

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 950**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/06** (2006.01)

**C08F 2/06** (2006.01)

**C08F 2/01** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2007 E 07867806 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2012 EP 2099829**

54 Título: **Procedimiento para el mezclamiento de polímeros en fase fluida en línea**

30 Prioridad:

**20.12.2006 US 876193 P**

**17.12.2007 US 2509**

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

**12.03.2013**

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING  
COMPANY (100.0%)**

**1545 ROUTE 22 EAST P.O. BOX 900**

**ANNANDALE NJ 08801-0900, US**

72 Inventor/es:

**KISS, GABOR;  
BRANT, PATRICK;  
REYNOLDS, ROBERT, P., JR.;  
PORTNOY, ROBERT, C. y  
DUNAWAY, DAVID, B.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 397 950 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el mezclado de polímeros en fase fluida en línea.

## CAMPO

5 La presente invención se refiere al campo del mezclado de polímeros. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para mezclar polímeros a base de poliolefinas en fase fluida. Todavía más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para el mezclado en línea de polímeros olefinicos en fase fluida en la sección del separador de la alimentación de producto de una planta de polimerización integrada.

## ANTECEDENTES

10 Las mezclas de polímeros se pueden obtener mediante una variedad de formas. Un procedimiento flexible pero caro fuera de línea para obtener mezclas de polímeros usa polímeros sólidos como materiales de partida, típicamente fuera del procedimiento de polimerización que produjo los componentes de la mezcla de polímeros. Los componentes de la mezcla de polímeros se funden o disuelven primero típicamente en un disolvente, y después se mezclan. Estos procedimientos son conocidos como mezclado en fundido y mezclado en disolución fuera de línea, respectivamente. En el mezclado en fundido, los componentes sólidos, a menudo peletizados o empacados, de la mezcla de polímeros, se funden en primer lugar y después se mezclan juntos en su estado fundido. Una de las dificultades presentadas por el mezclado en fundido es la elevada viscosidad de los polímeros fundidos, lo que hace difícil y a menudo imperfecto el mezclado de dos o más polímeros a nivel molecular. En el mezclado en disolución fuera de línea, los componentes sólidos, a menudo peletizados o empacados, de la mezcla de polímeros, se disuelven en primer lugar en un disolvente adecuado para formar una disolución polimérica, y después se mezclan juntas dos o más disoluciones poliméricas. Después del mezclado, el mezclado en disolución requiere la extracción del disolvente de la mezcla, y el secado del polímero mezclado. El mezclado en disolución puede evitar el problema de la viscosidad asociado con el mezclado en fundido, pero es caro debido a la necesidad de volver a disolver los componentes de la mezcla de polímeros y debido al coste de la manipulación del disolvente.

25 La característica común tanto del mezclado en fundido como del mezclado en disolución fuera de línea es que los componentes del mezclado de polímeros se obtienen en plantas separadas, y los polímeros sólidos se reprocesan entonces en un estado fundido o en un estado disuelto para preparar la mezcla de polímeros final. De hecho, estos procedimientos de mezclado fuera de línea son producidos a menudo por los denominados componedores, generalmente independientes de los fabricantes de los componentes de la mezcla de polímeros. Estos procedimientos añaden un coste considerable al coste de la mezcla de polímeros final. La producción y recuperación completa de polímeros en plantas distintas, y el reprocesamiento subsiguiente, incrementan los costes para producir tales mezclas debido a la necesidad de líneas de recuperación de polímeros duplicadas, y debido a la necesidad de instalaciones de mezclado distintas y la energía asociada con sus funcionamientos. El mezclado en disolución fuera de línea también requiere disolvente extra, e instalaciones para el ciclo de disolución de los polímeros y recuperación del disolvente. Se podrían ahorrar costes de reprocesamiento sustanciales si las mezclas de polímeros se pudiesen obtener en línea en una planta de polimerización integrada, es decir, antes de la recuperación y peletización de los componentes sólidos de la mezcla de polímeros.

40 La desventaja de una planta de mezclado de poliolefinas distinta asociada con los procedimientos de mezclado en fundido y de mezclado en disolución fuera de línea se alivia con el método de la técnica anterior de mezclado en disolución en línea de polímeros que usa una configuración de reactores en serie. Utilizando la configuración de reactores en serie, se puede lograr el mezclado del producto en el propio reactor de polimerización en disolución cuando el efluente del primer reactor de polimerización en disolución se alimenta al segundo reactor que funciona en condiciones diferentes con composición de catalizador y de alimentación de monómeros opcionalmente diferente. Haciendo referencia a la configuración de reactores en serie de dos etapas de la FIG. 1 (técnica anterior), los dos polímeros diferentes obtenidos en las etapas primera y segunda del reactor se mezclan en la segunda etapa produciendo un producto polimérico mezclado que abandona el segundo reactor. Tal configuración en serie de reactores se puede expandir adicionalmente en más de una configuración en serie de dos etapas (tres o más reactores en serie). Generalmente, una serie de  $n$  reactores puede producir una mezcla con tantos como  $n$  componentes, o incluso más, presentes en el efluente del último reactor. Obsérvese que, en principio, se pueden producir y mezclar más de  $n$  componentes en  $n$  reactores usando, por ejemplo, más de un catalizador, o utilizando múltiples zonas que funcionan en diferentes condiciones en uno o más reactores de la cascada de reactores en serie. Mientras que el mezclado en el reactor o reactores aguas abajo proporciona un buen mezclado del producto, particularmente cuando los reactores están equipados con dispositivos de mezclado, por ejemplo agitadores mecánicos, tal configuración de reactores en serie y tal operación presentan un número de problemas prácticos de procedimiento y de control de calidad del producto debido al acoplamiento próximo de los reactores en la cascada. Una de las dificultades más importantes en la práctica comercial es asegurar relaciones apropiadas de mezcla y de monómeros para proporcionar una calidad consistente de la mezcla. Las complicaciones adicionales surgen cuando los componentes de la mezcla tienen diferentes composiciones monoméricas, particularmente cuando tienen diferentes conjuntos monoméricos, tal como en el caso del mezclado de diferentes copolímeros o en el caso del mezclado de homo- y copolímeros. Puesto que se

mezclan las corrientes de monómeros, no hay ninguna opción para su recuperación y reciclado distinto, obligando a separaciones costosas de monómeros en las líneas de reciclado de monómeros.

Los problemas señalados anteriormente con operaciones de reactores en serie son manifiestos para los expertos en la técnica de ingeniería química. Estas dificultades son particularmente significativas en la polimerización debido a que, a diferencia de la síntesis de pequeñas moléculas, las condiciones del reactor determinan no sólo las productividades del reactor con respecto a la relación de mezcla de producto, sino también las propiedades del producto con respecto al control de la calidad de los componentes de la mezcla polimérica. Por ejemplo, las FIGS. 2 y 3 muestran cómo la temperatura y presión del reactor afectan a las propiedades poliméricas de importancia fundamental, tales como el peso molecular (MW) y el comportamiento de la fusión. Sorprendentemente, se encontró que la conversión monomérica en el reactor también influye en estos atributos críticos del producto (véase la FIG. 4). Puesto que en una cascada de reactores en serie el efluente de un reactor aguas arriba fluye al siguiente miembro aguas abajo de la cascada de reactores, el tiempo de residencia, la concentración de catalizador, y la composición monomérica, y de este modo la conversión de monómeros en el reactor aguas abajo, no se pueden ajustar independientemente de las condiciones de operación (particularmente del caudal) del reactor aguas arriba. Debido a este acoplamiento tan estrecho e inherente de los regímenes de operación en los reactores de la cascada en serie, las correlaciones representadas en las Figuras 2, 3 y 4 reducen además la controlabilidad, flexibilidad, y de este modo la utilidad del método de mezclado en línea en una configuración de reactores en serie. Finalmente, esto reduce enormemente el número de productos de mezcla que se pueden obtener en tal cascada de reactores en serie, y hace difícil controlar la calidad de la mezcla.

Aplicando reactores en paralelo se pueden resolver las desventajas con respecto al acoplamiento directo de los reactores de polimerización en un mezclado de polímeros en línea que aplica reactores en serie. Mientras que se incrementa la flexibilidad de la producción, una disposición en paralelo de los reactores necesita la instalación de vasijas de mezclado que incrementan el coste del procedimiento.

De este modo, existe una necesidad de un método mejorado y eficaz desde el punto de vista del coste de mezclar en línea polímeros para evitar los problemas asociados con los métodos de la técnica anterior, tales como el mezclado en estado fundido, el mezclado en disolución fuera de línea, y el mezclado en disolución en línea en una configuración de reactores en serie. Más particularmente, existe la necesidad de un método en línea mejorado para mezclar polímeros, especialmente un método en línea mejorado para mezclar poliolefinas, en el que el tiempo de residencia, la composición monomérica, la elección del catalizador, y la concentración del catalizador se puedan controlar independientemente en cada reactor del polímero antes de la etapa de mezclado. También existe la necesidad de un procedimiento simplificado y eficaz desde el punto de vista del coste de mezclado de polímeros para reducir el número de etapas del procedimiento y la inversión asociada y los costes de operación en una producción de polímeros integrada, y un procedimiento de mezclado que emplee trenes de reactores en paralelo para producir en línea los componentes de la mezcla polimérica, es decir, sin recuperar dichos componentes de la mezcla en su estado sólido.

