primer reactor (°C).
- 25 Cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, se puede operar en modo de reactor en paralelo, donde una corriente de reciclo se dirige a la primera zona de polimerización y a la segunda zona de polimerización, para proporcionar un reciclo dividido en el que el porcentaje reciclado al Reactor 1 es igual a $4,5^* (PS)^{0,55*} (RT2/RT1)^{0,67}$, en la que PS = polímero dividido; RT2 = temperatura del segundo reactor (°C), y RT1 = temperatura del primer reactor (°C).
- 30 Entre las composiciones descritas en la presente invención, hay una composición en forma peletizada o de fardo que tiene una viscosidad Mooney combinada (ML (1+4) @ 125°C) de 16 a 180 y un calor de fusión inferior a 50 J/g que comprende un primer polímero, que es un polímero al azar elastomérico con un contenido de unidades derivadas de propileno de al menos 60%, e incluye secuencias derivadas de propileno dispuestas isotácticamente y un calor de fusión inferior a 45 J/g o un punto de fusión inferior a 105°C y un segundo polímero, que es un copolímero de unidades derivadas de etileno y propileno, sin o con cristalinidad de tipo etileno.
- 35 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, la viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de la composición varía de 16 a 180; o desde cualquiera de los valores inferiores 16, ó 20, ó 24, a cualquiera de los valores superiores 180, ó 140, ó 120.
- 40 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el MFR del primer polímero varía de 0,5 a 100 g/10 min; o desde cualquiera de los valores inferiores 0,5, ó 0,8, ó 1,0 g/10 min, a cualquiera de los valores superiores 40, ó 30, ó 20 g/10 min.
- 45 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el MFR del la mezcla de reactor varía de 0,05 a 1,3 g/10 min; o desde cualquiera de los valores inferiores 0,05, ó 0,06, ó 0,07 g/10 min, a cualquiera de los valores superiores 1,3, ó 1,0, ó 0,8 g/10 min.
- 50 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el peso medio molecular (Mw) del primer polímero varía de 8.000 a 400.000; o desde cualquiera de los valores inferiores 100.000, ó 120.000, ó 140.000, a cualquiera de los valores superiores 400.000, ó 350.000, ó 300.000.

En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el peso molecular medio numérico (Mn) del primer polímero varía de 40.000 a 200.000; o desde cualquiera de los valores inferiores 50.000, ó 60.000, ó 70.000, a cualquiera de los valores superiores 200.000, ó 175.000, ó 150.000.

5 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el peso medio molecular (Mw) de la composición varía de 60.000 a 800.000; o varía desde cualquiera de los valores inferiores 60.000, ó 90.000, ó 120.000, a cualquiera de los valores superiores 800.000, ó 700.000, ó 600.000.

En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el peso molecular medio numérico (Mn) de la composición varía de 30.000 a 160.000; o varía desde cualquiera de los valores inferiores 30.000, ó 45.000, ó 60.000, a cualquiera de los valores superiores 160.000, ó 140.000, ó 120.000.

10 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, la polidispersidad (Mw/Mn) del primer polímero varía de 1,8 a 2,3; o desde cualquiera de los valores inferiores 1,8, ó 1,9, ó 2,0, a cualquiera de los valores superiores 2,3, ó 2,2, ó 2,1.

15 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, la polidispersidad (Mw/Mn) de la composición varía de 1,8 a 10; o desde cualquiera de los valores inferiores 2,2, ó 2,0, ó 1,8, a cualquiera de los valores superiores 10, ó 6, ó 3,5.

En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el polímero dividido (cantidad de primer polímero preparado en la primera polimerización como un porcentaje de la composición total) varía de 5 a 95; o desde cualquiera de los valores inferiores 5, ó 15, ó 25, a cualquiera de los valores superiores 95, ó 80, ó 60.

20 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el primer polímero comprende de 5 a 95% en peso de la composición total.

El primer y el segundo catalizador puede ser el mismo; o pueden ser diferentes, pero en ciertas realizaciones pueden tener el mismo activador, como se indica con mayor detalle en otra parte de la presente invención. En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el primer y/o el segundo catalizador puede ser un metaloceno. En un aspecto más específico, el primer y/o el segundo catalizador es un compuesto de monociclopentadienilo. El primer y/o el segundo catalizador puede ser un compuesto de bisciclopentadienilo. El ligando ciclopentadienilo del primer y/o del segundo catalizador puede ser un ligando indenilo. El primer y/o segundo catalizador también puede ser un catalizador Ziegler-Natta. El primer y/o segundo catalizador también puede ser un catalizador de amina piridina. En un aspecto específico, el primer catalizador puede ser cualquiera de los catalizadores citados en la patente PCT publicada WO 03/040201, particularmente los citados como suministrados al primer reactor en un esquema de reactor dual. Similarmente, aunque el segundo catalizador también puede ser cualquiera de los catalizadores citados en la patente PCT publicada WO 03/040201, un segundo catalizador más específico es cualquiera de los catalizadores citados como suministrados al segundo reactor en una configuración de reactor en serie.

35 En la forma más amplia, las composiciones se pueden preparar usando cualquier catalizador de sitio único (SSC, del inglés single sited catalyst). Dicho catalizador puede ser un complejo de metal de transición, que contiene generalmente metales de transición de Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica; y al menos un ligando auxiliar que permanece unido al metal de transición durante la polimerización. Preferiblemente, el metal de transición se usa en un estado catiónico reducido y estabilizado por un cocatalizador o activador.

40 En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el primer y/o segundo catalizador pueden ser catalizadores no soportados.

En cualquiera de los procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el segundo catalizador se puede seleccionar y usar para incorporar alfa olefinas superiores sin estereoregularidad sustancial.

45 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el primer catalizador es un derivado de bisciclopentadienilo quiral y el segundo catalizador es un derivado de bisciclopentadienilo fluorenilo puenteado no quiral.

En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el primer y/o el segundo catalizador se usan en conjunción con activadores aniónicos no-coordinantes, y los mismos activadores se usan para el primer y el segundo reactor, y se acompañan opcionalmente de un agente depurador, tal como un derivado que contiene aluminio depurador.

50 En ciertos procedimientos descritos antes o en otra parte de la presente invención, el anión no coordinante es un complejo de boro que tiene al menos dos ligandos con sistemas de anillos fusionados, preferiblemente anillos perfluorados y lo más preferible un complejo de tetra-arilo.

Ciertas composiciones descritas en la presente invención, no contienen o contienen menos de 5% en peso de cargas, y no contienen o contienen menos de 10% en peso de una fracción de polipropileno isotáctico, con un punto de fusión de 110°C o superior.

5 En ciertas composiciones descritas en la presente invención, la composición tiene un calor de fusión global de 1 a 45 J/g.

En ciertas composiciones descritas en la presente invención, viscosidad Mooney del primer polímero es inferior a 25 Mooney (ML (1+4) @ 125°C) y al menos 10 unidades menos que la viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de la composición total.

10 Ciertas composiciones descritas en la presente invención, tienen un contenido global de unidades derivadas de etileno inferior a 95% en peso, son respecto al contenido combinado de unidades derivadas de etileno y de propileno.

Ciertas composiciones descritas en la presente invención, comprenden de 40% en peso de etileno a 60% en peso de unidades derivadas de etileno, y preferiblemente 45% en peso, ó 55% en peso.

15 Ciertas composiciones descritas en la presente invención, tienen menos de 30% en peso de unidades derivadas de etileno.

C. Polimerización de múltiple etapas

20 Las mezclas de reactor descritas en la presente invención, se forman en una "polimerización de múltiples etapas" continua, lo que significa que se realizan dos (o más) polimerizaciones distintas (o etapas de polimerización). Más específicamente, una polimerización de múltiples etapas puede implicar, o bien dos o más polimerizaciones secuenciales (también citado en esta invención como un "procedimiento en serie"), o bien dos o más polimerizaciones paralelas (también citado en esta invención como un "procedimiento en paralelo").

25 Los polímeros formados en los respectivos reactores de la planta de disolución de reactor múltiple continuo, se mezclan cuando están en disolución sin previo aislamiento del disolvente. Las mezclas pueden ser el resultado del uso de reactor en serie, en el que el efluente del primer reactor entra en un segundo reactor y donde el efluente del segundo reactor se puede someter a etapas de acabado que implican volatilización. La mezcla también puede ser el resultado del uso de reactor en paralelo, donde los efluentes de ambos reactores se combinan y someten a etapas finales de acabado. Cualquier opción proporciona adición y mezclamiento perfectos de los polímeros en la mezcla desvolatilizada. Cualquier caso permite preparar una amplia variedad de polímeros divididos, por lo que la proporción de las cantidades de polímeros producidos en los respectivos reactores puede variar ampliamente.

30 A continuación, se analizarán el primer polímero y el segundo polímero que constituyen la composición de la mezcla de reactor, seguido de una sección acerca del procedimiento en serie, y luego una sección acerca del procedimiento en paralelo. Las diferencias pertinentes entre los procedimientos en serie y en paralelo se identificarán cuando sea apropiado, o de lo contrario el análisis del procedimiento en serie se debe de considerar igualmente aplicable a los procedimientos en paralelo.

35 D. Primer polímero (polímero de propileno)

Como se indicó antes, las mezclas de reactor de la presente invención, incluyen preferiblemente al menos un primer polímero, que es preferiblemente el polímero formado por una primera reacción de polimerización (en las condiciones descritas en otro lugar de la presente invención), y preferiblemente en un "primer reactor" como parte de un procedimiento en serie o un procedimiento en paralelo.

40 El primer polímero (también citado en la invención como "polímero de propileno") debe tener (como mínimo) 50% en peso de unidades de propileno, y preferiblemente más, como se indica a continuación. El primer polímero debe ser un polímero de propileno (preferiblemente un copolímero de polipropileno) con 60% en peso o más de unidades derivadas de propileno, con secuencias derivadas de propileno dispuestas isotácticamente y con un calor de fusión inferior a 45 J/g. El primer polímero tiene preferiblemente al menos 5% en peso de unidades de comonomero de propileno, por ejemplo, unidades de etileno, y más preferiblemente al menos 10% en peso o más de unidades de etileno. La cristalinidad del primer polímero se deriva de secuencias de polipropileno isotáctico. La isotacticidad del primer polímero se deriva de secuencias de polipropileno isotáctico. La isotacticidad del primer polímero se puede ilustrar por la presencia de una preponderancia de los residuos de propileno en el polímero en tríadas mm.

50 La cristalinidad del primer polímero se puede expresar en términos de calor de fusión. El primer polímero de la invención puede tener un calor de fusión, como se determinó por DSC, que varía desde cualquier límite inferior de 1,0 J/g, ó 1,5 J/g, ó 3,0 J/g, ó 4,0 J/g, ó 6,0 J/g, ó 7,0 J/g, a cualquier límite superior de 30 J/g, ó 40 J/g, ó 50 J/g, ó 60 J/g, ó 75 J/g. Preferiblemente, el calor de fusión del primer polímero es inferior a 45 J/g. Sin desear ninguna limitación por parte de la teoría, se cree que el primer polímero tiene generalmente secuencias de polipropileno

isotáctico cristalizables y se cree que las cifras de calor de fusión anteriores, se deben a la fusión de estos segmentos cristalinos.

El nivel de cristalinidad del primer polímero también se puede reflejar en su punto de fusión. Preferiblemente, el primer polímero tiene un único punto de fusión. Sin embargo, una muestra de copolímero de propileno presenta con frecuencia picos de fusión adyacentes al principal pico de fusión. El pico más alto se considera el punto de fusión. El primer polímero descrito en la presente invención, puede tener un punto de fusión determinado por DSC dentro del intervalo con un límite superior de 115°C, ó 110°C, ó 105°C, ó 90°C, ó 80°C, ó 70°C, a cualquier límite inferior de 0°C, ó 20°C, ó 25°C, ó 30°C, ó 35°C, ó 40°C, ó 45°C. Preferiblemente, el primer polímero tiene un punto de fusión inferior a 105°C, y más preferiblemente inferior a 100°C, y aún más preferiblemente inferior a 90°C. También, se prefiere que el primer polímero tenga un punto de fusión superior a aproximadamente 25°C, ó 40°C.

Para el primer polímero, al menos 75% en peso del polímero, o al menos 80% en peso, o al menos 85% en peso, o al menos 90% en peso, o al menos 95% en peso, o al menos 97% en peso, o al menos 99% en peso del polímero es soluble en una sola fracción de temperatura, o en dos fracciones de temperatura adyacentes, localizándose el equilibrio del polímero en fracciones de temperatura inmediatamente precedentes o subsiguientes. Estos porcentajes son fracciones, por ejemplo en hexano, comenzando en 23°C y las fracciones subsiguientes son en aproximadamente incrementos de 8°C por encima de 23°C. Cumplir con dichos requisitos de fraccionamiento, significa que el polímero tiene diferencias intermoleculares insignificantes estadísticamente de tacticidad del propileno polimerizado.

En ciertas realizaciones, los porcentajes de tríadas mm en el primer polímero, según se obtuvieron por el método para determinar la tacticidad de tríadas, están en el intervalo que va desde cualquier límite superior de 98%, ó 95%, ó 90%, ó 85%, ó 82%, ó 80%, ó 75%, a cualquier límite inferior de 50%, ó 60%.

Ciertos primeros polímeros tienen un índice de isotacticidad superior a 0%, o dentro del intervalo con cualquier límite superior de 50, ó 25, y cualquier límite inferior de 3, ó 10.

Ciertos primeros polímeros tienen un índice de tacticidad (m/r) dentro del intervalo con cualquier límite superior de 800, ó 1000, ó 1200, y esos polímeros pueden tener cualquier límite inferior de 40, ó 60.

Como se indica a continuación, la primera polimerización (y también la segunda polimerización) en ciertos casos se pueden realizar en presencia de una α -olefina; por tanto el polímero resultante formado cuando dicha α -olefina está presente incluye "unidades derivadas" de dicha α -olefina. Bien sea la misma α -olefina o diferentes α -olefinas, se pueden introducir en la primera y segunda polimerizaciones. Convenientemente, dichas α -olefinas tienen preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono. Particulares ejemplos de dichas α -olefinas son α -olefinas de C₃-C₂₀, que incluyen, sin limitación, propileno; 1-buteno; 1,2-penteno-1,3-metilpenteno-1-metilbuteno; 1,3-hexeno-1,4-metilpenteno-1,3,3-metilpenteno-1-dimetilbuteno; 1-hepteno; 1-hexeno; 1-metilhexeno; 1-dimetilpenteno-1-trimetilbuteno; 1-etilpenteno; 1-octeno; 1-metilpenteno; 1-dimetilhexeno; 1-trimetilpenteno; 1-etilhexeno; 1-metiletilpenteno; 1-dietilbuteno; 1-propilpentano; 1-deceno; 1-metilnoneno; 1-noneno; 1-dimetilocteno; 1-trimetilhepteno; 1-etilocteno; 1-metiletilbuteno; 1-dietilhexeno; 1-dodeceno y 1-hexadodeceno.

El primer polímero puede incluir opcionalmente un polieno. El polieno opcional puede ser cualquier estructura hidrocarbonada que tenga al menos dos enlaces insaturados, en la que al menos uno de los enlaces insaturados se incorpora fácilmente en el polímero. El segundo enlace puede parcialmente tomar parte en la polimerización para formar ramificaciones de cadena larga, pero preferiblemente proporciona al menos algunos enlaces insaturados adecuados, para subsiguiente curado o vulcanización en procedimientos posteriores a la polimerización. Ejemplos de polieno opcional incluyen, sin limitación, butadieno, pentadieno, hexadieno (*p. ej.*, 1,4-hexadieno), heptadieno (*p. ej.*, 1,6-heptadieno), octadieno (*p. ej.*, 1,7-octadieno), nonadieno (*p. ej.*, 1,8-nonadieno), decadieno (*p. ej.*, 1,9-decadieno), undecadieno (*p. ej.*, 1,10-undecadieno), dodecadieno (*p. ej.*, 1,11-dodecadieno), tridecadieno (*p. ej.*, 1,12-tridecadieno), tetradecadieno (*p. ej.*, 1,13-tetradecadieno), pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nanocosadieno, triacontadieno, y polibutadienos con un peso molecular (M_w) inferior a 1.000 g/mol. Ejemplos de dienos acíclicos de cadena lineal incluyen, sin limitación, 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno. Ejemplos de dienos acíclicos de cadena ramificada incluyen, sin limitación, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno y 3,7-dimetil-1,7-octadieno. Ejemplos de dienos acíclicos de un sólo anillo incluyen, sin limitación, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, y 1,7-ciclododecadieno. Ejemplos de dienos alicíclicos de múltiples anillos fusionados o puenteados incluyen, sin limitación, tetrahidroindeno; norbornadieno; metil-tetrahidroindeno; dicitlopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; y alquenil-, alquiliden-, cicloalquenil-, y cicloalquilen-norbornenos [incluyendo, *p. ej.*, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-hexiliden-2-norborneno, y 5-vinil-2-norborneno]. Ejemplos de alquenos sustituidos con cicloalqueno incluyen, sin limitación, vinil-ciclohexeno, alil-ciclohexeno, vinil-cicloocteno, 4-vinil-ciclohexeno, alil-ciclododeceno, vinil-ciclododeceno, tetraciclo(A-11,12)-5,8-dodeceno.

Cualquier primer polímero que contiene etileno tiene preferiblemente diferencias intramoleculares de composición estadísticamente insignificantes, que es la relación de propileno a etileno a lo largo de los segmentos de la misma cadena (intramolecular). Este análisis composicional se infiere de los procedimientos usados para la síntesis de estos polímeros, y también se pueden determinar a través de RMN de C-13, que localiza los residuos de comonomero y errores de inserción de propileno, con respecto a los residuos de propileno cercanos.

El primer polímero también tiene preferiblemente diferencias intramoleculares estadísticamente insignificantes de tacticidad, que se debe a la orientación isotáctica de las unidades de propileno a lo largo de los segmentos de la misma cadena (intramolecular). Este análisis composicional se infiere de los resultados de un análisis detallado, que incluye calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica y medición de relajación. En presencia de diferencias intramoleculares significativas en tacticidad, se forman estructuras "estereobloques", como se describe a continuación, en las que el número de residuos de propileno isotáctico adyacentes entre ellos, es mucho mayor que el estadístico. Además, el punto de fusión de estos polímeros depende de la cristalinidad, puesto que los polímeros más en bloque deben tener mayor punto de fusión, al igual que menor solubilidad en disolventes a temperatura ambiente.

15 E. Segundo polímero (polímero de etileno)

Las mezclas de reactor descritas en la presente invención, incluyen un segundo componente polimérico (segundo polímero) que es (o incluye) preferiblemente, un elastómero con más de 30% en peso ó 40% en peso, ó 50% en peso de unidades derivadas de monómero de etileno. La cristalinidad, y por tanto también otras propiedades, del segundo polímero son preferiblemente diferentes a las del primer polímero.

Preferiblemente, el segundo polímero (también citado como "polímero de etileno") no es cristalino, por ejemplo, atáctico o amorfo, pero en ciertas realizaciones el segundo polímero es cristalino (incluyendo "semicristalino"). Pero cualquier cristalinidad del segundo polímero se deriva del etileno, y están disponibles un número de métodos, técnicas y procedimientos publicados para evaluar si la cristalinidad de un material en particular se deriva de etileno. La cristalinidad del segundo polímero se puede distinguir de la cristalinidad del primer polímero, retirando el primer polímero de la composición y a continuación medir la cristalinidad del segundo polímero residual. Dicha cristalinidad medida, se calibra usualmente usando la cristalinidad de homo-polietileno y en relación al contenido de comonomero. La cristalinidad porcentual en dichos casos, se mide como un porcentaje de cristalinidad de homo-polietileno y por tanto se establece el origen de la cristalinidad del etileno.

Preferiblemente, además de las unidades derivadas de etileno, el segundo polímero también incluye unidades derivadas de un monómero de α -olefina, que en ciertas realizaciones es el mismo que el monómero de α -olefina usado para formar el primer polímero, y en otras realizaciones es al menos parcialmente diferente al monómero de α -olefina usado para formar el primer polímero, en cuyo caso se cita como una "segunda α -olefina". Se puede utilizar cualquiera de los monómeros de α -olefina enumerados antes en el contexto del primer polímero, particularmente 1-butano, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, ó 1-octeno. Ventajosamente, el segundo polímero se puede formular usando distintos monómeros de α -olefina, seleccionados de la lista anterior para el primer polímero, y/o diferentes cantidades de monómeros, por ejemplo, monómeros de etileno y α -olefina, para preparar diferentes tipos de segundos polímeros, por ejemplo, elastómeros de etileno con las propiedades deseadas. En consecuencia, se puede preparar una mezcla en la que la composición incluya un primer polímero que tenga un grupo de propiedades y un segundo polímero que tenga un grupo diferente de propiedades, de manera que la composición tenga la mezcla o equilibrio deseados de propiedades deseadas. Ventajosamente, se puede usar un procedimiento continuo de múltiples etapas (en serie o en paralelo) para formar esa composición, sin la necesidad de aplicar ninguna etapa de separación, por ejemplo, extracción de disolventes, por ejemplo, mediante desvolatilización, o sin ninguna necesidad de combinar físicamente polímeros tras la separación.

Preferiblemente, el segundo polímero se forma durante (o por) la segunda polimerización, que en el caso de reactores en serie se realiza preferiblemente en un reactor colocado aguas abajo, con respecto al reactor en el que se realiza la primera polimerización, en el que se forma la mayor parte del primer polímero. En el caso de un procedimiento en paralelo, que implica polimerización paralela y/o reactores en paralelo, el "segundo polímero" se puede formar al mismo tiempo que el "primer polímero", pero las corrientes de producto (aún incluyen disolvente) se combinan tras formarse lo suficientemente el primer y el segundo polímero.

Preferiblemente, el segundo polímero incluye (o es) un polímero elastomérico, que es preferiblemente un elastómero de etileno-alfa-olefina (que incluyen, etileno-olefina cíclica, etileno-alfa-olefina-diolefina) con alto peso molecular (como se midió por viscosidad Mooney) y baja cristalinidad. El segundo polímero se puede preparar utilizando cualquier catalizador apropiado, aunque se prefiere el catalizador descrito a continuación. En al menos una realización específica, el segundo polímero se forma en presencia de un catalizador (por ejemplo, el "segundo catalizador") que es diferente al catalizador usado para polimerizar el primer polímero (por ejemplo, el "primer catalizador"). Se puede formar cualquier número de segundos polímeros con una composición (por ejemplo, tipo y contenido de monómero) y propiedades seleccionadas.

Un fin del primer polímero es mejorar los atributos del segundo polímero. Dichas mejoras se manifiestan de una variedad de maneras, dependiendo de la aplicación específica y de la mezcla específica contemplada. Dichas mejoras incluyen, sin limitación, mejoras en velocidad y estado de curado; procesabilidad según se define mediante procedimientos, tales como trituración, extrusión, calandrado y moldeo por inyección; propiedades físicas, tales como tenacidad, pegajosidad, adherencia, resistencia a la desgarradura, resistencia a la tensión y alargamiento, y envejecimiento por calor como se define por la retención de dichas propiedades físicas a elevadas temperaturas.

Por ejemplo, se puede formar como un segundo polímero cualquiera de los elastómeros de etileno, alfa-olefina, vinil-norborneno descritos en la patente de EE.UU. nº 6.376.610, o cualquiera de los elastómeros que incorporan ENB como el polieno, que se pretenden usar fundamentalmente en un compuesto para revestimiento de cable eléctrico.

También, se puede formar como un segundo polímero cualquiera de las composiciones poliméricas elastoméricas de etileno y alfa-olefina descritas en la patente de EE.UU. nº 6.271.311, o cualquiera de dichos elastómeros que incorporan ENB como el polieno, a partir de los cuales se pretende formar fundamentalmente artículos extrudidos.

Además, un segundo polímero puede ser cualquiera de los elastómeros de etileno, alfa-olefina, vinil-norborneno descritos en la patente de EE.UU. nº 5.807.946, o cualquiera de dichos elastómeros que incorporan ENB como el polieno, que se pretenden usar fundamentalmente en piezas de vehículos.

Adicionalmente, se puede formar como un segundo polímero cualquiera de los elastómeros de etileno, alfa-olefina, vinil-norborneno descritos en la patente de EE.UU. nº 5.766.713, o cualquiera de dichos elastómeros que incorporan ENB como el polieno, que se pretenden usar fundamentalmente en manguitos para vehículos.

También, se puede formar como un segundo polímero cualquiera de los elastómeros de etileno, alfa-olefina, vinil-norborneno descritos en la patente de EE.UU. nº 5.698.650, o cualquiera de dichos elastómeros que incorporan ENB como el polieno, que se pretenden usar fundamentalmente en piezas para frenos de vehículos y correas de transmisión de potencia.

Asimismo, se puede formar como un segundo polímero cualquiera de los elastómeros de etileno, alfa-olefina, vinil-norborneno descritos en la patente de EE.UU. nº 5.656.693, o cualquiera de dichos elastómeros que incorporan ENB como el polieno, que tienen propiedades de curado mejoradas.

También, se puede formar como un segundo polímero cualquiera de los polímeros elastoméricos de etileno, alfa-olefina, de dieno bicíclico no conjugado, descritos en la patente de EE.UU. nº 5.654.370, o cualquiera de dichos elastómeros que incorporan ENB como el polieno, los cuales luego pueden formar compuesto y se pueden calandrar para formar una lámina.

Finalmente, se puede formar como un segundo polímero cualquiera de los elastómeros de etileno, alfa-olefina, vinil-norborneno descritos en la patente de EE.UU. nº 5.571.883, o cualquiera de dichos elastómeros que incorporan ENB como el polieno, que se pueden usar para formar piezas amortiguadoras de vibraciones de vehículos de motor.