## SUMARIO

Se proporciona un procedimiento para el mezclado de polímeros en línea en fase fluida.

Según la presente descripción, un procedimiento ventajoso para el mezclado en línea de polímeros comprende: (a) proporcionar dos o más trenes de reactores configurados en paralelo y un separador de alta presión aguas abajo conectado de forma fluida a los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo; (b) poner en contacto en los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo 1) monómeros de olefina que tienen dos o más átomos de carbono, 2) uno o más sistemas catalíticos, 3) uno o más comonómeros opcionales, 4) uno o más depuradores opcionales, y 5) uno o más diluyentes inertes o disolventes inertes opcionales, en el que el sistema de polimerización para al menos uno de los trenes de reactores configurados en paralelo está a una temperatura por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida, a una presión no menor que 10 MPa por debajo de la presión del punto de turbidez y menos de 1500 MPa, está en su estado fluido denso, y está por encima de su temperatura crítica y presión crítica, en el que al menos uno de los trenes de reactores incluye un monómero olefínico que tiene tres o más átomos de carbono, en el que el sistema de polimerización para cada tren de reactores comprende los monómeros olefínicos, cualquier comonómero presente, cualquier diluyente inerte o disolvente inerte presente, cualquier depurador presente, y el producto polimérico, en el que el sistema catalítico para cada tren de reactores comprende uno o más precursores catalíticos, uno o más activadores, y, opcionalmente, uno o más soportes catalíticos; en el que uno o más sistemas catalíticos se escogen de catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores metalocénicos, catalizadores con ligandos heteroarílicos, centrados en metales no metalocénicos, catalizadores de metales de transición tardíos, y sus combinaciones; (c) formar un efluente de reactor que incluye una mezcla homogénea en fase fluida de polímero y monómero en cada tren de reactores paralelo; (d) combinar el efluente de reactor que comprende la mezcla homogénea en fase fluida de polímero y monómero procedente de cada tren de reactores en paralelo para formar un efluente de reactor combinado; (e) hacer pasar el efluente de reactor combinado a través del separador a alta presión para el mezclado del producto y la separación de producto y alimentación; (f) mantener la temperatura y presión en el separador a alta presión por encima del punto de transición de la fase sólida-fluida pero por debajo de la presión y temperatura de punto de turbidez para formar un sistema de dos fases fluida-fluida que comprende una fase de mezcla rica en

polímero y una fase rica en monómero; y (g) separar la fase rica en monómero de la fase de mezcla rica en polímero para formar una mezcla polimérica y una fase diferente rica en monómero.

5 Estas y otras características y atributos de los procedimientos descritos para el mezclado en línea de polímeros, y sus aplicaciones y/o usos ventajosos, serán manifiestos a partir de la descripción detallada que sigue, particularmente cuando se lee conjuntamente con las figuras anejas a la misma.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para ayudar a los expertos normales en la técnica pertinente a obtener y usar la materia objeto de la misma, se hace referencia a los dibujos anejos, en los que:

10 la FIG. 1 presenta el procedimiento para la producción de mezclas poliméricas en una configuración de reactores en serie de dos etapas (técnica anterior);

la FIG. 2 presenta el efecto de la temperatura de polimerización sobre el peso molecular y el punto de fusión de polipropileno obtenido en medio de polipropileno supercrítico usando catalizador de dicloruro de ( $\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio activado con MAO (Q-Zr-MAO) a 207 MPa (30 kpsi);

15 la FIG. 3 representa el efecto de la presión de polimerización sobre el peso molecular y punto de fusión de polipropileno obtenido en medio de propileno supercrítico usando catalizador de dicloruro de ( $\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio activado con MAO (Q-Zr-MAO) a 120 y 130°C;

la FIG. 4 presenta el efecto de la conversión de propileno en la polimerización de propileno usando dicloruro de ( $\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio activado con MAO (Q-Zr-MAO) a 130°C y 69 y 138 MPa (10 ó 20 kpsi, respectivamente);

20 la FIG. 5 representa el efecto de la temperatura sobre la actividad del catalizador de dicloruro de ( $\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio activado con MAO (Q-Zr-MAO) en la polimerización de propileno supercrítico;

la FIG. 6 presenta un esquema de un procedimiento de mezclado en línea de polímeros ejemplar con una única vasija de separación;

25 la FIG. 7 presenta un esquema de un procedimiento de mezclado en línea de polímeros ejemplar con múltiples vasijas de separación;

la FIG. 8 presenta un esquema de un procedimiento de mezclado en línea de polímeros ejemplar con tanques de almacenamiento de efluente de producto para el control mejorado de la relación de mezcla;

30 la FIG. 9 presenta un esquema de un procedimiento de mezclado en línea de polímeros ejemplar con tanques de almacenamiento de efluente de producto que también sirven como separadores de monómeros/producto para el control mejorado de la relación de mezcla;

la FIG. 10 presenta un esquema de un procedimiento de mezclado en línea de polímeros ejemplar con un tren de reactores en suspensión;

35 la FIG. 11 presenta un esquema de un procedimiento de mezclado en línea de polímeros ejemplar con tanques de almacenamiento para el control mejorado de la relación de mezcla y con la opción de aditivo/componente de mezclado de polímeros;

la FIG. 12 representa que la frecuencia de recambio es independiente de la concentración de catalizador, sugiriendo cinética de primer orden para el catalizador en la polimerización de propileno supercrítico con dicloruro de ( $\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio activado con MAO (Q-Zr-MAO) a 120-130°C y 69 y 138 MPa (10 ó 20 kpsi, respectivamente);

40 la FIG. 13 presenta isotermas del punto de turbidez para Polymer Achieve™ 1635;

la FIG. 14 presenta isotermas del punto de turbidez para Polymer PP 45379 disuelto en propileno a granel;

la FIG. 15 presenta isotermas del punto de turbidez para Polymer PP 4062 disuelto en propileno a granel;

la FIG. 16 presenta isotermas del punto de turbidez para Polymer Achieve™ 1635 disuelto en propileno a granel;

la FIG. 17 presenta isotermas del punto de turbidez para Polymer PP 45379 disuelto en propileno a granel;

45 la FIG. 18 presenta isotermas del punto de turbidez para Polymer PP 4062 disuelto en propileno a granel;

la FIG. 19 presenta una comparación de isopletras para PP 45379, Achieve™ 1635, y PP 4062 disueltos en propileno a granel;

la FIG. 20 presenta una comparación de isopletas para Achieve™ 1635 y datos bibliográficos como se describen en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2000, 4627;

la FIG. 21 presenta una comparación de isopletas para PP 45379 y datos bibliográficos como se describen en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2000, 4627;

5 la FIG. 22 presenta una comparación de isopletas para PP 4062 y datos bibliográficos como se describen en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29, 2000, 4627;

la FIG. 23 presenta un diagrama de fase básico para la mezcla de monómero propilénico con polímeros seleccionados (polipropileno isotáctico – iPP, polipropileno sindiotáctico – sPP, polipropileno atáctico – aPP, o copolímero de propileno-etileno);

10 la FIG. 24 presenta una comparación de la densidad de propileno supercrítico a 137,7°C con propileno líquido a 54,4°C;

la FIG. 25 presenta un régimen de operación según el procedimiento descrito aquí para un reactor que opera en una única fase líquida;

15 la FIG. 26 presenta un régimen de operación según el procedimiento descrito aquí para un reactor que opera en una fase líquida-líquida; y

la FIG. 27 presenta un régimen de operación según el procedimiento descrito aquí para un separador por gravedad.

#### DEFINICIONES

Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de ella:

20 Un sistema catalítico se define como la combinación de uno o más compuestos precursores catalíticos y uno o más activadores. Cualquier parte del sistema catalítico se puede soportar opcionalmente sobre partículas sólidas, en cuyo caso el soporte es también parte del sistema catalítico.

Los fluidos densos se definen como medios fluidos en su estado líquido o supercrítico con densidades mayores que 300 kg/m<sup>3</sup>.

25 La temperatura de transición de fase sólida-fluida se define como la temperatura a la que un polímero sólido se separa en fases a partir del medio fluido denso que contiene el polímero a una presión dada. La temperatura de transición de fase sólida-fluida se puede determinar mediante reducción de la temperatura, partiendo de temperaturas a las que el polímero se disuelve completamente en el medio de reacción fluido denso. En el comienzo de la formación de una fase polimérica sólida, el medio fluido homogéneo se hace turbio, lo que se puede observar a simple vista o se puede detectar reflejando un láser a través del medio y detectando el incremento repentino de dispersión de la luz como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29 (2000), 4627.

30 La presión de transición de fase sólida-fluida se define como la presión a la que un polímero sólido se separa en fases desde el medio fluido que contiene el polímero a una temperatura dada. La presión de transición de fase sólida-fluida se puede determinar mediante la reducción de la presión a temperatura constante partiendo de presiones a las que el polímero se disuelve completamente en el medio de reacción fluido. En el comienzo de la formación de una fase polimérica sólida, el medio fluido homogéneo se hace turbio, lo que se puede observar a simple vista o se puede detectar reflejando un láser a través del medio y detectando un incremento repentino de dispersión de la luz como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29 (2000), 4627.