Por tanto, como se ejemplifica en las patentes anteriores el segundo polímero puede incluir uno o más polienos opcionales, incluyendo particularmente un dieno: de ahí que el segundo polímero pueda ser un etilen-propilen-dieno (llamado comúnmente "EPDM"). El dieno opcional se considera que es cualquier estructura hidrocarbonada que tiene al menos dos enlaces insaturados, en la que al menos uno de los enlaces insaturados se incorpora fácilmente en el polímero. El segundo enlace puede tomar parte parcialmente en la polimerización, para formar ramificaciones de cadena larga pero preferiblemente, proporciona al menos algunos enlaces insaturados adecuados para subsiguiente curado o vulcanización en procesos posteriores a la polimerización. Ejemplos de polieno opcional incluyen, sin limitación, butadieno, pentadieno, hexadieno (*p. ej.*, 1,4-hexadieno), heptadieno (*p. ej.*, 1,6-heptadieno), octadieno (*p. ej.*, 1,7-octadieno), nonadieno (*p. ej.*, 1,8-nonadieno), decadieno (*p. ej.*, 1,9-decadieno), undecadieno (*p. ej.*, 1,10-undecadieno), dodecadieno (*p. ej.*, 1,11-dodecadieno), tridecadieno (*p. ej.*, 1,12-tridecadieno), tetradecadieno (*p. ej.*, 1,13-tetradecadieno), pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, triacontadieno, y polibutadienos con un peso molecular (M_w) inferior a 1.000 g/mol. Ejemplos de dienos acíclicos de cadena lineal incluyen, sin limitación, 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno. Ejemplos de dienos acíclicos de cadena ramificada incluyen, sin limitación, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno. Ejemplos de dienos acíclicos de un sólo anillo incluyen, sin limitación, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, y 1,7-ciclododecadieno. Ejemplos de dienos alicíclicos de múltiples anillos fusionados o puenteados incluyen, sin limitación, tetrahidroindeno; norbomadieno; metil-tetrahidroindeno; dicitopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; y alquenil-, alquiliden-, cicloalquenil-, y cicloalquilen-norbornenos [incluyendo, *p. ej.*, 5-metilen-2-norborneno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-hexiliden-2-norborneno, y 5-vinil-2-norborneno]. Ejemplos de alquenos sustituidos con cicloalqueno incluyen, sin limitación, vinil-ciclohexeno, vinil-ciclohexeno, alquil-ciclohexeno, vinil-cicloocteno, 4-vinil-ciclohexeno, alquil-ciclododeceno, vinil-ciclododeceno, tetraciclo(A-11,12)-5,8-dodeceno.

F. Procedimiento en serie

Como se indicó antes, una forma de polimerización de múltiples etapas es un procedimiento en serie (por ejemplo, procedimiento de reactor en serie). Preferiblemente, en un procedimiento en serie, que implica polimerizaciones secuenciales, dos (o más) reactores están conectados entre sí "en serie" a través de un conducto (*p. ej.*, tubería) de manera que el material que sale de un reactor (*p. ej.*, efluente) se alimenta al otro reactor, aunque se pueden interponer válvulas y otros componentes entre los dos reactores. Algunas veces los dos (o más) reactores en serie se citan como un único "reactor en serie".

Preferiblemente, el procedimiento en serie es un procedimiento de polimerización en disolución continuo, que implica dirigir continuamente materiales a través de un tren secuencial de reactores (reactores en serie). El tren de reactores incluye al menos dos reactores de polimerización conectados en serie (es decir, secuencialmente) donde se preparan individualmente el primer polímero y el segundo polímero, en reactores separados. (Primer y segundo polímeros también se pueden citar como primer y segundo "componentes" poliméricos). Un primer reactor se puede usar para polimerizar el primer polímero en disolución. El efluente del reactor proveniente del primer reactor luego se introduce, total o parcialmente, en un segundo reactor que se usa para polimerizar el segundo polímero. Esta disposición asegura que el segundo polímero formado en el segundo reactor, se forma en presencia del primer polímero, el cual se forma en el primer reactor. Se debe de reconocer por descontado, que debido a que los reactantes en la polimerización en el segundo reactor incluyen, tanto monómeros como un primer polímero totalmente formado, el producto de polimerización de (o en) el segundo reactor (el cual es, o incluye una "composición de mezcla de reactor") puede incluir no sólo el segundo polímero, sino también una o más especies poliméricas que incluyen, o tienen incorporadas en sí mismas, un "primer polímero" o un "segundo polímero", pero que no caen claramente dentro de la categoría, o bien de "primer polímero" o bien de "segundo polímero", según cualquiera de las definiciones de la presente invención. Sin embargo, se debe de indicar que el "segundo polímero" puede no obstante identificarse separadamente, usando cualquiera entre un número de reconocidos métodos y técnicas analíticas, bien sea a través de medición directa o cálculo.

En general, excepto que se indique otra cosa, la polimerización en cada reactor se puede realizar mediante cualquiera de los procedimientos de polimerización conocidos en la técnica, que incluyen hacer los ajustes necesarios y deseados, basados en las circunstancias y equipo usado. Sin embargo, se prefiere que la polimerización se realice en condiciones donde los reactantes y productos estén completamente en disolución. Estas condiciones de polimerización se pueden obtener usando un disolvente, en cantidades suficientes, común para ambos componentes poliméricos, como medio de polimerización en condiciones de reacción adecuadas, que incluyen temperatura y presión, de manera que todos los componentes de la mezcla polimérica se mantengan en disolución.

CFSTR. Una disposición particularmente preferida es un tren de al menos dos reactores de depósito agitado de flujo continuo (CFSTR, del inglés continuous flow stirred tank reactors) conectados en serie. Las estructuras físicas y construcción de dicha disposición de por sí puede ser convencional. Sin embargo, cada reactor debe de ser capaz de ser alimentado independientemente, con monómero, disolvente, catalizador, etc. Además, la agitación aplicada para que sea del tipo CFSTR debe ser lo suficientemente rigurosa para evitar zonas sin mezclar en el reactor. Dichas consideraciones de diseño acerca de CFSTR, son bien conocidas por los expertos en la técnica. Puede ser deseable retirar los componentes polares que actúan como venenos catalíticos. Todas las alimentaciones de disolvente y monómero se pueden purificar a través de tamices moleculares, lechos de alúmina, u otros absorbentes conocidos en la técnica. En realizaciones preferidas, el calor se retira de cada reactor durante la polimerización. La eliminación del calor se puede lograr por métodos bien conocidos en la técnica, tales como autorefrigeración, pre-enfriamiento de alimentación (reactores adiabáticos), serpentines de enfriamiento, o diversas combinaciones de estas técnicas. Los reactores adiabáticos con alimentaciones pre-enfriadas son los preferidos.

Temperaturas de polimerización. Una característica preferida del procedimiento de formación de las mezclas de reactor de la presente invención, la constituye las diferentes temperaturas a las que se realizan las diferentes reacciones (polimerizaciones). Las temperaturas se pueden medir en uno o en diversos puntos dentro del reactor, usando una o diversas sondas de temperatura, o usando procedimientos y equipos conocidos por los expertos en la técnica. En ciertas realizaciones descritas en la presente invención, la temperatura de la segunda polimerización (por ejemplo, temperatura en el segundo reactor) es superior a la temperatura de la primera polimerización (por ejemplo, temperatura en el primer reactor). Esas temperaturas se especificaron antes, como parte de las realizaciones específicas.

Presiones de reacción. La presión en cada reactor debe de ser suficiente para mantener los contenidos del reactor en disolución, a la temperatura de reactor seleccionada. Preferiblemente, la primera polimerización (por ejemplo, polimerización realizada en un primer reactor) y la segunda polimerización (por ejemplo, polimerización realizada en un segundo reactor) se "mantiene" en un particular nivel o intervalo, lo que significa que la presión de polimerización se mantiene sustancialmente constante durante la producción de al menos un primer polímero y/o mezcla de reactor en particular, aunque se entiende que durante los ciclos de polimerización continuos puede haber ajustes periódicos, *p. ej.*, durante el arranque, cambios de grado o sesiones de mantenimiento. Pese a que en ciertos casos se pueden

usar otras presiones o intervalos de presiones, se prefiere que la primera polimerización se realice a una presión que varíe desde cualquier límite inferior de 2.100 kPa, ó 1.750 kPa, ó 1.400 kPa, ó 1.050 kPa, ó 700 kPa, a cualquier límite superior de 14.700 kPa, ó 13.300 kPa, ó 12.600 kPa, ó 11.900 kPa, ó 11.200 kPa. Se prefiere que la segunda polimerización (que en ciertas realizaciones se ajusta al mismo nivel que la primera polimerización, o dentro del mismo intervalo específico) se realice a una presión que varíe desde cualquier límite inferior de 2.100 kPa, ó 1.750 kPa, ó 1.400 kPa, ó 1.050 kPa, ó 700 kPa, a cualquier límite superior de 14.700 kPa, ó 13.300 kPa, ó 12.600 kPa, ó 11.900 kPa, ó 11.200 kPa.

Tiempos de residencia. Como se usa en la presente invención la expresión "tiempo de residencia" significa el tiempo medio durante el cual, los reactantes de una particular polimerización están presentes juntos con el catalizador en un particular reactor. Éste se calcula dividiendo el volumen del reactor por el caudal volumétrico total. El tiempo de residencia por reactor es de 1 a 180 minutos; o de manera más precisa de 5 a 30 minutos. Aunque en ciertos casos se pueden utilizar otros tiempos de residencia o intervalos de tiempos de residencia, se prefiere que el primer tiempo de residencia varíe desde un mínimo de 4 minutos, ó 5 minutos, ó 6 minutos, ó 7 minutos, ó 8 minutos, ó 9 minutos, a un máximo de 100 minutos, ó 90 minutos, ó 80 minutos, ó 70 minutos, ó 60 minutos, ó 50 minutos. Se prefiere que el segundo tiempo de residencia varíe desde un mínimo de 4 minutos, ó 5 minutos, ó 6 minutos, ó 7 minutos, ó 8 minutos, ó 9 minutos, a un máximo de 30 minutos, ó 25 minutos, ó 20 minutos, ó 15 minutos, ó 12 minutos, ó 10 minutos.

Monómeros. Los monómeros usados en ambas polimerizaciones se explican en otra parte de la presente invención, y se determinan en base a la composición deseada del polímero en particular que se está formando. Los monómeros pueden incluir, por ejemplo, etileno (C_2) y α -olefinas ("alfa-olefinas"), incluyendo alfa olefinas superiores (C_4 - C_{20}), al igual que polienos, por ejemplo, dienos no conjugados. Una alfa-olefina particularmente útil es propileno, aunque se pueden usar otras alfa-olefinas superiores, como se explica en otra parte de la invención.

Disolventes. Como se indicó antes, un método preferido implica polimerización en disolución, por lo que se requiere un disolvente. Ejemplos de disolventes que se pueden usar en la primera y segunda polimerizaciones descritas en la presente invención (por ejemplo, introducidos en el primer y segundo reactores) son hidrocarburos, tales como hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Los disolventes preferidos son hidrocarburos saturados de cadena lineal de C_{12} o inferiores, e hidrocarburos alicíclicos o aromáticos saturados de C_5 a C_9 . Ejemplos de dichos disolventes son hexano, butano, pentano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno y xileno. Hexano es preferido. Preferiblemente, se usa el mismo disolvente en ambas polimerizaciones, por ejemplo, en ambos reactores, y se recicla, como se analiza a continuación.

Corrientes de efluente. Como se analizó en otra parte de la invención, durante el uso del procedimiento continuo, cada reactor experimenta polimerización que produce una corriente efluente. Esa corriente de efluente se puede componer de polímero producido de la polimerización, al igual que de catalizador y cualquier monómero sin reaccionar. Cada corriente de efluente se puede caracterizar por tener una particular concentración de polímero. Como un ejemplo, la concentración de polímero en el efluente de cada reactor se puede mantener en el intervalo de 1 a 30% en peso, o entre 3 y 20% en peso, basado en el peso total del efluente en particular. Como se muestra en el ejemplo a continuación, que implica una configuración de reactor en serie, la concentración polimérica del primer efluente representa preferiblemente sólo al primer polímero (lo cual se puede medir, por ejemplo, separando el polímero formado a partir de los materiales no poliméricos). En contraste, la concentración polimérica del segundo efluente representa todo el material polimérico presente en el segundo reactor, medido en un tiempo dado, por ejemplo, tras un particular tiempo de residencia o cualquier otro punto de referencia fijado. El material polimérico incluye al menos la mezcla de reactor, que puede incluir una cierta cantidad del primer polímero, junto con al menos otro polímero, por ejemplo, un segundo polímero que es, o bien un producto de reacción del primer polímero junto con otros reactantes presentes durante la segunda polimerización, o bien un producto de reacción de otros reactantes propiamente dichos, por ejemplo, los monómeros, o ambas formas de productos reactantes. Aunque, en ciertos casos se pueden utilizar otras concentraciones poliméricas o intervalos de concentraciones, se prefiere que la concentración polimérica del primer efluente varíe desde un mínimo de 1% en peso, ó 2% en peso, ó 3% en peso, ó 4% en peso, ó 5% en peso, ó 6% en peso, a un máximo de 30% en peso, ó 25% en peso, ó 20% en peso, ó 16% en peso, ó 12% en peso, ó 8% en peso. Se prefiere que la concentración polimérica del segundo efluente varíe desde un mínimo de 3% en peso, ó 4% en peso, ó 5% en peso, ó 6% en peso, ó 7% en peso, ó 8% en peso, a un máximo de 30% en peso, ó 25% en peso, ó 20% en peso, ó 18% en peso, ó 16% en peso, ó 14% en peso.

Recuperación de polímero. Un polímero se puede recuperar de cualquier efluente (por ejemplo, del efluente del primer reactor o el efluente del segundo reactor), separando el polímero de otros constituyentes del efluente. Se pueden emplear métodos de separación convencionales. Por ejemplo, se puede recuperar polímero del efluente por coagulación con un no-disolvente tal como alcohol isopropílico, acetona, o n-alcohol butílico, o el polímero se puede recuperar separando el disolvente u otro medio con calor o corriente. Se pueden incorporar en el polímero uno o más aditivos convencionales, tales como antioxidantes, durante el procedimiento de recuperación. Posibles antioxidantes incluyen fenil-beta-naftilamina; di-ter-butilhidroquinona, fosfato de trifenilo, definilamina heptilada, 2,2-metilen-bis(4-metil-6-ter-butil)fenol, 2,2,4-trimetil-6-fenil-1,2-dihidroquinolina. Se prevén otros métodos de

recuperación, tal como mediante el uso de menor temperatura crítica de disolución (LSCT, del inglés lower solution critical temperature) seguido de desvolatilización. Tanto en la configuración en serie como en la configuración en paralelo, el catalizador se puede desactivar cuando se hayan combinado las efluentes del reactor. La desactivación se debe de usar para reducir o eliminar, posterior polimerización incontrolada aguas abajo en los procedimientos de recuperación de polímero. La desactivación se puede efectuar mezclando con sustancias polares adecuadas, tales como agua, cuyo efecto residual tras reciclo se puede contrarrestar con adecuados sistemas de tamices o agentes depuradores.

Velocidades de polimerización. En un reactor adiabático en el que se usa enfriamiento de alimentación como método de eliminación de calor, la velocidad de polimerización global se fija por la diferencia entre la temperatura del segundo reactor y la temperatura de la alimentación. Puesto que la refrigeración está limitada por la disponibilidad de unidades de refrigeración comerciales que sean capaces de enfriar la alimentación a aproximadamente -40°C , el aspecto económico está condicionado por la temperatura más alta a la que se puede operar un segundo reactor y que aún produzca el polímero con las propiedades deseadas, tales como peso molecular y ramificaciones de cadena larga. Por tanto, es deseable operar el segundo reactor a una temperatura sustancialmente superior a la del primer reactor. Otros factores que influyen la velocidad de polimerización (también llamada velocidad de producción) son tipo y velocidad de disolvente, tipo de monómero y composición polimérica, puesto que el calor de polimerización varía según la elección de monómero.

Peso molecular. Las características de peso molecular (*p. ej.*, M_w , M_n , etc.) de la mezcla de reactor y también por individual, del primer polímero y del segundo polímero (componentes poliméricos) pueden en ciertos casos, ajustarse dependiendo de las propiedades deseadas de la mezcla de reactor. Esas características de peso molecular se describen en otra parte de la invención. Por ejemplo, las características de peso molecular de cada polímero se pueden ajustar eligiendo la temperatura de reactor, concentración de monómero, y añadiendo opcionalmente agentes de transferencia de cadena, tal como hidrógeno. También, el peso molecular se puede disminuir generalmente incrementando las temperaturas de reacción, y se puede aumentar incrementando las concentraciones de monómero.

G. Procedimiento en paralelo

Otra forma de polimerización de múltiples etapas es un procedimiento en paralelo (polimerización en paralelo). En un ejemplo de un procedimiento en paralelo, se configuran dos reactores de manera que los monómeros, catalizador(es) y disolvente se alimentan independientemente a cada reactor. Nótese, que los términos "primero" y "segundo" no implican ningún orden o secuencia en particular, sino que la terminología se emplea por conveniencia, de manera que todas las referencias en la presente invención a la palabra "primer" (polímero, polimerización, catalizador o reactor) pueden aplicarse igualmente, tanto al procedimiento en serie como al procedimiento en paralelo, a menos de que se indique otra cosa. De hecho, la primera y segunda polimerizaciones tienen lugar preferiblemente de manera simultánea en un procedimiento en paralelo. La entrada (alimentación) para la primera polimerización (que tiene lugar preferiblemente en el primer reactor) puede ser la misma que la alimentación descrita antes en la primera polimerización del procedimiento en serie, e incluye, por ejemplo, monómeros (propileno y uno, o tanto monómero de etileno como de α -olefina), mezcla catalítica y disolvente. La salida o efluente (por ejemplo, producto de polimerización) también se parece al efluente de la primera polimerización en el procedimiento en serie, por ejemplo, primer polímero, catalizador, disolvente y monómeros sin reaccionar, por ejemplo, monómero de propileno. Preferiblemente, tanto la primera como la segunda polimerización utilizan propileno y etileno como monómeros, aunque en diferentes proporciones.

La entrada (alimentación) para la segunda polimerización (que tiene lugar preferiblemente en el segundo reactor), es la misma que la alimentación descrita antes en la segunda polimerización del procedimiento en serie, con al menos una diferencia significativa, que es que la alimentación no incluye ningún primer polímero. Otra diferencia es que los dienos se añaden preferiblemente en la segunda zona de polimerización, por ejemplo, reactor. La alimentación para la segunda zona de polimerización puede incluir, por ejemplo, monómeros (etileno y una α -olefina), mezcla catalítica y disolvente. La salida o efluente (por ejemplo, producto de polimerización) es segundo polímero, catalizador, disolvente y monómero sin reaccionar, por ejemplo, monómero de etileno.

Para un diseño particular de planta, la productividad de la planta puede estar limitada por el cuello de botella que presenta el sistema de reciclo. Por ejemplo, una operación de reactor en paralelo requiere típicamente, el reciclado de mayores cantidades de disolvente que para una cantidad equivalente de polímero, con el mismo polímero dividido que en una operación de reactor en serie. También, una operación de reactor en paralelo permite una más amplia variación del tiempo de residencia y de las condiciones de reactor, que en una operación de reactor en serie. En una operación de reactor en serie, el tiempo de residencia en el segundo reactor se puede disminuir más que en el primer reactor, añadiendo disolvente adicional al segundo reactor hasta el límite de capacidad para reciclar el disolvente. En reactores en paralelo el tiempo de residencia de cada reactor se puede elegir independientemente, siempre que el flujo total del disolvente no exceda la capacidad de reciclo.

El uso de diferentes temperaturas de polimerización es también una importante característica del procedimiento en paralelo, y el análisis anterior para los reactores en serie se aplica igualmente a los reactores en paralelo. También,

el análisis anterior con respecto a las presiones de reacción usadas en procedimientos de reactores en serie, se aplica de igual manera a procedimientos en paralelo. Además, todos los análisis sobre el tiempo de residencia para reactores en serie también se aplican a reactores en paralelo.

5 Corrientes de efluente. Como se analizó en otro lugar de la invención, durante el uso del procedimiento continuo, cada reactor experimenta polimerización que produce una corriente efluente. Esa corriente de efluente se puede componer de polímero producido de la polimerización, al igual que de catalizador y de cualquier monómero sin reaccionar. Cada corriente de efluente se puede caracterizar por tener una particular concentración de polímero. Como un ejemplo, la concentración de polímero en el efluente de cada reactor se puede mantener en el intervalo de 1 a 30% en peso, o entre 3 y 20% en peso, en base al peso total del efluente en particular. En reactores en paralelo, 10 puede haber tres corrientes de efluente, es decir, una de cada reactor y la corriente de efluente combinada. La concentración polimérica del efluente de cada uno de los dos reactores, representa preferiblemente sólo al polímero formado en ese reactor (lo cual se puede medir, por ejemplo, separando el polímero formado de los materiales no poliméricos). La concentración polimérica del efluente combinado representa todo el material polimérico presente en los dos reactores, medido en un tiempo dado, por ejemplo, tras un particular tiempo de residencia o cualquier otro punto de referencia fijado. El material polimérico incluye al menos la mezcla de reactor, que puede incluir una cierta cantidad del primer polímero, junto con al menos otro polímero, por ejemplo, un segundo polímero o un producto de reacción de los otros reactantes propiamente dichos, por ejemplo, los monómeros, o ambas formas de productos reactantes. Aunque, en ciertos casos se pueden utilizar otras concentraciones poliméricas o intervalos de concentraciones, se prefiere que la concentración polimérica del primer efluente varíe desde un mínimo de 1% en peso, ó 2% en peso, ó 3% en peso, ó 4% en peso, ó 5% en peso, ó 6% en peso, a un máximo de 30% en peso, ó 25% en peso, ó 20% en peso, ó 16% en peso, ó 12% en peso, ó 8% en peso. Se prefiere que la concentración polimérica del efluente combinado varíe desde un mínimo de 3% en peso, ó 4% en peso, ó 5% en peso, ó 6%, ó 7%, ó 8%, en peso, a un máximo de 30% en peso, ó 25% en peso, ó 20% en peso, ó 18% en peso, ó 16% en peso, ó 14% en peso.

25 Recuperación de polímero. Un polímero se puede recuperar del efluente de cualquier reactor o del efluente combinado, separando el polímero de otros constituyentes del efluente. Se pueden emplear métodos de separación convencionales. Por ejemplo, se puede recuperar polímero del efluente por coagulación con un no-disolvente como alcohol isopropílico, acetona, o n-alcohol butílico, o el polímero se puede recuperar separando el disolvente u otro medio con calor o corriente. Se pueden incorporar uno o más aditivos convencionales, tales como antioxidantes, en el polímero durante el procedimiento de recuperación. Posibles antioxidantes incluyen fenil-beta-naftilamina; di-ter-butilhidroquinona, fosfato de trifenilo, defenilamina heptilada, 2,2-metilen-bis(4-metil-6-ter-butil)fenol, 2,2,4-trimetil-6-fenil-1,2-dihidroquinolina. Se prevén otros métodos de recuperación, tal como mediante el uso de menor temperatura crítica de disolución LSCT, seguido de desvolatilización.

35 Velocidades de polimerización. En un reactor adiabático en el que se usa enfriamiento de alimentación como el método de eliminación de calor, la velocidad de polimerización global de reactores en paralelo se fija por la diferencia entre la temperatura de cada reactor y la temperatura de alimentación. Puesto que la refrigeración está limitada por la disponibilidad de unidades de refrigeración comerciales que sean capaces de enfriar la alimentación a aproximadamente -40°C, el aspecto económico está condicionado por la temperatura más alta a la que se puede operar los dos reactores y que aún produzcan el polímero con las propiedades deseadas, tales como peso molecular y ramificaciones de cadena larga. Otros factores que influyen la velocidad de polimerización (también llamada velocidad de producción) son tipo y velocidad de disolvente, tipo de monómero y composición polimérica, puesto que el calor de polimerización varía según la elección de monómero.

45 Peso molecular. Las características de peso molecular (p. ej., Mw, Mn, etc.) de la mezcla de reactor y también por individual del primer polímero y del segundo polímero (componentes poliméricos) pueden en ciertas circunstancias ajustarse dependiendo de las propiedades deseadas de la mezcla de reactor. Esas características de peso molecular se describen en otra parte de la invención. Por ejemplo, las características de peso molecular de cada polímero se pueden ajustar eligiendo la temperatura de reactor, concentración de monómero, y añadiendo opcionalmente agentes de transferencia de cadena, tal como hidrógeno. También, el peso molecular se puede disminuir generalmente incrementando las temperaturas de reacción, y se puede aumentar incrementando las 50 concentraciones de monómero.

H. configuración combinada en serie/en paralelo

En una realización particularmente ventajosa, se proporciona una configuración de sistema de reactor que incluye una configuración de reactor en serie y una configuración de reactor en paralelo, y se puede seleccionar una configuración o la otra dependiendo de ciertos criterios. Por ejemplo, un procedimiento se dirige a usar un 55 procedimiento en serie para formar una composición de mezcla de reactor con un primer grupo de propiedades y/o con respectivas proporciones de primer polímero y segundo polímero, por ejemplo, un polímero dividido dado, seguido del uso de un procedimiento en paralelo para formar una composición de mezcla de reactor con un segundo grupo de propiedades y/o con respectivas proporciones de primer polímero y segundo polímero, por ejemplo, un polímero dividido dado. Preferiblemente, aunque no necesariamente, la anterior composición de mezcla de reactor,

por ejemplo, que tiene un primer grupo de propiedades, se retira del sistema antes de que se implemente el procedimiento en paralelo para producir la siguiente composición de mezcla de reactor.