35 El punto de turbidez se define como la presión por debajo de la cual, a una temperatura dada, el medio fluido homogéneo que contiene el polímero se hace turbio con la reducción de la presión a temperatura constante como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng, Chem. Res. 29 (2000), 4627. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones de ella, el punto de turbidez se mide reflejando un láser de helio a través del sistema de polimerización seleccionado en una celda de punto de turbidez en una fotocelda, y registrando la presión al comienzo del incremento rápido de la dispersión de la luz para una temperatura dada.

40 Una  $\alpha$ -olefina superior se define como una  $\alpha$ -olefina que tiene 4 o más átomos de carbono.

La polimerización engloba cualquier reacción de polimerización, tal como homopolimerización y copolimerización.

La copolimerización engloba cualquier reacción de polimerización de dos o más monómeros.

50 Se usa el nuevo esquema de numeración para los Grupos de la Tabla Periódica según se publica en CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS, 63(5), 27 (1985).

Cuando se dice que un polímero comprende una olefina, la olefina presente en el polímero es la forma polimerizada de la olefina.

Un oligómero se define como composiciones que tienen 2-75 unidades monoméricas.

Un polímero se define como composiciones que tienen 76 o más unidades monoméricas.

5 Una cascada de reactores en serie (también denominada como configuración de reactores en serie) incluye dos o más reactores conectados en serie, en la que el efluente de un reactor aguas arriba se alimenta al siguiente reactor aguas abajo en la cascada de reactores. Además del efluente del reactor o reactores aguas arriba, la alimentación de cualquier reactor se puede aumentar con cualquier combinación de corrientes de alimentación adicionales de monómero, de catalizador, de depurador, o de alimentación reciente o reciclada de disolvente.

10 Tren de reactores o ramificación de reactores o rama de reactores se refiere a un único reactor de polimerización o a un grupo de reactores de polimerización del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí que produce un único componente de mezcla polimérica. Si el tren de reactores contiene más de un reactor, los reactores se disponen en una configuración en serie dentro del tren. La necesidad de tener más de un reactor en un tren de reactores puede surgir, por ejemplo, cuando no se puede producir económicamente un componente de mezcla en línea a la velocidad deseada en un único reactor, pero podrían haber también razones relacionadas con la calidad del componente de mezcla, tal como distribución de pesos moleculares o de composición. Puesto que un tren de reactores puede comprender múltiples reactores y/o zonas de reactores en serie, el componente de mezcla único producido en un tren de reactores puede ser él mismo una mezcla polimérica de componentes poliméricos con pesos moleculares y/o composiciones variables. Sin embargo, a fin de simplificar la descripción de diferentes realizaciones de los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí, el producto polimérico de un tren de reactores se denomina simplemente como componente de mezcla o componente de mezcla polimérica, independientemente de su dispersión de pesos moleculares y/o composicional. Con el fin de definir el procedimiento de la presente invención, los reactores paralelos se considerarán siempre como trenes de reactores distintos, incluso si producen esencialmente el mismo componente de mezcla en línea. También, las zonas de reacción paralelas, espacialmente separadas, que no intercambian o mezclan mezclas de reacción mediante, por ejemplo, bucles alrededor de bombas, o mediante otros métodos de recirculación, serán consideradas como trenes de reactores paralelos distintos, incluso cuando están presentes esas zonas paralelas en una cubierta común y caen dentro del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí.

30 Banco de reactores se refiere a la combinación de todos los reactores de polimerización en la sección de polimerización del procedimiento de mezclado en línea de polímeros descrito aquí. Un banco de reactores puede comprender uno o más trenes de reactores.

35 Una configuración de reactores en paralelo incluye dos o más reactores o trenes de reactores conectados en paralelo. Un tren, ramificación o brazo de reactores de la configuración en paralelo puede incluir un reactor o más de un reactor configurado en una configuración en serie. Toda la configuración de reactores en paralelo del procedimiento de polimerización descrito aquí, es decir, la combinación de todos los trenes de reactores de polimerización en paralelo, forma el banco de reactores.

La relación de reciclado de monómeros se refiere a la relación de la cantidad de alimentación monomérica reciclada al reactor dividida entre la cantidad total (reciente más reciclada) de alimentación monomérica al reactor.

40 Sistema de polimerización se define como el monómero o monómeros más comonómero o comonómeros más polímero o polímeros más disolvente o disolventes/diluyente o diluyentes inertes opcionales más depurador o depuradores opcionales. Obsérvese que, en aras de la conveniencia y de la claridad, el sistema catalítico siempre se considera separadamente en la presente discusión de otros componentes presentes en un reactor de polimerización. A este respecto, el sistema de polimerización se define aquí más estrecho que lo habitual en la técnica de polimerización, que considera típicamente al sistema catalítico como parte del sistema de polimerización.

45 En la actual invención, la mezcla presente en el reactor de polimerización y en su efluente está compuesta del sistema de polimerización más el sistema catalítico.

Las sustancias puras, incluyendo todo tipo de hidrocarburos, pueden existir en un estado subcrítico o supercrítico, dependiendo de su temperatura y presión. Para estar en el estado supercrítico, una sustancia debe tener una temperatura por encima de su temperatura crítica ( $T_c$ ) y una presión por encima de su presión crítica ( $P_c$ ). Las mezclas de hidrocarburos, incluyendo mezclas de monómeros, polímeros, y opcionalmente disolventes inertes, tienen temperaturas pseudo-críticas ( $T_c$ ) y presiones pseudo-críticas ( $P_c$ ), que para muchos sistemas se puede aproximar mediante medias ponderadas de fracción en moles de las propiedades críticas correspondientes ( $T_c$  o  $P_c$ ) de los componentes de la mezcla. Se afirmará que las mezclas con una temperatura por encima de su temperatura pseudo-crítica y una presión por encima de su presión pseudo-crítica están en un estado o fase supercrítica, y el comportamiento termodinámico de las mezclas supercríticas será análogo a sustancias puras supercríticas. Para los fines de esta invención, las temperaturas críticas ( $T_c$ ) y presiones críticas ( $P_c$ ) de ciertas sustancias puras relevantes para la actual invención son aquellas que se encuentran en el Handbook of Chemistry and Physics, David R. Lide,

50

55

Editor Jefe, 82ª edición 2001-2002, CRC Press, LLC. Nueva York, 2001. En particular, la Tc y Pc de sustancias seleccionadas son:

Nombre	Tc (K)	Pc (MPa)	Nombre	Tc (K)	Pc (MPa)
Hexano	507,6	3,025	Propano	369,8	4,248
Isobutano	407,8	3,64	Tolueno	591,8	4,11
Etano	305,3	4,872	Metano	190,56	4,599
Ciclobutano	460,0	4,98	Butano	425,12	3,796
Ciclopentano	511,7	4,51	Etileno	282,34	5,041
1-Buteno	419,5	4,02	Propileno	364,9	4,6
1-penteno	464,8	3,56	Ciclopenteno	506,5	4,8
Pentano	469,7	3,37	Isopentano	460,4	3,38
Benceno	562,05	4,895	Ciclohexano	553,8	4,08
1-hexeno	504,0	3,21	Heptano	540,2	2,74
273,2 K = 0°C.					

5 Se usan las siguientes abreviaturas: Me es metilo, Ph es fenilo, Et es etilo, Pr es propilo, iPr es isopropilo, n-Pr es propilo normal, Bu es butilo, iBu es isobutilo, tBu es butilo terciario, p-tBu es para-butilo terciario, TMS es trimetilsililo, TIBA es tri-isobutilaluminio, MAO es metilaluminoxano, pMe es para-metilo, flu es fluorenilo, cp es ciclopentadienilo.

Por continuo se quiere decir un sistema que opera (o está destinado a operar) sin interrupción o cese. Por ejemplo, un procedimiento continuo para producir un polímero sería aquel en el que los agentes reaccionantes se introducen continuamente en uno o más reactores, y se extrae continuamente producto polimérico.

10 Polimerización en suspensión se refiere a un procedimiento de polimerización en el que un polímero sólido, en partículas (por ejemplo, granular), se forma en un fluido denso o en un medio de polimerización líquido/vapor. El medio de polimerización fluido denso puede formar una única fase o dos fases fluidas, tal como un medio de polimerización líquido, fluido supercrítico, o líquido/líquido, o fluido supercrítico/fluido supercrítico. En un medio de polimerización líquido/vapor, el polímero reside en la fase líquida (densa). Los procedimientos de polimerización en suspensión emplean típicamente partículas catalíticas heterogéneas, tales como catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores metalocénicos soportados. El producto polimérico sólido se adhiere típicamente a las partículas catalíticas sólidas heterogéneas, formando así una fase en suspensión. Los procedimientos de polimerización en suspensión operan por debajo de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida del sistema de polimerización.

20 La polimerización en disolución se refiere a un procedimiento de polimerización en el que el polímero se disuelve en un sistema de polimerización líquido, tal como un disolvente inerte o monómero o monómeros o sus mezclas. La polimerización en disolución comprende un sistema de polimerización líquido homogéneo en el reactor. La temperatura de un sistema de polimerización líquido está por debajo de su temperatura supercrítica o pseudo-supercrítica, y de este modo las polimerizaciones en disolución se llevan a cabo por debajo de la temperatura y presión supercríticas.

25 La polimerización supercrítica se refiere a un procedimiento de polimerización en el que el sistema de polimerización está en su estado supercrítico o pseudo-supercrítico denso.