En ciertas realizaciones, una composición de mezcla de reactor se forma usando un procedimiento en serie, como se describió antes, por ejemplo, que implica polimerizar, en una primera zona de polimerización en un disolvente, una primera alimentación monomérica y un primer sistema catalítico capaz de proporcionar estereoregularidad isotáctica a unidades derivadas de secuencias de propileno para proporcionar una mezcla del primer polímero y monómero sin reaccionar, siendo dicho primer polímero, un polímero de propileno que tiene 60% o más de unidades derivadas de propileno, incluyendo secuencias derivadas de propileno dispuestas isotácticamente y además tiene un calor de fusión inferior a 45 J/g, o un punto de fusión inferior a 105°C, o ambos, y una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 1 a 45; y polimerizar en una segunda zona de polimerización en un disolvente, una alimentación combinada de la primera mezcla polimérica, un segundo sistema monomérico y un segundo sistema catalítico para proporcionar una mezcla que incluye el primer polímero y un segundo polímero, siendo dicho segundo polímero un copolímero al azar de unidades derivadas de etileno y propileno, en la que el segundo polímero es, o bien no cristalino o bien tiene cristalinidad de tipo etileno; en la que la composición global tiene una viscosidad Mooney combinada (ML (1+4) @ 125°C) de 25 a 180, y un calor de fusión inferior a 50 J/g.

Por tanto, en base a predeterminado criterio, el procedimiento se puede cambiar por un procedimiento en paralelo (preferiblemente, tras retirar la composición de mezcla de reactor producida en serie de los recipientes) y el procedimiento en paralelo puede implicar polimerizar, en una primera zona de polimerización en un disolvente, una alimentación de un primer sistema monomérico y un primer sistema catalítico, capaz de proporcionar estereoregularidad isotáctica a unidades derivadas de secuencias de propileno para proporcionar una mezcla de un primer polímero y monómero sin reaccionar, siendo dicho primer polímero, un polímero de propileno que tiene 60% o más de unidades derivadas de propileno, incluyendo secuencias derivadas de propileno dispuestas isotácticamente y además tiene un calor de fusión inferior a 45 J/g, o un punto de fusión inferior a 105°C, o ambos, y una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 1 a 45; polimerizar en una segunda zona de polimerización en un disolvente, una alimentación combinada de la primera mezcla polimérica, un segundo sistema monomérico y un segundo sistema catalítico para proporcionar una mezcla que incluye el segundo polímero, siendo dicho segundo polímero un copolímero al azar de unidades derivadas de etileno y propileno, en la que el segundo polímero es, o bien no-cristalino o bien tiene cristalinidad de tipo etileno; y combinar en presencia de un disolvente, el primer polímero y el segundo polímero, en la que la combinación del primer polímero y del segundo polímero tiene una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 25 a 180, y un calor de fusión inferior a 50 J/g.

En la Figura 1, se muestra un ejemplo de un diagrama de flujo de una configuración de reactor múltiple. El diagrama de flujo tiene la finalidad de ilustrar ciertos procedimientos descritos en la presente invención (particularmente cuando se ven conjuntamente con las anteriores descripciones de procedimiento), incluyendo procedimientos que implican alternancia entre el flujo de reactor en serie y el flujo de reactor en paralelo, al igual que reciclo variable. Cada cuadro en el diagrama de flujo (identificada a continuación) representa dispositivo o equipo, que pueden ser convencionales y no necesitan describirse con detalle. Cada línea (identificada a continuación) que conecta los cuadros representa corrientes o flujo de material, entendiéndose que las corrientes se pueden canalizar a través de una variedad de tipos de conducto, por ejemplo, tuberías, que pueden tener componentes interpuestos (no mostrados) tales como, pero sin limitación, conexiones, válvulas y bombas normales. Los autores de la presente invención se refieren a los contenidos de la solicitud internacional WO 2002/34795 que se refieren a reactores y otros componentes, particularmente los detalles que se refieren a los componentes también encontrados en la Figura 1 de la presente invención, por ejemplo, los separadores y reactores.

Con referencia a al menos ciertas realizaciones de los procedimientos descritos en otra parte de la invención, se muestra un sistema global 10 que es o incluye el cuadro 12, es decir, una estructura en la que puede tener lugar una primera polimerización, y es preferiblemente un "primer reactor" descrito en otra parte de la presente invención. El cuadro 14, es o incluye una estructura en la que puede tener lugar una segunda polimerización, y es preferiblemente un "segundo reactor". El cuadro 16, es una estructura que puede incluir un recipiente para recibir el producto producido de una o de ambas estructuras, 12 y 14. (*p. ej.*, corriente efluente 36 y/o 38) y también puede incluir un dispositivo de separación de fase líquido-líquido. El cuadro 18, incluye una estructura en la que puede tener lugar una desvolatilización, *p. ej.*, un "desvolatilizador". El cuadro 20, es una estructura que recibe y descarga monómeros y disolvente, e incluye opcionalmente un fraccionador o algún otro dispositivo para separar monómeros y disolvente, o bien juntos o bien separados.

La polimerización en la Figura 1, se puede realizar como un procedimiento en serie, es decir, polimerizaciones secuenciales, o como un procedimiento en paralelo, *p. ej.*, polimerizaciones en paralelo. Con respecto a la Figura 1, se puede introducir un primer catalizador en la primera zona de polimerización 12 (*p. ej.*, reactor) a través de la corriente 23, típicamente como parte de la mezcla catalítica, descrita en otra parte de la invención. Se pueden introducir monómeros en la zona de polimerización 12 a través de la corriente 26. Se pueden introducir monómeros de nueva aportación a través de la corriente 28. Un primer polímero (*p. ej.*, polímero de propileno) se produce en la zona de polimerización 12. Cuando se utiliza una configuración en serie, el efluente de propileno (que incluye el polímero de propileno) se dirige a través de la corriente 34 a una segunda zona de polimerización 14, donde se

realiza una segunda polimerización para producir un segundo polímero (*p. ej.*, polímero de etileno) . El efluente que sale de la segunda polimerización (que incluye tanto polímero de propileno como polímero de etileno) a través de la corriente 36, se dirige a un primer separador 16 donde se puede tratar para separar (*p. ej.*, separación de fase líquido-líquido) un componente rico en polímero de un componente no polimérico (sustancialmente sin polímero). El componente no polimérico incluye disolvente, monómeros sin reaccionar y catalizador. El componente rico en polímero preferiblemente incluye principalmente, la composición polimérica descrita en esta invención que se puede describir, como una mezcla de reactor que incluye polímero de propileno y polímero de etileno. Sin embargo, el componente rico en polímero también incluye materiales, tales como monómeros sin reaccionar (*p. ej.*, propileno, etileno y dienos) no retirados exitosamente en el separador líquido-líquido. En consecuencia, el componente rico en polímero se alimenta a través de la corriente 40 a un segundo separador, *p. ej.*, desvolatilizador 18, el cual extrae una corriente de vapor 48 y una corriente de líquido 46, que contiene una concentración de polímero mayor que la corriente prevolatilizadora 40. La corriente 40 se puede posteriormente procesar adecuadamente, para recuperar producto libre de disolvente. La corriente de vapor 48, que incluye monómeros sin reaccionar y disolvente, se dirige a una estructura 20, desde la que monómeros sin reaccionar y disolvente se pueden, o bien descargar a través de la corriente 52, o bien reintroducir a través de la corriente 50 a la corriente de reciclo 44. La estructura 20 puede incluir uno o más fraccionadores (no mostrados) mediante los cuales se pueden extraer los monómeros vaporizados, tales como etileno, propileno y/o dienos (*p. ej.*, ENB), separadamente o en combinación. La estructura 20 también puede incluir, un condensador que convierte los contenidos de vapores de la corriente 48 en líquido. La corriente de salida líquida 50 puede incluir monómeros, y en ciertos casos disolvente, y esa corriente 50 se puede introducir en la corriente de reciclo líquida 42, cuya composición se puede ajustar según se desee, en base a la extensión o cantidad de monómeros reintroducidos, para formar una corriente de reciclo 44. La corriente de reciclo 44, se puede alimentar a través de la corriente 30 de regreso a la zona de polimerización 14, y se pueden añadir monómeros adicionales, por ejemplo, etileno o dienos a la corriente de entrada 30. La corriente de reciclo 46, se puede alimentar a través de la corriente 26 de regreso a la zona de polimerización 12, y se pueden añadir monómeros adicionales, por ejemplo, propileno o etileno, a través de la corriente 28 a la corriente de entrada 26.

Según se indicó antes, el(los) procedimiento(s) en la Figura 1, se pueden realizar como polimerizaciones en paralelo. Además, la configuración en la Figura 1 tiene en cuenta cambios o variaciones entre el enfoque en serie (analizado antes) y las polimerizaciones en paralelo, que ahora se describen a continuación. En un enfoque de polimerizaciones en paralelo, la corriente de efluente 34 que sale de la primera zona de polimerización 12, puentea preferiblemente la segunda zona de polimerización 14, a través de la corriente puente 38. Mientras tanto, los monómeros se alimentan a la segunda zona de polimerización 14 a través de la corriente de entrada 30, la cual puede incluir monómeros de nueva aportación a través de la corriente 32 y/o monómeros añadidos como parte de la corriente de reciclo 44. Según la configuración en paralelo, no se introduce ningún primer polímero (polímero de propileno) en la segunda zona de polimerización 14, sino que más bien se añaden sólo monómeros, disolvente y catalizador a través de las corrientes 30 y 24. El segundo polímero (etileno) se forma en la segunda zona de polimerización, y el efluente que incluye polímero de etileno, monómero sin reaccionar, disolvente y catalizador sale de la segunda zona de polimerización a través de la corriente 36, y se combina con el efluente de la primera zona de polimerización, que incluye el primer polímero (propileno), o bien antes de entrar en el recipiente (como se muestra en la Figura 1) o bien, alternativamente, tras entrar en el recipiente (no mostrado). Como se analizó antes, el efluente combinado incluye la composición polimérica que comprende el polímero de propileno (formado en la primera zona de polimerización) y el polímero de etileno (formado en la segunda zona de polimerización). Ciertas realizaciones se refieren a procedimientos para preparar diferentes composiciones elastoméricas usando el mismo reactor, *p. ej.*, en el cual la proporción de polímero de propileno a polímero de etileno es diferente, o donde las composiciones respectivas de polímero de propileno y polímero de etileno son diferentes. Se puede variar la proporción del polímero producido en los respectivos reactores. En un aspecto de la invención, se proporciona una disposición de planta para cambiar (variar) de una configuración de procedimiento en serie a una configuración de procedimiento en paralelo y/o viceversa, preferiblemente en base a un determinado criterio. Preferiblemente, se selecciona un procedimiento en paralelo basado al menos en parte sobre uno o más (y preferiblemente todos) de los siguientes valores medidos, los cuales se pueden determinar con antelación al cambio o variación (predeterminar): (a) un polímero dividido preseleccionado (calculado como el peso del primer polímero dividido por el peso combinado del primer polímero más el segundo polímero); (b) el contenido en propileno del polímero de propileno (*p. ej.*, primer polímero); y (c) el contenido en etileno de la composición de mezcla de reactor (primer y segundo polímeros combinados). Las realizaciones particularmente preferidas incluyen procedimientos que implican, formar una primera composición elastomérica usando un procedimiento en serie, luego cambiar el flujo de monómeros y disolvente por un procedimiento en paralelo, para proporcionar una segunda composición elastomérica que tiene un diferente polímero dividido, o diferentes contenidos de monómero de (C_3 o C_2). Preferiblemente, el procedimiento en paralelo se utiliza al mismo tiempo (*p. ej.*, o mientras, o cuando, o durante) el polímero dividido sea superior o igual a un "Factor C3C2" preseleccionado. En general, un Factor C3C2 se define como cualquier valor que depende de, *p. ej.*, alguna combinación calculada de contenido de propileno del primer polímero (FPP, del inglés first polymer propylene content) o contenido de etileno de mezcla polimérica (BPE, del inglés blend polymer ethylene content), o ambos. Un Factor C3C2 preferido, se define de manera más precisa como $575 * (100 - \text{FPP})^{0.14 *}$ ($\text{BPE}^{-0.81}$) (Ecuación 1). Preferiblemente, el procedimiento en serie se cambia por procedimiento en paralelo, en circunstancias en las que el polímero dividido es igual o superior al Factor C3C2. El momento preciso del cambio puede no ser

necesariamente crítico, y se produce generalmente, o bien tras el cambio del polímero dividido o bien tras identificar el polímero dividido objetivo que sugiere el cambio. La Tabla 1 a continuación, muestra diferentes polímeros divididos máximos correlacionados con diferentes valores de FPP y BPE, de manera que se debe implementar un procedimiento en paralelo (más bien, que un procedimiento en serie) para cualquier polímero dividido que esté en, o por encima, del máximo polímero dividido indicado (*p. ej.*, un punto de referencia propuesto).

5

Tabla 1

Punto de referencia	Polímero dividido máximo	FPP (% en peso C3)	BPE (% en peso C2)
1	46	95	24
2	36	95	40
3	22	95	64
4	48	88	27
5	38	88	42
6	23	88	64
7	50	80	30
8	40	80	44
9	25	80	65

El siguiente espectro de mezclas en la Tabla 2, se puede producir según los procedimientos descritos en la presente invención:

10

Tabla 2

Primer polímero (% en peso C2)	Segundo polímero (% en peso C2)	Intervalo de polímero dividido	En serie o en paralelo
8-16	40-80	< 20 a < 60	En serie
8-16	40-80	< 20 a > 60	En paralelo

I. Reciclo

Una característica particularmente ventajosa de ciertos procedimientos descritos en la presente invención es la característica de reciclo variable, la cual contempla varias versiones diferentes (realizaciones). En al menos una versión del procedimiento, una cantidad dada de componente no polimérico (*p. ej.*, en forma de una o más corrientes) proveniente de un efluente (*p. ej.*, del primer efluente, o segundo efluente, o efluente combinado) se dirige hacia cualquiera o, tanto hacia la primera como hacia la segunda zona de polimerización, que se representan en al menos ciertas realizaciones como primer y segundo reactores. Preferiblemente, las respectivas cantidades de componente no polimérico dirigido a la primera y la segunda zona de polimerización son diferentes entre si. Dependiendo de la naturaleza del primer y segundo polímeros, el material reciclado puede ser disolvente, catalizador, o monómeros, en combinación o separadamente.

15

20

Por tanto, en una realización preferida, se proporciona un procedimiento continuo para fabricar una composición elastomérica que incluye un primer polímero y un segundo polímero (descritos antes). El procedimiento incluye preferiblemente formar el primer y segundo polímeros, en la primera y la segunda zonas de polimerización (en serie o en paralelo) cada uno en presencia de un disolvente que es preferiblemente un disolvente común (el mismo), usar el mismo o diferentes sistemas catalíticos (descrito antes con mayor detalle); y también usar sistemas monoméricos para cada zona de polimerización que incluye preferiblemente propileno y etileno, aunque en diferentes proporciones. Como se indicó antes, la temperatura de la segunda polimerización es preferiblemente superior a la temperatura de la primera polimerización en una cantidad sustancial, como se indicó antes, *p. ej.*, en 20°C o más, y el segundo sistema monomérico que se introduce en la segunda zona de polimerización incluye dienos, aunque preferiblemente no se añade dienos o se añade una cantidad insustancial de dienos (menos de 2%, o menos de 5%) a la primera zona de polimerización. El procedimiento implica polimerizar el primer y segundo polímeros en

25

30

diferentes zonas de polimerización, y producir una mezcla de reactor que incluya primer polímero, segundo polímero, disolvente y monómero sin reaccionar. A continuación, el procedimiento incluye extraer disolvente y monómero sin reaccionar de la mezcla de reactor; dirigir una corriente de reciclo que incluye disolvente y monómero sin reaccionar a la primera zona de polimerización y a la segunda zona de polimerización; y recuperar una composición elastomérica que incluye primer polímero y segundo polímero, y tiene una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 16 a 180, u otros niveles (o intervalos) como se especifica en otro lugar de la presente invención.

Preferiblemente, el procedimiento incluye dividir la corriente de reciclo en una primera corriente de reciclo y en una segunda corriente de reciclo, dirigir la primera corriente de reciclo a la primera zona de polimerización y dirigir la segunda corriente de reciclo a la segunda zona de polimerización. Preferiblemente, la cantidad de disolvente en la segunda corriente de reciclo se selecciona de manera que sea suficiente para (i) obtener una temperatura de segunda polimerización deseada con respecto a la temperatura de la primera polimerización; u (ii) obtener un polímero dividido deseado, como se indica a continuación y en otra parte de la invención.

Como se analizó en otra parte de la presente invención, la extracción de disolvente y monómero sin reaccionar de la mezcla de reactor puede incluir (i) someter la mezcla de reactor a una primera etapa de separación, para proporcionar una primera porción rica en disolvente y una segunda porción pobre en disolvente; (ii) someter la primera porción pobre en disolvente a una segunda etapa de separación, para proporcionar una segunda porción rica y una segunda porción pobre en disolvente; y (iii) combinar la primera porción rica en disolvente y la segunda porción rica en disolvente para formar una corriente combinada de reciclo; (iv) dirigir la corriente combinada de reciclo a la primera zona de polimerización y a la segunda zona de polimerización.

Además, la extracción de disolvente y monómero sin reaccionar de la mezcla puede incluir, someter al menos una porción de la mezcla a una separación de fase líquida para proporcionar una porción rica en disolvente (típicamente, una porción pobre en polímero) y una porción pobre en disolvente (típicamente, una porción pobre en polímero), y en la que la porción rica en disolvente se dirige a la primera zona de polimerización y a la segunda zona de polimerización.

También, la extracción de disolvente y monómero sin reaccionar de la mezcla puede incluir someter al menos una porción de la mezcla a desvolatilización, para proporcionar una porción rica en disolvente y una porción pobre en disolvente, en la que la que la porción rica en disolvente se dirige a la primera zona de polimerización y a la segunda zona de polimerización.

Ciertas realizaciones se refieren a procedimientos para formar diferentes composiciones elastoméricas, usando los mismos reactores pero variando las divisiones de reciclos entre los reactores. Por tanto, el procedimiento puede incluir ajustar el(los) flujo(s) de reciclo a los diferentes reactores. En general, se puede variar la "cantidad de reciclo" (una expresión aplicable, tanto a procedimientos por lotes como a continuos). Sin embargo, en un procedimiento continuo lo que se proporciona o establece, en base a cierto criterio, es "velocidad de reciclo" (cantidad introducida en el reactor sobre una unidad de tiempo). La "velocidad de reciclo" es una expresión general que abarca (a) la cantidad total de material reciclado alimentada a ambos reactores sobre una unidad de tiempo ("velocidad de reciclo combinada"), o (b) la cantidad de material reciclado alimentada al primer reactor sobre una unidad de tiempo ("velocidad de reciclo del primer reactor"), o (c) la cantidad de material reciclado alimentada al segundo reactor sobre una unidad de tiempo ("velocidad de reciclo del segundo reactor"). En esos casos, el "material reciclado" se define en términos de al menos un disolvente, pero también puede ser disolvente más monómeros sin reaccionar, o como un efluente total reciclado que también puede incluir catalizador reciclado. En ciertas realizaciones, cualquiera de las velocidades de reciclo mencionadas antes, (lb o kg por hora) se pueden ajustar en base al cambio de una primera velocidad de reciclo a una distinta velocidad de reciclo (*p. ej.*, una segunda velocidad o una tercera velocidad) (kg por hora). El "reciclo dividido" se define como la velocidad de reciclo del primer reactor dividida por la velocidad de reciclo combinada, la cual se puede expresar en términos de un porcentaje (como se analiza a continuación).

En al menos una realización, el reciclo dividido se ajusta en base, al menos en parte, a uno o más (y preferiblemente todos) de los siguientes valores medidos, los cuales se pueden determinar con antelación al cambio o variación (predeterminado): (a) un polímero dividido preseleccionado (calculado como el peso del primer polímero dividido por el peso combinado del primer polímero más el segundo polímero); (b) la temperatura de la segunda zona de polimerización (*p. ej.*, segundo reactor); y (c) la temperatura de la primera zona de polimerización (*p. ej.*, primer reactor).

Las realizaciones particularmente preferidas incluyen procedimientos que implican, formar una primera composición elastomérica usando un procedimiento en serie, luego cambiar el flujo de monómeros y disolvente a un procedimiento en paralelo, para proporcionar una segunda composición elastomérica que tiene un diferente polímero dividido, o diferentes contenidos de monómero de (C3 o C2), basados en el criterio descrito antes, es decir, el Factor C3C2.; y luego cambiar el reciclo dividido, preferiblemente según el siguiente criterio. Una válvula de control de flujo convencional se usa preferiblemente para controlar el reciclo dividido.

5 Cuando una composición elastomérica se prepara usando cualquiera de los procedimientos en serie descritos antes, el "reciclo dividido" definido como el porcentaje total de disolvente de reciclo dirigido a la primera zona de polimerización (p. ej., primer reactor) debe representarse con la Ecuación 2. La igualdad expresada en la Ecuación 2, debe estar presente en algún momento en el procedimiento, es decir, durante la formación de la composición elastomérica, y se mantiene más preferiblemente a lo largo del procedimiento (pero permitiendo la oscilación habitual del procedimiento) por encima o por debajo de esta cantidad durante el procedimiento continuo. En la Ecuación 2, PS = polímero dividido; RT2 = temperatura del segundo reactor (°C); y RT1 = temperatura del primer reactor (°C). La Ecuación 2 especifica que el porcentaje reciclado al Reactor 1 es igual a $2,8^* (PS)^{0,67*} (RT2/RT1)^{111}$.

10 Cuando una composición elastomérica se prepara usando cualquiera de los procedimientos en paralelo descritos antes, el "reciclo dividido" definido como el porcentaje total de disolvente de reciclo dirigido a la primera zona de polimerización (p. ej., primer reactor) debe representarse con la Ecuación 3. Como en la Ecuación 2, la igualdad expresada en la Ecuación 3, debe estar presente en algún momento en el procedimiento, es decir, durante la formación de la composición elastomérica y se mantiene preferiblemente a lo largo del procedimiento (permitiendo oscilación). En la Ecuación 3, PS = polímero dividido; RT2 = temperatura del segundo reactor (°C); y RT1 = temperatura del primer reactor (°C). La Ecuación 3 especifica que el porcentaje reciclado al Reactor 1 es igual a $4,5^* (PS)^{0,55*} (RT2/RT1)^{0,67}$.

20 La Tabla 3, a continuación, muestra diferentes reciclos divididos correlacionados con diferentes valores PS (polímeros divididos) y valores RT2/RT1, para una configuración de reactor en serie. La Tabla 4, a continuación, muestra diferentes reciclos divididos correlacionados con diferentes valores PS y valores RT2/RT1, para una configuración de reactor en paralelo. Cada combinación refleja al menos ciertas realizaciones y se identifica como un punto de referencia.

Tabla 3

Punto de referencia	Reciclo dividido (%)	Polímero dividido (%)	RT2/RT1
1	44	10	3,0
2	61	10	4,0
3	78	10	5,0
4	28	10	2,0
5	39	10	2,7
6	50	10	3,3
7	21	10	1,5
8	28	10	2,0
9	36	10	2,5
10	83	50	2,0
11	60	50	1,5
12	83	50	2,0
13	93	30	3,0
14	71	20	3,0
15	82	25	3,0
16	97	20	4,0
17	93	13	5,0

Tabla 4

Punto de referencia	Reciclo dividido (%)	Polímero dividido (%)	RT2/RT1
1	33	10	3,0
2	40	10	4,0
3	47	10	5,0
4	25	10	2,0
5	31	10	2,7
6	36	10	3,3
7	21	10	1,5
8	25	10	2,0
9	30	10	2,5
10	62	50	2,0
11	51	50	1,5
12	62	50	2,0
13	61	30	3,0
14	49	20	3,0
15	55	25	3,0
16	59	20	4,0
17	54	13	5,0

J. Catalizadores de polimerización

De manera general, las composiciones se pueden preparar usando SSC (catalizadores de sitio único). Dicho catalizador puede ser un complejo de metal de transición, que contiene generalmente metales de transición de Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica; y al menos un ligando auxiliar, que permanece unido al metal de transición durante la polimerización. Preferiblemente, el metal de transición se usa en un estado catiónico reducido y se estabiliza mediante un cocatalizador o activador.

El ligando auxiliar puede ser una estructura capaz de formar un enlace π , tal como una estructura de anillo de tipo ciclopentadienilo. El ligando auxiliar también puede ser un ligando piridinilo o amida. El metal de transición es preferiblemente de Grupo 4 de la Tabla Periódica, tales como titanio, hafnio o circonio, los cuales se usan en polimerización en el estado catiónico monovalente d^0 y tiene uno o dos ligandos auxiliares, como se describe con más detalle de aquí en adelante. Las características importantes de dichos catalizadores para polimerización de coordinación, son la capacidad de abstracción del ligando y que ese ligando sea en el que se pueda insertar el grupo (olefínico) etileno.

El complejo de metal de transición puede imponer un grado de orden estérico sobre el monómero de propileno mediante una quiralidad adecuada. Cuando se desean primeros polímeros de mayor peso molecular o mayores temperaturas de polimerización, es preferible a un anión no coordinado o débilmente coordinado (la expresión anión no coordinado como se usa en la presente invención, incluye aniones débilmente coordinados) como cocatalizador. Alternativamente, se pueden usar aluminóxanos o complejos que incorporan restos de oxi-aluminio.