30 La polimerización en masa se refiere a un procedimiento de polimerización en el que el sistema de polimerización fluido denso contiene menos de 40% en peso, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso, o menos de 10% en peso, o menos de 5% en peso, o menos de 1% en peso de disolvente inerte. Los disolventes inertes se caracterizan por su falta de incorporación en la cadena polimérica del producto. En la producción de poliolefinas, los disolventes son típicamente hidrocarburos que comprenden 4 a 20 átomos de carbono, ventajosamente 5 a 10, o 5 a 8 átomos de carbono. Obsérvese que el sistema de polimerización puede contener también diluyentes inertes que no se incorporan en la cadena polimérica del producto. Se introducen típicamente como impurezas presentes en las alimentaciones monoméricas. Para los fines de la actual descripción, los diluyentes inertes se consideran separadamente de los disolventes inertes, los últimos de los cuales se añaden intencionadamente por su capacidad para mantener los productos poliméricos en su estado disuelto.

35 Un sistema de polimerización homogéneo contiene todos sus componentes dispersos y mezclados a escala molecular. En nuestras explicaciones, los sistemas de polimerización homogéneos están en su estado fluido (líquido o supercrítico) denso. Obsérvese que la definición del sistema de polimerización no incluye el sistema catalítico; de

este modo, el sistema catalítico puede estar o no disuelto homogéneamente en el sistema de polimerización. Un sistema homogéneo puede tener regiones con gradientes de concentración, pero no habría cambios repentinos, discontinuos, de composición a escala micrométrica en el sistema como es el caso cuando, por ejemplo, se suspenden en un fluido denso partículas sólidas que contienen polímero. En términos prácticos, un sistema de polimerización homogéneo tiene todos sus componentes en una única fase fluida densa. Aparentemente, un sistema de polimerización no es homogéneo cuando está repartido en más de una fase fluida o en un fluido y una fase sólida. El estado fluido homogéneo del sistema de polimerización se representa mediante la única región fluida (líquido o fluido supercrítico) en su diagrama de fases.

El polímero producto se puede disolver en el sistema de polimerización fluido denso, o puede formar una fase sólida. En esta terminología, la polimerización en suspensión, en la que se forman partículas de polímero sólidas en un sistema de polimerización fluido denso que contiene menos de 40% en peso, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso, o menos de 10% en peso, o menos de 5% en peso, o menos de 1% en peso de disolvente inerte, se denominará como procedimiento de polimerización en suspensión en masa, o procedimiento de polimerización heterogéneo en masa. El procedimiento de polimerización en el que el producto polimérico se disuelve en un sistema de polimerización fluido denso de una sola fase que contiene menos de 40% en peso, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso, o menos de 10% en peso, o menos de 5% en peso, o menos de 1% en peso de disolvente inerte, se denominará como procedimiento de polimerización homogéneo en masa. El procedimiento de polimerización en el que el producto polimérico se disuelve en un sistema de polimerización líquido de una sola fase que contiene menos de 40% en peso, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso, o menos de 10% en peso, o menos de 5% en peso, o menos de 1% en peso de disolvente inerte, se denominará como procedimiento de polimerización en disolución en masa. El procedimiento de polimerización en el que el producto polimérico se disuelve en un sistema de polimerización supercrítico que contiene menos de 40% en peso, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso, o menos de 10% en peso, o menos de 5% en peso, o menos de 1% en peso de disolvente inerte, se denominará como procedimiento de polimerización supercrítico homogéneo en masa.

La polimerización supercrítica homogénea se refiere a un procedimiento de polimerización en el que el polímero se disuelve en un medio de polimerización fluido supercrítico denso de una sola fase, tal como un disolvente inerte o monómero o sus mezclas en su estado supercrítico o pseudo-supercrítico. Como se describe anteriormente, cuando el sistema de polimerización fluido supercrítico contiene menos de 40% en peso, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso, o menos de 10% en peso, o menos de 5% en peso, o menos de 1% en peso de disolvente inerte, y el polímero se disuelve en el fluido supercrítico denso, el procedimiento se refiere como un procedimiento de polimerización supercrítico homogéneo en masa. La polimerización supercrítica homogénea se debería distinguir de polimerizaciones supercríticas heterogéneas, tales como, por ejemplo, procedimientos en suspensión supercríticos, los últimos de los cuales se llevan a cabo en fluidos supercríticos pero forman polímeros sólidos (partículas o sólidos poliméricos precipitados) en el reactor de polimerización. De forma similar, la polimerización supercrítica homogénea en masa se debería distinguir de la polimerización en disolución en masa, la última de las cuales se lleva a cabo en un líquido en oposición a un sistema de polimerización supercrítico.

Un procedimiento de mezclado en línea descrito aquí se refiere a aquel en el que los procedimientos de polimerización y de mezclado de polímeros están integrados en un único procedimiento, y al menos uno de los trenes de la polimerización opera en condiciones supercríticas homogéneas. Aunque los procedimientos de mezclado en línea emplean típicamente trenes de polimerización que usan sistemas de polimerización homogéneos, uno o más de los trenes de polimerización pueden emplear también sistemas de polimerización en suspensión, particularmente sistemas de polimerización en suspensión en masa. Cuando el banco de reactores de polimerización incluye uno o más trenes de polimerización en suspensión, los efluentes de esos trenes en suspensión se calientan siempre para disolver el polímero, y opcionalmente se someten a presión antes de mezclarlos con los efluentes de otros trenes para permitir el mezclado en fase fluida.

Mezcla en línea de polímeros o mezcla en línea, descrita aquí, se refiere a una mezcla de dos o más componentes poliméricos, al menos uno de los cuales es producido en condiciones de polimerización supercríticas homogéneas. Los componentes poliméricos se producen internamente en el procedimiento de mezclado en línea, y se mezclan en el mismo procedimiento sin recuperarlos en su estado sólido. Opcionalmente, las mezclas en línea también pueden contener aditivos producidos fuera del procedimiento de la invención, tales como plastificantes, estabilizantes de la radiación UV o antioxidantes, y aditivos/modificadores poliméricos fuera de línea en cantidades minoritarias, es decir, menores que 50%, o menores que 40%, o menores que 30%, o menores que 20%, o menores que 10%, o menores que 5%, o menores que 1% en peso.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Se describen aquí nuevos procedimientos en línea para mezclar polímeros en procedimientos de polimerización en los que al menos uno de los trenes de reactores opera con un sistema de polimerización fluido homogéneo denso, y el sistema de polimerización en al menos uno de los trenes de reactores de polimerización incluye un monómero olefínico que tiene tres o más átomos de carbono. En una forma, los procedimientos incluyen proporcionar dos o más trenes de reactores configurados en paralelo; poner en contacto el monómero o monómeros olefínicos con sistemas catalíticos, comonómero o comonómeros opcionales, depurador o depuradores opcionales, y diluyente o diluyentes inertes o disolvente o disolventes inertes opcionales, en el que el sistema de polimerización para al

menos uno de los trenes de reactores configurados en paralelo está a una temperatura por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida, a una presión no menor que 10 MPa por debajo de la presión del punto de turbidez y menor que 1500 MPa, particularmente entre 10 y 300 MPa, ventajosamente entre 20 y 250 MPa, está en su estado fluido denso, y está por encima de su temperatura crítica y presión crítica, y comprende el monómero, cualquier comonómero o comonómeros, cualquier depurador o depuradores, cualquier diluyente o diluyentes inertes o disolvente o disolventes inertes presentes, y el producto polimérico, y en el que el sistema catalítico comprende compuesto o compuestos precursores catalíticos, activador o activadores, y soporte o soportes opcionales; formar una corriente efluente de reactor en cada tren de reactores paralelo del banco de reactores del procedimiento, comprendiendo cada corriente mencionada el componente de la mezcla polimérica disuelto en el sistema de polimerización fluido denso de efluente; combinar el efluente de reactor que contiene el componente de mezcla disuelto procedente de cada tren de reactor en paralelo aguas arriba de o en una vasija de separación y mezclado que proporciona simultáneamente mezclado de los componentes de la mezcla en línea y la separación del monómero o monómeros de los polímeros producto; llevar las corrientes de efluente de reactor combinadas aguas arriba de o en el separador-mezclador por debajo del punto de turbidez de la mezcla mientras se mantienen dichas corrientes mixtas por encima del punto de transición de fase sólida-fluida ajustando la temperatura y presión de las corrientes de efluente individualmente (es decir, antes del punto de mezclado), o combinadas (es decir, después del punto de mezclado); cuando los afluentes de reactor se combinan aguas arriba del separador-mezclador, opcionalmente haciendo pasar las corrientes de efluente de reactor mezcladas a través de una o más mezcladoras estáticas antes de entrar en dicho separador-mezclador para potenciar el mezclado; mantener la presión en la vasija separadora-mezcladora por debajo de la presión del punto de turbidez para formar dos fases fluidas que comprenden una fase fluida rica en polímero y una fase fluida rica en monómero; mantener la temperatura en el separador-mezclador por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida; en el separador-mezclador permitir la sedimentación hasta la parte inferior y la formación de una capa continua en la parte inferior de una fase de mezcla rica en polímero fluida bien mezclada más densa, y permitir el aclarado hasta la parte superior y la formación de una capa continua de una fase rica en monómero de menor densidad en la parte superior; separar una primera fase rica en monómero de una primera fase de mezcla rica en polímero y reciclar la primera fase rica en monómero separada directamente o después del tratamiento posterior hasta los trenes de polimerización; opcionalmente, reducir además la presión de la mencionada corriente de la primera fase de mezcla rica en polímero de o en un separador de baja presión para lograr una segunda separación fluida-fluida en una segunda fase fluida rica en polímero más concentrada y una segunda fase rica en monómero a la vez que se mantiene la temperatura por encima de la temperatura de transición de fase sólida-fluida opcionalmente calentando además la primera corriente de mezcla rica en polímero; opcionalmente, añadir veneno o venenos catalíticos, y/o modificador o modificadores poliméricos y/o aditivo o aditivos en su estado fluido denso (es decir, estado líquido, fluido supercrítico, fundido, o disuelto) a la corriente o corrientes de efluente que contiene polímero en cualquier punto deseado aguas abajo de las primeras válvulas de descenso de presión en cualquiera de las corrientes de efluente individuales combinadas de los trenes de reactores en el banco de reactores de los procedimientos descritos. La fase rica en polímero de la sección separadora del procedimiento de la invención se transporta entonces a una etapa de acabado aguas abajo para la separación adicional de monómeros, el secado y/o peletización para formar el producto de mezcla polimérica del procedimiento de mezclado en línea.