Se puede usar un precursor para el anión no coordinante con un complejo de metal de transición, suministrado en un estado reducido de valencia. El precursor puede sufrir una reacción redox. El precursor puede ser neutro, tal como complejo borano, y formar el catión de metal de transición abstrayendo un ligando de éste. El precursor puede ser un par iónico del que en cierta manera, se neutraliza y/o elimina el catión precursor, tal como borato. El catión precursor puede ser una sal de amonio como se describe en EP 277003 y EP 277004. El catión precursor puede ser un derivado de trifenil-carbonio, como se describe en EP 426637. El anión no coordinante puede ser un complejo de

Grupos 10 a 14, en el que boro o aluminio es el átomo que lleva la carga protegido por ligandos que pueden ser halogenados y específicamente perfluorados. Preferiblemente, pueden ser anión basado en elemento no carbonado de Grupo 10-14 sustituido con tetra-arilo, especialmente los que tienen grupos flúor sustituidos por átomos de hidrógeno en los grupos arilo, o un sustituyente alquilo en esos grupos arilo.

- 5 El anión no coordinante, se puede usar en cantidades aproximadamente equimolares con respecto al complejo de metal de transición, tales como al menos 0,25, preferiblemente 0,5, y especialmente 0,8, y tales como no más de 4, preferiblemente 2, y especialmente 1,5.

10 El complejo de metal de transición puede ser un complejo piridina amina útil para la polimerización de olefina, tales como se describe en la solicitud de patente internacional WO 03/040201. El complejo de metal de transición puede ser un complejo fluxional que sufre redistribución intramolecular periódica, con la finalidad de proporcionar la interrupción deseada de estereoregularidad, como se describe en la patente de EE.UU. n° 6.559.262, de Waymouth. El complejo de metal de transición puede ser un complejo estereorígido con influencia mixta en la inserción de propileno, como se indica en el documento EP 1070087 de Rieger.

15 Preferiblemente, el complejo de metal de transición es un derivado de bis-ciclopentadienilo puenteado quiral de la fórmula: $L^A, L^B, L^C; MDE$.

20 en la que L^A y L^B son ligando auxiliar ciclopentadienilo o hetero-ciclopentadienilo sustituido o insustituido unidos por enlace π a M, en la que ligandos L^A y L^B están puenteados covalentemente a través de un grupo enlazante de elemento de Grupo 14; L^C es un ligando no oxidante neutro opcional que tiene un enlace dativo a M (i equivale 0 a 3); M es un metal de transición de Grupo 4 ó 5; y, D y E son independientemente ligandos débiles mono-aniónicos, teniendo cada uno un enlace- σ a M, opcionalmente puenteados entre sí, o L^A o L^B . Los ligandos mono-aniónicos son desplazables mediante el uso de un activador adecuado, para permitir la inserción de un monómero o macromonómero polimerizable, para polimerización coordinante sobre el sitio coordinante vacante del componente de metal de transición.

25 Cuando se usan los catalizadores, el sistema catalítico total generalmente comprende adicionalmente, uno o más compuestos organometálicos como agentes depuradores. Dichos componentes como se usan en esta solicitud, pretenden incluir los compuestos eficaces para retirar impurezas polares del medio de reacción y para aumentar la actividad catalítica.

30 En al menos una realización, un procedimiento de polimerización consiste en o incluye una polimerización, en presencia de un catalizador que incluye un compuesto metálico de bis(ciclopentadienilo) y, o bien (1) un activador aniónico compatible no-coordinante, o (2) un activador de alumoxano. Ejemplos no limitativos de sistemas catalíticos que se pueden usar, se describen en las patentes de EE.UU. n°s 5.198.401y 5.391.629. En un particular aspecto de esta realización, se puede usar un activador de alumoxano en una cantidad para proporcionar una relación en moles aluminio a metaloceno de 1:1 a 20.000:1. En otro particular aspecto de esta realización, se puede usar un activador aniónico compatible no-coordinante en una cantidad para proporcionar una relación en moles compuesto metálico de bis(ciclopentadienilo) a anión no-coordinante de 10:1 a 1:1. En aún otro particular aspecto de esta realización, la reacción de polimerización se realiza haciendo reaccionar monómeros en presencia de un sistema catalítico descrito en la presente invención, a una temperatura de -0°C a 200°C, durante un tiempo de 1 segundo a 10 horas.

40 En ciertas realizaciones, el primer polímero de la presente invención se puede producir en presencia de un catalizador de metaloceno quiral con un activador y un agente depurador opcional. Se prefiere el uso de catalizadores de sitio único para mejorar la homogeneidad del polímero. Puesto que sólo se necesita una tacticidad limitada, se pueden usar muchas formas diferentes de catalizador de sitio único. Posibles, catalizadores de sitio único son metalocenos, tales como los descritos en la patente de EE.UU. n° 5.026.798, que tienen un solo anillo ciclopentadienilo, ventajosamente sustituido y/o formando parte de una estructura policíclica, y un heteroátomo, generalmente un átomo de nitrógeno, pero posiblemente también un átomo de fósforo o grupo fenoxi conectado a un metal de transición de Grupo 4, preferiblemente titanio, pero posiblemente circonio o hafnio. Un ejemplo adicional es $Me_5CpTiMe_3$ activado con $B(CF_3)_3$ como se usa para producir propileno elastomérico con un Mn de hasta 4 millones. Véase, *J. Organomet. Chem.* (1997) Vol. 584, pp. 23-28 de Sassmannshausen, Bochmann, Rosch y Lilge.

45 Otros posibles catalizadores de sitio único son metalocenos derivados de bis-ciclopentadienilo que tienen un grupo de metal de transición, preferiblemente hafnio o circonio. Dichos metalocenos pueden ser no puenteados, como se describe en la patente de EE.UU. n° 4.522.982 o en la patente de EE.UU. n° 5.747.621. El metaloceno se puede adaptar para producir un polímero que comprenda predominantemente unidades derivadas de propileno, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.969.070, en la que se usa un dicloruro de bis(2-fenil indenilo) circonio no puenteado para producir un polímero homogéneo con un punto de fusión superior a 70°C. Los anillos ciclopentadienilo pueden ser sustituidos y/o parte de sistemas policíclicos, como se describe en las patentes de EE.UU mencionadas antes.

Otros posibles metalocenos incluyen los que tienen los dos grupos ciclopentadienilo conectados a través de un puente, generalmente un puente de un solo átomo, tal como un átomo de silicio o carbono, con una selección de

grupos para ocupar las dos valencias restantes. Tales metalocenos se explican en la patente de EE.UU. nº 6.048.950 que describe un dicloruro de bis(indenil)bis(dimetilsilil) circonio y MAO; la solicitud de patente internacional WO 98/27154 describe un bisindenil hafnio dimetilo puenteado con dimetilsililo junto con un activador de anión no-coordinante; la solicitud de patente europea EP 1 070087 describe un metaloceno de 5 bisciclopentadienilo puenteado, que tiene elementos asimétricos entre los dos ligandos de ciclopentadienilo para producir un polímero con propiedades elásticas; y los metalocenos descritos en las patentes de EE.UU. nºs 6.448.358 y 6.265.212.

La manera de activación de un catalizador de sitio único puede variar. Se puede usar alumoxano, preferiblemente metil alumoxano. Se pueden obtener mayores pesos moleculares usando activadores aniónicos no-coordinantes o débilmente coordinantes (NCA, del inglés non-coordinating anion activators) derivados y generados de cualquiera de 10 las maneras descritas ampliamente en la técnica, por patentes europeas publicadas tales como EP 277004, EP 426637, y muchas más. Generalmente, se cree que la activación implica abstracción de un grupo aniónico, tal como grupo metilo para formar un catión de metaloceno, aunque según alguna bibliografía se pueden producir zwitteriones. El precursor de NCA puede ser un par iónico de un borato o aluminato, en el que de alguna manera, *p. ej.*, derivados de tritilo o amonio de tetrakis pentafluorofenil boro. (Véase, EP 277004). El precursor NCA puede ser 15 un compuesto neutro, tal como un borano, que forma un catión por la abstracción del, y la incorporación del grupo aniónico abstraído del metaloceno. (Véase, EP 426638).

K. Catalizadores específicos

Como se indicó en otra parte de la presente invención, en ciertas realizaciones las polimerizaciones en los diferentes 20 reactores pueden llevarse a cabo en presencia de las mismas mezclas catalíticas, y en otras realizaciones pueden llevarse a cabo en presencia de diferentes mezclas catalíticas. Como se usa en la presente invención, la expresión "mezcla catalítica" (sistema catalítico) incluye al menos un catalizador y al menos un activador, aunque dependiendo del contexto, cualquier referencia en esta invención a "catalizador" también implica usualmente un activador.

La mezcla catalítica apropiada se puede proporcionar al respectivo reactor de una variedad de maneras. Por 25 ejemplo, se puede proporcionar como una disolución o suspensión, o bien separadamente al reactor, activada en línea justo antes del reactor, o bien preactivada y bombeada como una disolución o suspensión activada al reactor. Las polimerizaciones se llevan a cabo en cada reactor, en los que cada componente reactante (*p. ej.*, según se desee, monómeros, comonómeros, catalizadores/activadores, agentes depuradores, y modificantes opcionales), se añade preferiblemente de manera continua al reactor apropiado. En algunas realizaciones, se añaden ambas 30 mezclas catalíticas al primer reactor, mientras que en otras realizaciones se añade una mezcla catalítica al primer reactor y se añade una mezcla catalítica diferente al segundo reactor (aunque de manera secuencial, al menos algo de la primera mezcla catalítica del primer reactor puede dirigirse al segundo reactor, junto con la mezcla de producto del primer reactor).

En realizaciones preferidas, se añaden dos diferentes catalizadores como parte de diferentes alimentaciones de 35 reactante, *p. ej.*, un "primer catalizador", que puede ser parte de una "primera alimentación de reactante" y un "segundo catalizador", que puede ser parte de una "segunda alimentación de reactante", aunque en al menos ciertas realizaciones (*p. ej.*, reactores en serie), tanto el primer catalizador como el segundo catalizador, están presentes en cierto grado en la segunda alimentación de reactor, *p. ej.*, cuando se suministra el primer efluente al segundo reactor. Preferiblemente en al menos ciertas realizaciones, el primer catalizador es un catalizador quiral, mientras 40 que el segundo catalizador es un catalizador no quiral.

En ciertas realizaciones de los procedimientos y composiciones, se puede usar la misma mezcla catalítica, tanto para la primera polimerización como para la segunda polimerización, bien sea en serie o en paralelo. Por ejemplo, 45 en ciertos procedimientos, ciertas mezclas catalíticas descritas en la patente de EE.UU. nº 6.207.756 se pueden usar en ambas polimerizaciones, y se citan particularmente las porciones que describen las mezclas catalíticas, *p. ej.*, columna 8, línea 20, a la columna 14, línea 21. Los catalizadores preferidos son los iso-específicos. En el Ejemplo 1 de esa patente, se identifica un procedimiento para formar un ejemplo específico de un sistema catalítico útil.

Primer catalizador. El primer catalizador es preferiblemente un catalizador quiral. En al menos una realización 50 específica, la primera polimerización se realiza en presencia de un primer catalizador que es un "catalizador de polimerización de sitio único", el cual sólo permite preferiblemente, un modo estadístico único de adición de dos secuencias monoméricas diferentes, *p. ej.*, secuencias de propileno y etileno. El primer catalizador preferiblemente se mezcla bien en un reactor de polimerización de depósito agitado y flujo continuo, de manera que permita un único medio de polimerización para sustancialmente todas las cadenas poliméricas del polímero. Ese primer catalizador se activa preferiblemente, lo que significa que se combina de alguna manera con un activador.

Como en al menos un ejemplo, un primer catalizador puede incluir un compuesto metálico de bis-ciclopentadienilo y se puede combinar con, o bien (1) un activador aniónico compatible no-coordinante, o bien con (2) un activador de alumoxano. (Todas las referencias en la presente invención a "catalizadores" también incluyen preferiblemente 55 activadores, a menos de que se especifique otra cosa). Ejemplos no limitativos de sistemas catalíticos (los cuales

incluyen activadores) que se pueden usar, se describen en las patentes de EE.UU. n°s 5.198.401 y 3.391.629. En un particular aspecto de esta realización, el activador de alumoxano se puede usar en una cantidad para proporcionar una relación en moles aluminio a metaloceno de 1:1 a 20.000:1. En otro particular aspecto de esta realización, el activador aniónico compatible no-coordinante se puede usar en una cantidad para proporcionar una relación en moles compuesto metálico de bis-ciclopentadienilo a anión compatible no-coordinante de 10:1 a 1:1. En aún otro particular aspecto de esta realización, la reacción de polimerización se realiza haciendo reaccionar monómeros en presencia de un sistema catalítico descrito en la presente invención, a una temperatura de -0°C a 200°C, durante un tiempo de 1 segundo a 10 horas.