En esencia, los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí comprenden una sección de polimerización y al menos una vasija separadora de monómero-polímero, denominada la vasija separadora-mezcladora, o separador mezclador, o separador de alta presión. La vasija separadora-mezcladora sirve como un separador y un mezclador para los efluentes de reactor que contienen polímero de los dos o más trenes de reactores paralelos en el banco de reactores en el que al menos uno de los trenes de reactores emplea un sistema de polimerización fluido homogéneo denso (es decir, definido como un procedimiento de polimerización supercrítico homogéneo o un procedimiento de polimerización en disolución). También es beneficioso para la operación apropiada de los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí llevar el sistema de polimerización en cada efluente de los trenes de reactores a un estado homogéneo aguas arriba de la vasija separadora-mezcladora. Por lo tanto, cuando se produce uno o más componentes de mezclado en línea en un procedimiento de polimerización que forma partículas, tal como, por ejemplo, la polimerización en suspensión de propileno en masa con catalizadores de Ziegler-Natta o catalizadores metalocénicos soportados, los peletes de los polímeros sólidos así producidos necesitan ser disueltos de forma homogénea en el efluente de reactor antes de entrar en la vasija separadora-mezcladora. Esto se puede lograr, por ejemplo, bombeando la suspensión del efluente de reactor a una zona de disolución a mayor temperatura/mayor presión, que lleva al efluente de reactor por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida, creando una corriente en la que el producto de reacción se disuelve homogéneamente. Aunque se pueden incluir cualquiera y todas las combinaciones de los modos de operación de los reactores en los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí, es ventajoso que al menos un tren de reactores opere en una fase fluida homogénea, y más ventajoso si todos los reactores operan en la fase fluida homogénea, por razones económicas y de simplicidad del procedimiento. Son particularmente ventajosas las polimerizaciones en fase fluida homogénea en masa, especialmente polimerización supercrítica homogénea en masa, o una combinación de polimerizaciones supercríticas homogéneas en masa y en disolución en masa.

Los métodos del mezclado en línea de polímeros en fase fluida descritos aquí ofrecen ventajas significativas con respecto a los métodos de la técnica anterior del mezclado de polímeros. Una o más de las ventajas del método descrito de mezclado en línea de polímeros incluyen, pero no se limitan a, homogeneidad mejorada de la

mezcla polimérica debido al mezclamiento a nivel molecular de los componentes de la mezcla, coste mejorado de la fabricación debido a los ahorros por evitar el coste de reprocesamiento asociado con procedimientos de mezclamiento fuera de línea convencionales que comienzan con los componentes de la mezcla polimérica peletizados sólidos producidos separadamente, y debido a la facilidad y simplicidad de mezclar polímeros a viscosidades sustancialmente reducidas debido a la presencia de cantidades sustanciales de monómeros y, opcionalmente, disolventes inertes en la etapa de mezclamiento; flexibilidad a la hora de ajustar relaciones de mezcla, y por lo tanto propiedades de mezcla en línea; flexibilidad a la hora de ajustar las velocidades de producción de los componentes de la mezcla; flexibilidad para controlar independientemente para cada reactor el tiempo de residencia, la composición y conversión monoméricas, la elección del catalizador, la concentración de catalizador, temperatura y presión; calidad mejorada de la mezcla; flexibilidad para obtener una lista más amplia de productos mezclados en la misma planta; menor coste del procedimiento utilizando el separador o separadores de monómeros-polímeros para el mezclamiento de productos, y, en algunas realizaciones, para el almacenamiento de productos para permitir un mejor control de la relación de mezcla.

Repaso del procedimiento de mezclamiento en línea:

Las poliolefinas se usan en gran número de diferentes aplicaciones. Cada una de estas aplicaciones requiere un balance diferente entre la rigidez, elasticidad, y tenacidad del polímero. Idealmente, los polímeros se crearían a la medida de las diferentes necesidades de cada usuario. Uno de los métodos que permite la obtención de productos a la medida implica el mezclamiento de componentes poliméricos individuales. La capacidad para ajustar el balance de rigidez-elasticidad-tenacidad de las poliolefinas proporciona la capacidad para satisfacer las necesidades de un amplio intervalo de aplicaciones, y de este modo para expandir el potencial de las poliolefinas a la hora de suministrar un comportamiento deseado a un coste reducido. El balance de rigidez-elasticidad-tenacidad se puede alterar cambiando la estructura molecular de los polímeros cambiando su composición (es decir, obteniendo copolímeros), estereorregularidad o peso molecular. La rigidez-elasticidad-tenacidad también se puede desplazar fácilmente obteniendo mezclas de polímeros o produciendo materiales compuestos. Los procedimientos de mezclamiento en línea descritos aquí se refieren a la obtención de mezclas poliméricas. Los procedimientos de mezclamiento en línea tienen muchas ventajas económicas y de calidad de producto. Por ejemplo, ahorran el coste de la disolución fuera de línea o del mezclamiento en fundido de los polímeros producidos separadamente recuperados en su forma esencialmente pura, y proporcionan mezclas poliméricas muy homogéneas e íntimamente mezcladas.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los sistemas de polimerización supercríticos que comprenden propileno, particularmente los sistemas de polimerización supercríticos en masa que comprenden propileno, son particularmente ventajosos para tal mezclamiento en línea de polímeros debido a que dan productos de peso molecular elevado, y (con la elección apropiada del catalizador) muy cristalinos, a una productividad elevada en la etapa de síntesis del polímero, y un buen mezclamiento del producto y una separación rápida y eficaz de los monómeros/polímeros en la sección de recuperación de producto aguas abajo. Sin estar atados por teorías, estas ventajas se atribuyen a la combinación única de (1) temperatura elevada de polimerización y concentración elevada de monómeros en el reactor, y (2) baja viscosidad, densidad fácilmente ajustable a una temperatura dada (cambiando la presión), y grandes diferencias de densidad entre las fases rica en monómero y rica en polímero en el separador a alta presión de monómeros-polímeros. Las ventajas de estos atributos sorprendentes se demostrarán en algunas de las realizaciones descritas aquí.

De este modo, se describen aquí procedimientos ventajosos para la producción directa en línea de mezclas poliméricas en una polimerización integrada con múltiples reactores en la que la etapa de mezclamiento se logra aguas abajo de los reactores en una vasija separadora-mezcladora (también denominada como el separador de alta presión, o como separador-mezclador). La producción de mezclas de polímeros en la planta de polimerización se facilita cuando los componentes de la mezcla de polímeros se disuelven en el sistema de polimerización, puesto que los componentes de pequeñas moléculas, tales como monómeros, y los disolventes inertes opcionales del sistema de polimerización reducen la viscosidad, permitiendo así el mezclamiento a nivel molecular en un procedimiento de bajo cizallamiento. Por tanto, el uso de efluentes de reactor en los que los componentes del mezclamiento de polímeros están presentes en un estado fluido disuelto puede ser ventajoso para operaciones de mezclamiento aguas abajo.

Los reactores de polimerización pueden ser ventajosamente del procedimiento supercrítico homogéneo, o una combinación del tipo de procedimiento homogéneo y en disolución, a fin de proporcionar el polímero precursor para el mezclamiento en un estado fluido disuelto en los efluentes de reactor directos adecuados para el mezclamiento en línea sin procesamiento posterior. Los procedimientos de polimerización homogéneos en masa son particularmente útiles para producir componentes de mezcla, debido a la simplicidad del bucle de reciclado monomérico, y debido a las mejoras en la productividad de los reactores y a las propiedades del producto, tal como peso molecular y comportamiento de fusión, como será manifiesto a partir de las siguientes explicaciones. Los procedimientos descritos aquí también pueden utilizar otros reactores de polimerización determinados que obtienen los componentes de la mezcla en línea, por ejemplo, en forma de una suspensión, en la que los polímeros forman peletes sólidos en un sistema de polimerización fluido denso. En tales casos, se añade una etapa de disolución entre el tren de reactores de polimerización y la vasija separadora-mezcladora. Esta etapa de disolución consiste típicamente en una bomba seguido de un calentador para llevar el efluente de reactor por encima de las condiciones

de transición de la fase sólida-fluida, dando una corriente que contiene el componente del mezclamiento polimérico disuelto homogéneamente en el sistema de polimerización fluido denso. A fin de facilitar la disolución de los peletes poliméricos, se puede aplicar un aumento del cizallamiento, lo que se proporciona típicamente mediante agitación o bombeo. Debido a los costes añadidos de procesamiento y de inversión de tales operaciones de los reactores, los procedimientos de polimerización homogéneos, tales como polimerización supercrítica homogénea o en disolución, son típicamente ventajosos desde el punto de vista del coste, y de este modo son ventajosos para producir los componentes del mezclamiento de polímeros en línea.

El procedimiento de mezclamiento en línea para polímeros descritos aquí requiere un procedimiento de polimerización aguas arriba que proporciona dos o más de los polímeros en un estado fluido homogéneo. Por lo tanto, si la reacción de polimerización se lleva a cabo en condiciones que forman partículas, tal como, por ejemplo, polimerización en suspensión, se necesita una etapa adicional para llevar el componente de mezclamiento en línea de polímeros a un estado fluido disuelto antes de alimentar la corriente que contiene polímero a la sección separadora-mezcladora del procedimiento de la invención (véase FIG. 10). Esto se puede lograr, por ejemplo, calentando el efluente del reactor por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-líquida. Sin embargo, para operaciones más simples y de este modo de menor coste, la reacción de polimerización se lleva a cabo típicamente en condiciones en las que el polímero o polímeros de producto se disuelven en el sistema de polimerización fluido denso que comprende uno o más monómeros, el producto o productos poliméricos, y – opcionalmente – uno o más disolventes inertes, y – opcionalmente – uno o más depuradores. Las operaciones en fase fluida tienen algunas ventajas adicionales desde ciertas perspectivas de calidad del producto y estabilidad de la operación, puesto que no requieren catalizadores soportados que aumentan significativamente el nivel de cenizas de los productos y pueden provocar ensuciamiento y desgaste excesivo del hardware del procedimiento aguas abajo. El medio de reacción fluido puede formar una única fase fluida, o dos fases fluidas en el reactor. Para operaciones de reactores más robustos y más simples, son ventajosas condiciones que proporcionan una única fase fluida en el reactor, es decir, operando por encima de las condiciones del punto de turbidez.

En una realización de los procedimientos de mezclamiento descritos aquí, el mezclamiento de dos o más corrientes de efluente de reactor que contienen los componentes de la mezcla polimérica disueltos se produce simultáneamente con la separación de producto en una única vasija separadora-mezcladora aguas abajo. El separador-mezclador opera en condiciones que conducen a la formación de dos fases fluidas: la superior, que consiste esencialmente en los componentes de bajo peso molecular de los sistemas de polimerización, predominantemente el monómero o monómeros y el disolvente o disolventes inertes opcionales, mientras que la inferior es una fase rica en polímero. A fin de crear las condiciones que conducen a la formación de dos fases fluidas en el separador-mezclador, las temperaturas de los efluentes de reactor se incrementan primero a menudo para proporcionar el calor para permanecer por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida de la fase fluida rica en polímero a formar. Tras ajustar los contenidos de calor de los efluentes de reactor, sus presiones se reducen típicamente para llevar la temperatura y la presión de la corriente de efluente combinada hasta una condición que corresponde a dos fases fluidas (líquido-líquido o fluido supercrítico-fluido supercrítico) en el diagrama de fases. El procedimiento de mezclamiento puede ser ayudado por una mezcladora o mezcladoras estáticas opcionales aguas abajo del punto de mezclamiento de los efluentes que contienen polímero, pero aguas arriba de la vasija separadora-mezcladora. El mezclamiento fluido homogéneo de los componentes poliméricos individuales y la separación de las fases rica en monómero y rica en polímero se logran en la misma vasija, eliminando la necesidad de una vasija de mezclamiento y una etapa de procedimiento de mezclamiento distintas. El grueso del monómero o monómeros y del disolvente o disolventes inertes opcionales separados del polímero se reciclan entonces nuevamente al banco de reactores de polimerización de la planta.

En otra realización de los procedimientos de mezclamiento en línea descritos aquí, una o más corrientes de efluente de reactor que contienen los componentes de la mezcla polimérica disueltos se alimentan a separadores o vasijas de separación independientes (también denominados separadores de alta presión de una sola corriente) aguas arriba de la vasija separadora-mezcladora, para la separación de una corriente enriquecida en polímero de parte de la fracción del monómero y el contenido de disolvente inerte opcional/diluyente de las mencionadas corrientes. Tales separadores de alta presión de una sola corriente empleados aguas arriba de la vasija separadora-mezcladora (separador de alta presión) dan en esencia una recuperación parcial del monómero y el disolvente inerte opcional presentes en el efluente de reactor, permitiendo así su recuperación y reciclado antes de mezclarlos con monómeros y disolventes inertes opcionales usados en otros trenes de reactores. Tales procedimientos pueden ser ventajosos eliminando la necesidad de separar corrientes mixtas de monómeros y disolventes inertes opcionales antes de reciclarlas a los trenes de reactores apropiados del banco de reactores. Las corrientes enriquecidas en polímero procedentes de cada uno de estos separadores de una sola corriente se mezclan en una de vasijas separadoras que sirven tanto como separador para uno de los trenes de reactores y como mezclador para todo el banco de reactores (vasija separadora-mezcladora). En esta realización, las condiciones de operación del separador o separadores de una sola corriente aguas arriba de la vasija separadora-mezcladora se pueden ajustar para producir una corriente o corrientes enriquecidas en polímero que todavía contiene o contienen suficiente componente o componentes de bajo peso molecular, tal como monómero o monómeros y disolvente o disolventes inertes opcionales, para mantener la viscosidad de estas corrientes muy por debajo de aquella del polímero o polímeros fundidos esencialmente puros, facilitando así el mezclamiento de los componentes poliméricos del mezclamiento en el separador-mezclador. El separador o separadores que alimentan a la vasija separadora-mezcladora también

pueden servir como vasija o vasijas de almacenamiento que proporcionan un control mejorado de la relación de mezcla, compensando las fluctuaciones pequeñas pero inevitables en la producción de los componentes de la mezcla en línea individuales. La capacidad de almacenamiento de estas vasijas se define por el volumen entre los niveles máximo y mínimo de la fase inferior enriquecida en polímero separada.

5 En oposición a usar una cascada de reactores en serie para el mezclamiento en línea del polímero, los procedimientos de mezclamiento descritos aquí permiten que se obtengan los componentes individuales de la mezcla polimérica en un banco de reactores paralelos. Tal producción de mezcla directa se puede lograr ventajosamente en procedimientos de polimerización que operan en una fase fluida densa homogénea, es decir, por encima de los límites de transición de la fase fluida-sólida. Algunas formas de los procedimientos descritos tienen al menos un tren de reactores que opera en un estado fluido denso homogéneo, y por encima de su temperatura crítica y presión crítica. Es particularmente ventajoso al menos un reactor que opera con un sistema de polimerización supercrítico homogéneo en masa. Los procedimientos de polimerización que operan en una fase fluida densa homogénea usan disolvente o disolventes inertes o monómero o monómeros, o sus mezclas como un disolvente/diluyente, en su estado líquido o supercrítico. Por tanto, tales reactores en paralelo operan con sistemas de polimerización en su estado supercrítico homogéneo o en su estado líquido. En ambos modos de operación supercrítico y líquido, el procedimiento puede ser un procedimiento de polimerización en masa que opera con menos de 40% en peso, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso, o menos de 10% en peso, o menos de 5% en peso de disolvente inerte presente en el reactor, y, en algunas realizaciones, esencialmente libre (menos de 1% en peso) de disolventes inertes. En una realización particularmente ventajosa del procedimiento descrito, los reactores de polimerización operan en condiciones supercríticas homogéneas en masa como se ha descrito en las Publicaciones U.S. US 2006/0211832 y US 2006/0025545.

En otra realización, uno o más de los reactores incluidos en el banco paralelo de reactores opera en el estado supercrítico homogéneo, y uno o más de los reactores incluidos en el banco paralelo de reactores opera en el estado en disolución (combinación de reactores del procedimiento en disolución y del procedimiento supercrítico homogéneo). La polimerización en disolución se ha descrito en la Publicación PCT n° WO 2006/044149 y en la Publicación U.S. n° US 2006/0183861. Ambos procedimientos de polimerización tanto en disolución como supercrítico homogéneo proporcionan polímeros disueltos en un estado fluido, lo que se requiere para el mezclamiento en línea de polímeros aguas abajo. Tanto el procedimiento de polimerización en disolución como el procedimiento de polimerización supercrítico homogéneo que proporcionan polímeros en un estado fluido homogéneo se pueden llevar a cabo en una fase monomérica en masa usando monómero o monómeros esencialmente puros como disolvente, o pueden mantener el polímero en el estado fluido homogéneo empleando un disolvente inerte en concentraciones sustanciales (es decir, más de 40% en peso, o más de 50% en peso, o más de 60% en peso, o más de 65% en peso, o entre 40 y 65% en peso, o entre 45 y 65% en peso). El procedimiento en disolución proporciona una fase líquida que contiene polímero en un disolvente inerte o en el monómero esencialmente puro, o en su mezcla en su estado líquido. El procedimiento supercrítico homogéneo proporciona el estado fluido polimérico disolviendo el producto polimérico en un disolvente inerte o en el monómero esencialmente puro, o en su mezcla en su estado supercrítico.