Segundo catalizador. El segundo catalizador (si es diferente al primer catalizador) es preferiblemente un catalizador no-quiral y está también preferiblemente bien mezclado, en un reactor de depósito agitado de flujo continuo. El segundo catalizador se activa preferiblemente, lo que significa que se combina de alguna manera con un activador. En otra parte de la invención se describen ejemplos de un segundo catalizador, y también se describen en la solicitud de patente internacional WO 00/24793.

Ejemplo

El siguiente ejemplo describe la formación de una mezcla de reactor compuesta de dos tipos diferentes de polímeros, mediante polimerización continua realizada usando dos reactores de depósito agitado de flujo continuo, dispuestos en serie, a los que se alimentan continuamente diferentes mezclas monoméricas y mezclas catalíticas. Se alimentó disolvente hexano a cada reactor, para mantener los contenidos de cada reactor en disolución. La temperatura del segundo reactor era sustancialmente mayor que la del primer reactor. Cada corriente catalítica se preparó premezclando catalizador y activador en 900 ml de tolueno, y luego se alimentó al respectivo reactor usando una bomba medidora. La Mezcla catalítica A (alimentada al Reactor 1) era una mezcla de catalizador de dimetilsilil bis(indenil)hafnio-dimetilo no soportado y activador dimetilanilinio tetrakis(pentafluorofenil)boro. La Mezcla catalítica B (alimentada al Reactor 2) era una mezcla de catalizador di-(p-tri-etilsilil-bencil)carbil(ciclopentadienil)(2-7di-t-butilfluorenil)hafnio dimetilo no soportado, como se describe en la patente de EE.UU. n° 6.506.857 (Catalizador A) Ejemplos 1 y 4, junto con el mismo activador usado en la Mezcla catalítica A. Las velocidades de adición de catalizador se muestran en la Tabla 5. Se usó tri-n-octil-aluminio como agente depurador en el Reactor 1.

Tabla 5

Reactor	Can peso (g)	Can tiempo (min)	Mezcla catalítica	Velocidad catalítica	Agente depurador	Hidrógeno (g)	C ₂ (g/h)	C ₂ (g/h)	ENB (g/h)	C ₂ (g/h)	T (°C)
1	534	10	A	0,00233	0,118	0	12	199,8	0	3,564	47
2	2.484	30	B	0,01101	0	0	228	45	32	1.782	117

Tabla 6

Reactor	Velocidad de producción (g/h)	Polímero dividido (%)	C ₂ Conv (%)	C ₃ Conv (%)	ENB conv (%)
1	74,6	26	134	29	N/R
2	289,6		74	44	48

La polimerización en el Reactor 1 produjo un efluente que incluía el primer producto polimérico. Ese efluente, que incluía monómeros sin reaccionar y mezcla catalítica, se alimentó al Reactor 2, donde se llevó a cabo la polimerización en condiciones de reacción diferentes. Por ejemplo, en el Reactor 2, se usó una temperatura de reactor significativamente superior. También, se introdujo un polieno (5-etilideno-2-norborneno). La velocidad de producción de cada reactor se determinó por recolección cronometrada de efluente, seguida de evaporación de disolvente y medición de la concentración de sólidos remanentes. La velocidad de producción del Reactor 1, se determinó deteniendo la reacción en el reactor 2, y realizando a continuación una recolección cronometrada del efluente del Reactor 1, usando el mismo procedimiento. La velocidad de producción combinada se midió siguiendo el mismo procedimiento, usando la salida del Reactor 2 cuando ambos reactores estaban en completo funcionamiento. Usando esa información, se calculó la relación velocidad de producción del Reactor 1 a la velocidad de producción combinada. La relación se denomina "polímero dividido" en la Tabla 6. Usando la velocidad de adición y de alimentación del catalizador y la velocidad de producción, se calcularon las productividades de los catalizadores en términos de eficiencia catalítica (g polímero/g de catalizador).

En las Tablas 7 y 8 se muestran diversas propiedades de los productos poliméricos formados en cada reactor. Como se aprecia en la Tabla 7, el polímero formado en el Reactor 1, tenía un contenido de etileno de 21% en peso. En contraste, el producto polimérico que salía del Reactor 2, que era una mezcla de reactor que incluía el polímero formado en el Reactor 1 más polímero adicional formado en el Reactor 2, tenía un contenido de etileno de 61% en peso. El valor de etileno para el segundo polímero, calculado a partir del primer polímero y un contenido de etileno de la mezcla de reactor y polímero dividido, fue 75% en peso. El valor ENB fue 6,9%. Otras propiedades obtenidas incluyeron viscosidad Mooney, índice de fluidez en masa fundida, resultados de pesos moleculares, y mediciones de ramificaciones. (g' y BI), todas se muestran en las Tablas 7 y 8.

Tabla 7

Reactor	C ₂ (%)	ENB (%)	ML (1+4) @ 125°C,	MI	Mw Lalls	Mz Lalls	Mw DRI
Primer polímero	21	0		4,2	169737	270419	163966
Segundo polímero	75	6,9					
Mezcla de reactor	61	5,1	5,4		250601	457361	230310

Tabla 8

Reactor	Mn DRI	g'	BI	Mw/Mn	Mz/Mn
Rx1	83646	0,963	0,963	2,03	1,59
Rx1 + Rx2	86947	0,951	0,949	2,88	1,83

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para preparar una composición elastomérica que incluye un primer polímero y un segundo polímero, comprendiendo dicho procedimiento:
- 5 polimerizar un primer sistema monomérico que incluye propileno y etileno, en un disolvente usando un primer sistema catalítico en una primera zona de polimerización para proporcionar un primer polímero, que tiene 60% o más de unidades derivadas de propileno, que incluyen secuencias derivadas de propileno dispuestas isotácticamente;
- 10 polimerizar un segundo sistema monomérico que incluye etileno en un disolvente, usando un segundo sistema catalítico en una segunda zona de polimerización, para proporcionar un segundo polímero, que es elastomérico y no cristalino, o tiene una cristalinidad derivada de etileno;
- combinar el primer polímero y el segundo polímero en una mezcla que incluye disolvente y monómero sin reaccionar;
- extraer disolvente y monómeros de propileno y etileno para proporcionar la composición elastomérica; y
- reciclar monómeros de propileno y etileno y disolvente para la polimerización; en el que
- 15 la primera polimerización se realiza para agotar los monómeros de propileno a un nivel inferior al deseado para fabricar el segundo polímero;
- la segunda polimerización y reciclo se llevan a cabo para reducir los monómeros de etileno a un nivel inferior al requerido para formar el primer polímero, añadiendo monómero de propileno de nueva aportación adicional para la primera polimerización y añadiendo monómero de etileno de nueva aportación adicional para la segunda polimerización.
- 20 la segunda polimerización y reciclo se llevan a cabo para reducir los monómeros de etileno a un nivel inferior al requerido para formar el primer polímero, añadiendo monómero de propileno de nueva aportación adicional para la primera polimerización y añadiendo monómero de etileno de nueva aportación adicional para la segunda polimerización.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer polímero tiene un calor de fusión inferior a 45 J/g, o un punto de fusión inferior a 105°C, como se determinó por DSC usando el procedimiento ASTM E-794-95 (versión E-794-01) y una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 1 a 45; y una composición elastomérica que tiene una viscosidad Mooney (ML (1+4) @ 125°C) de 16 a 180.
- 25 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el segundo polímero es un copolímero al azar de etileno y propileno y un dieno.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos parte del efluente de la primera zona de polimerización, se dirige continuamente a la segunda zona de polimerización, para un modo de operación en serie y/o al menos parte del efluente de la primera zona de polimerización, se combina con el efluente
- 30 de la segunda zona de polimerización para un modo de operación en paralelo. .
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero dividido producido en la primera zona de polimerización con respecto al polímero total producido en la primera y segunda zonas de polimerización varía de 5 a 95.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla que incluye el primer polímero y el segundo polímero se termina por desvolatilización para formar pelets o fardos.
- 35 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fracción del primer polímero y la fracción del segundo polímero producidos se controlan, dividiendo la cantidad de disolvente suministrada a la primera y a la segunda polimerización proveniente del reciclo y proporcionando alimentación de nueva aportación adicional para variar el caudal y la capacidad de eliminación de calor en cada polimerización separadamente,
- 40 estando preferiblemente la primera polimerización a una temperatura inferior al punto de fusión del primer polímero y estando la segunda polimerización preferiblemente a una temperatura de 20 a 200°C superior a la temperatura de la primera polimerización
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa un agente de transferencia para limitar el peso molecular en la primera y segunda zona de polimerización.
- 45 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reciclo se divide en una primera corriente de reciclo y en una segunda corriente de reciclo, dirigiendo la primera corriente de reciclo a la primera zona de polimerización y dirigiendo la segunda corriente de reciclo a la segunda zona de polimerización.
10. El procedimiento según la reivindicación 9, en el que la cantidad de disolvente en la segunda corriente de reciclo, se selecciona para que sea suficiente para (i) obtener una temperatura de segunda polimerización deseada; o (ii) obtener un polímero dividido deseado.
- 50

- 5 **11.** El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la extracción de disolvente y monómero sin reaccionar de la mezcla de reactor incluye (i) someter la mezcla a una primera etapa de separación de disolvente, para concentrar el polímero en el disolvente remanente; (ii) someter la disolución concentrada a una segunda etapa para posterior extracción de disolvente y formar polímero fundidos para peletización y; (iii) combinar el disolvente extraído de la primera y segunda etapa para proporcionar una corriente combinada de reciclaje; (iv) dirigir la corriente combinada de reciclaje a la primera zona de polimerización o a la segunda zona de polimerización, o a ambas.
- 10 **12.** El procedimiento según la reivindicación 11, en el que la primera etapa incluye someter al menos una porción de la mezcla a una separación de fases líquido-líquido, para proporcionar una porción rica en disolvente y una porción pobre en disolvente.

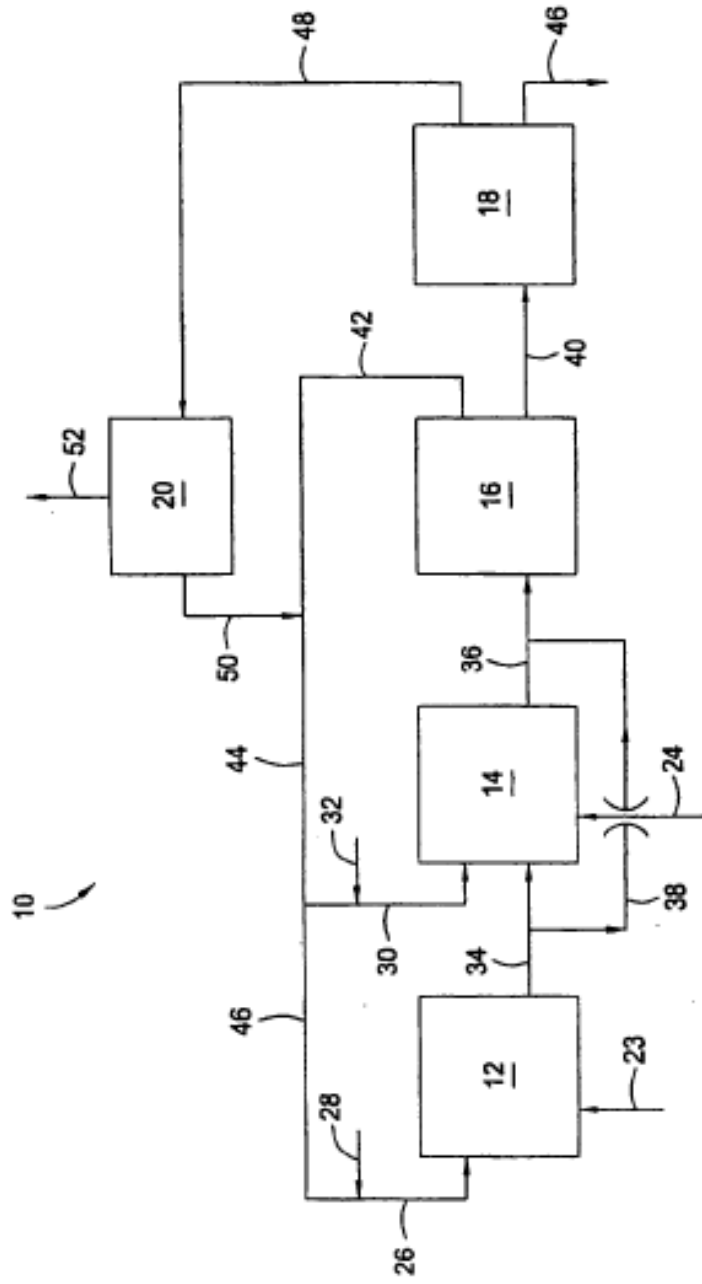


FIG. 1