En otra realización, al menos uno de los reactores incluidos en el banco de reactores en paralelo opera en un modo supercrítico homogéneo, y uno o más trenes de reactores operan en el modo en suspensión (combinación de suspensión y supercrítico homogéneo). La fase o fases fluidas densas del procedimiento o procedimientos de polimerización en suspensión, utilizadas en uno o más trenes del procedimiento de mezclamiento en línea de la invención, pueden estar en su estado líquido o en su estado supercrítico. Antes de llevar el efluente o efluentes del tren o trenes en suspensión a la vasija separadora-mezcladora (separador de alta presión) del procedimiento de mezclamiento en línea de la invención, los efluentes se tratan para disolver completamente el componente de la mezcla polimérica que se ha puesto en suspensión. Aparte de esta etapa de disolución, los otros aspectos del procedimiento de mezclamiento en línea descrito aquí no se ven afectados por tener reactores de polimerización formadores de partículas en el banco de reactores. Esta realización puede proporcionar ventajas de producto en ciertas aplicaciones debido a la capacidad del procedimiento en suspensión para producir ciertos componentes de la mezcla de homopolímeros muy cristalinos, tales como polipropileno isotáctico obtenido con catalizadores de Ziegler-Natta. Sin embargo, típicamente es más caro debido al coste añadido del procesamiento de inversión. La elección óptima entre las diferentes configuraciones de reactores del procedimiento de la invención depende de la lista de productos diana, o incluso de algunos aspectos específicos del sitio de producción, como, por ejemplo, la utilización de instalaciones de polimerización existentes. La configuración óptima se puede determinar mediante técnicas estándar bien conocidas en la técnica de la ingeniería química.

55 La configuración de reactores en paralelo descrita aquí permite una flexibilidad para controlar independientemente, para cada reactor, el tiempo de residencia, la composición y conversión monoméricas, la elección del catalizador, y la concentración de catalizador, no disponible en una configuración de reactores en serie para el mezclamiento de polímeros. También hace más fácil el control independiente de la temperatura y presión de reacción, mejorando así el control de los procedimientos de polimerización, produciendo los componentes de la mezcla de polímeros en línea individuales.

0084

Las Publicaciones de Patentes U.S. US 2006/0211852 y US 2006/0025545 describen una plataforma de polimerización homogénea flexible para el procedimiento de polimerización de propileno supercrítico homogéneo (también denominado aquí como el "procedimiento supercrítico"). En el procedimiento de polimerización de propileno supercrítico preferido, la polimerización se lleva a cabo en un medio monomérico sustancialmente supercrítico, y de este modo es un procedimiento de polimerización supercrítico homogéneo en masa. El polímero está en un estado homogéneamente disuelto en el reactor y en el efluente de reactor, haciendo de este modo al efluente de reactor adecuado para una operación de mezclado aguas abajo directa antes de recuperar los productos poliméricos en su forma peletizada o empacada sólida. Las Publicaciones U.S. US 2006/0211832 y US 2006/0025545 también enseñan que el procedimiento de polimerización supercrítico proporciona un medio ventajoso a los denominados procedimientos en disolución en su capacidad para producir homopolímeros de propileno isotácticos (es decir, bajo caudal en fundido) de peso molecular elevado muy cristalinos. A diferencia de los procedimientos de polimerización en fase gaseosa y en suspensión, el procedimiento supercrítico también puede producir copolímeros de etileno-propileno y homopolímeros de propileno con tacticidad reducida, y de este modo punto de fusión reducido del polímero sin ensuciamiento. Véanse las Publicaciones U.S. US 2006/0211832 y US 2006/0025545.

Las mezclas de polímeros ventajosas están compuestas a menudo de una mezcla de (a) componente o componentes muy cristalinos y (a) componente o componentes de baja cristalinidad. Los procedimientos de polimerización en suspensión y en fase gaseosa pueden proporcionar polímeros muy cristalinos de peso molecular elevado, pero no productos de baja cristalinidad, debido a que los peletes poliméricos se pegan juntos provocando ensuciamiento del reactor. El ensuciamiento hace a la producción de materiales blandos, tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno, comercialmente nada práctica, particularmente cuando el contenido de etileno supera aproximadamente 9-10% en peso. Por el contrario, los procedimientos de polimerización en disolución no tienen tal limitación, y pueden proporcionar productos de baja cristalinidad debido a que el polímero está presente en disolución en el reactor, y por lo tanto no lo puede ensuciar. Sin embargo, el procedimiento en disolución tiene limitaciones a la hora de producir productos muy cristalinos de peso molecular elevado, con mayor punto de fusión. Una limitación particularmente relevante del procedimiento en disolución es que típicamente no puede producir productos con peso molecular elevado que también tengan punto de fusión elevado, y si pudiera, tales productos tenderían a cristalizar en el reactor y provocar ensuciamiento. Por el contrario, el procedimiento supercrítico homogéneo puede proporcionar polímeros tanto con elevada cristalinidad/elevado punto de fusión como con baja cristalinidad/bajo punto de fusión, sin ensuciamiento. También genera los componentes de la mezcla de polímeros en un estado disuelto en el sistema de polimerización, permitiendo el mezclado directo sin la necesidad de una etapa de disolución. Estos atributos lo hacen un procedimiento de polimerización particularmente ventajoso para los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí. No obstante, se puede utilizar cualquier combinación de procedimientos de polimerización que operan con sistemas de polimerización densos en los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí, en tanto que al menos uno de los trenes de reactores opere con un sistema de polimerización homogéneo. La operación homogénea se asegura operando por encima del punto de transición de la fase sólida-fluida, ventajosamente no menor que 10 MPa por debajo del punto de turbidez del sistema de polimerización.

Los monómeros para uso en el banco de reactores en paralelo descritos aquí pueden ser cualesquiera compuestos olefínicos que contienen al menos un doble enlace alifático. El grupo olefínico puede estar no sustituido o sustituido con uno o más grupos alifáticos o aromáticos, y puede ser parte de una cadena abierta o un anillo no aromático. Las olefinas ejemplares, pero no limitantes, incluyen alfa-olefinas y olefinas internas lineales o ramificadas, y sus mezclas, tales como etileno, propileno, butenos, pentenos, hexenos, heptenos, octenos, nonenos, decenos, estirenos, dienos no conjugados, ciclohexeno y norborneno. Los componentes fluidos no polimerizantes (inertes) ejemplares, pero no limitantes, que sirven como diluyentes/disolventes incluyen hidrocarburos parafínicos ligeros e hidrocarburos aromáticos, y sus mezclas, tales como butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, tolueno, xilenos, ciclopentano, ciclohexano, fluorocarbonos, hidrofluorocarbonos.

Las condiciones en los reactores de polimerización del procedimiento de polimerización de olefinas mencionado anteriormente se pueden establecer de manera que el contenido total del reactor, incluyendo el monómero o monómeros, fluido no polimerizante opcional, sistema o sistemas catalíticos, depurador o depuradores opcionales y productos poliméricos, esté en un fluido homogéneo, y ventajosamente en un estado fluido homogéneo único. En ciertas realizaciones, las condiciones en los reactores del procedimiento mencionado anteriormente se pueden ajustar de manera que los contenidos del reactor estén en su estado fluido supercrítico, y ventajosamente en un estado fluido supercrítico homogéneo único.

El límite superior para la temperatura está determinado por las propiedades del producto, que están fuertemente influidas por la temperatura de reacción (para un ejemplo, véase la FIG. 2). Puesto que se desean a menudo polímeros con mayores pesos moleculares y/o mayores puntos de fusión, generalmente las temperaturas elevadas de polimerización (>250°C) no son ventajosas. Mayores temperaturas también pueden degradar la mayoría de los sistemas catalíticos conocidos, proporcionando otra razón para evitar temperaturas excesivas de polimerización. La FIG. 5 proporciona un ejemplo de cómo la actividad catalítica se ve impactada al aumentar la temperatura de polimerización. En el estado actual de la técnica de polimerización, no se recomiendan temperaturas de polimerización por encima de 350°C. Para los procedimientos de polimerización en suspensión, los límites superiores de temperatura de polimerización también se ven influidos por las condiciones de transición de la fase sólida-fluida, puesto que operar cerca de la línea de transición de la fase sólida-fluida conduce a ensuciamiento. Por

esa razón, las operaciones en suspensión no mayores que 5°C por debajo de la transición de la fase sólida-fluida son ventajosas, y son particularmente ventajosas las operaciones no mayores que 10°C por debajo de la transición de la fase sólida-fluida.

5 Los límites inferiores de la temperatura de reacción se determinan por las propiedades deseadas del polímero. Las menores temperaturas generalmente favorecen una mayor cristalinidad y mayor peso molecular (para un ejemplo, véase la FIG. 2). Para los procedimientos de polimerización homogéneos, los límites inferiores de la temperatura de reacción también están determinados por la temperatura de transición de la fase sólida-fluida. La operación de los reactores por debajo de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida de la mezcla de reacción puede conducir a problemas de operación debido al ensuciamiento. Para la producción de polipropilenos muy cristalinos (temperaturas pico de fusión >150°C) en procedimientos de polimerización supercríticos homogéneos en masa, la temperatura mínima de operación es 95-100°C. En la producción de copolímeros de menor punto de fusión, tales como copolímeros de etileno-propileno y etileno-hexeno-1, se pueden usar fácilmente temperaturas del reactor significativamente menores, por ejemplo 90°C o incluso más bajas, sin ensuciamiento. La aplicación de ciertos disolventes inertes puede reducir además la temperatura mínima de operación del régimen de operación libre de ensuciamiento, aunque, como se discute anteriormente, la presencia sustancial de disolventes inertes también tiende a limitar el peso molecular del producto y a menudo la temperatura pico de fusión. También incrementa el coste de producción debido a la necesidad de la manipulación del disolvente.

20 La temperatura y presión críticas de los sistemas de polimerización son diferentes de los valores críticos de componentes puros, y de este modo son posibles y se describen aquí operaciones supercríticas a temperaturas menores que la temperatura crítica de propileno puro y monómeros C4 más (por ejemplo, 92°C para propileno). Adicionalmente, se pueden producir materiales amorfos y casi amorfos con bajos puntos de fusión sin ensuciamiento incluso por debajo de la temperatura crítica de las mezclas de reactores, es decir, a temperaturas que corresponden al estado líquido condensado del sistema de polimerización en el reactor. En estos casos, la temperatura de operación puede estar por debajo del punto de burbujeo de la mezcla de reacción, y de este modo el reactor opera en lo que se denomina a menudo como condiciones llenas de líquido. En algunos casos, tal modo de operación podría desearse para lograr peso molecular (MW) elevado y de este modo una velocidad de flujo del fundido (MFR) baja, particularmente en la fabricación de copolímeros, tales como copolímeros de propileno-etileno o de etileno-olefina superior o propileno-olefina superior. De este modo, también se describen aquí las operaciones de reactores en condiciones en las que los productos poliméricos se disuelven en el monómero o mezcla de monómeros presente en su estado líquido, también conocida como polimerización en disolución en masa.

Temperatura de polimerización para polimerizaciones en fase fluida homogéneas:

35 La temperatura del procedimiento de polimerización debería estar por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida del sistema de polimerización fluido que contiene polímero a la presión del reactor, o al menos 2°C por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida del sistema de polimerización fluido que contiene polímero a la presión del reactor, o al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida de la polimerización fluida que contiene polímero a la presión del reactor, o al menos 10°C por encima del punto de transformación de la fase sólida-fluida del sistema de polimerización fluido que contiene polímero a la presión del reactor. En otra reacción, la temperatura del procedimiento de polimerización debería estar por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización fluido en una sola fase a la presión del reactor, o 2°C o más por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización fluido a la presión del reactor. En todavía otra realización, la temperatura del procedimiento de polimerización debería estar entre 50 y 350°C, o entre 60 y 250°C, o entre 70 y 250°C, o entre 80 y 250°C. Los límites ejemplares de la menor temperatura de polimerización son 50, o 60, o 70, o 80, o 90, o 95, o 100, o 110, o 120°C. Los límites ejemplares de temperaturas superiores de polimerización son 350, o 250, o 240, o 230, o 220, o 210, o 200, o 180, o 160, o 150°C.

45 En ciertas realizaciones, la polimerización se llevó a cabo en un sistema de polimerización supercrítico. En tales realizaciones, la temperatura de reacción está por encima de la temperatura crítica o pseudo-crítica del sistema de polimerización. En algunas realizaciones, algunos o todos los reactores operan en condiciones de polimerización supercríticas homogéneas. Dichas polimerizaciones supercríticas homogéneas de los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí se pueden llevar a cabo a las siguientes temperaturas. En una realización, la temperatura está por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida del medio de reacción fluido que contiene polímero a la presión del reactor, o al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida del medio de reacción fluido que contiene polímero a la presión del reactor, o al menos 10°C por encima del punto de transformación de la fase sólida-fluida del medio de reacción fluido que contiene polímero a la presión del reactor. En otra realización, la temperatura está por encima del punto de turbidez del medio de reacción fluido de una sola fase a la presión del reactor, o 2°C o más por encima del punto de turbidez del medio de reacción fluido a la presión del reactor. En todavía otra realización, la temperatura está entre 50 y 350°C, entre 60 y 250°C, entre 70 y 250°C, o entre 80 y 250°C. En una forma, la temperatura está por encima de 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 110, o 120°C. En otra forma, la temperatura está por debajo de 350, 250, 240, 230, 220, 210, o 200, o 180, o 160, o 150°C.

Presión de polimerización para polimerizaciones en fase fluida homogéneas:

La presión máxima del reactor se puede determinar mediante la economía del procedimiento, puesto que tanto los gastos de inversión como de operación aumentan al aumentar la presión. El límite de presión mínima para la producción de los componentes de la mezcla individuales descritos aquí se ajusta por las propiedades deseadas del producto, tales como peso molecular (MW) y la velocidad de flujo del fundido (MFR) (véase, por ejemplo, FIG. 3).

5 La reducción de las presiones del procedimiento en polimerizaciones homogéneas puede conducir a separación de fases, creando una fase fluida rica en polímero y una fase fluida magra en polímero. En reactores bien agitados, en los que el transporte de masas es suficientemente elevado debido al mezclado eficiente de las dos fases, las calidades del producto pueden no verse impactadas por tal separación de fases fluida-fluida. Por lo tanto, se proporcionan aquí condiciones del procedimiento de polimerización en las que hay una fase rica en polímero y una  
10 fase magra en polímero, en tanto que ambas fases estén por encima del límite de separación de la fase sólida-fluida, evitando así el ensuciamiento, y están bien agitadas, evitando así la limitación sustancial de transferencia de masas que conduce a incrementos mal controlados de las distribuciones de pesos moleculares y/o composicionales.

Las presiones ejemplares pero no limitantes del procedimiento están entre 1 MPa (0,15 kpsi) y 1500 MPa (217 kpsi), y más particularmente entre 1 y 500 MPa (0,15 y 72,5 kpsi). En una realización, la presión del procedimiento de polimerización no debería ser menor que la presión de transición de la fase sólida-fluida del sistema de polimerización fluido que contiene polímero a la temperatura del reactor. En otra realización, la presión del procedimiento de polimerización no debería ser menor que 10 MPa por debajo del punto de turbidez del sistema de polimerización fluido a la temperatura del reactor, y menor que 1500 MPa. En todavía otra realización, la presión del procedimiento de polimerización debería estar entre 10 y 500 MPa, o entre 10 y 300 MPa, o entre 20 y 250 MPa. Los límites ejemplares de menor presión son 1, 10, 20, y 30 MPa (0,15, 1,45, 2,9, 4,35 kpsi, respectivamente). Los límites ejemplares de presión superior son 1500, 1000, 500, 300, 250, y 200 MPa (217, 145, 72,5, 43,5, 36,3, y 29 kpsi, respectivamente).

En ciertas realizaciones, la polimerización se lleva a cabo en un sistema de polimerización supercrítico. En tales realizaciones, la presión de reacción está por encima de la presión crítica del sistema de polimerización. En algunas realizaciones, algunos o todos los reactores operan en condiciones de polimerización supercríticas homogéneas. Dichas polimerizaciones supercríticas homogéneas de los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí se pueden llevar a cabo a las siguientes presiones. El procedimiento de polimerización supercrítico de los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí se pueden llevar a cabo a las siguientes presiones. En una realización, la presión no es menor que la presión de transición de la fase de cristalización del medio de reacción fluido que contiene polímero a la temperatura del reactor, o no menor que 10 MPa por debajo del punto de turbidez del medio de reacción fluido a la temperatura del reactor. En otra realización, la presión está entre 10 y 500 MPa, entre 10 y 300 MPa, o entre 20 y 250 MPa. En una forma, la presión está por encima de 10, 20, o 30 MPa. En otra forma, la presión está por debajo de 1500, 500, 300, 250, o 200 MPa.

Conversión monomérica total para polimerizaciones en fase fluida homogéneas:

35 El incremento de la conversión de la alimentación monomérica total en una única pasada en los trenes de reactores individuales del banco de reactores en paralelo puede reducir la relación de reciclado de monómeros y de este modo puede reducir el coste de reciclado de monómeros. El incremento de las reacciones de reciclado de monómeros (es decir, la relación de alimentación monomérica reciclada/total al tren de reactores) requiere el tratamiento y reciclaje de volúmenes más grandes de monómeros por producción polimérica unitaria, lo que incrementa el coste de producción. Por lo tanto, a menudo una mayor conversión monomérica (menores relaciones de reciclado) proporciona una economía mejorada del procedimiento. Sin embargo, debido a que el contenido elevado de polímero en el sistema de polimerización, particularmente sistemas de polimerización homogéneos, produce viscosidades elevadas, que correspondientemente pueden hacer difícil el mezclado de los reactores, la transferencia de calor y la manipulación del producto aguas abajo, la conversión de monómeros en una única pasada tiene limitaciones de operación prácticas. La viscosidad de las mezclas de monómero-polímero, y de este modo los límites de conversión práctica, se puede establecer fácilmente mediante métodos de ingeniería estándar conocidos en la técnica (M. Kinzl, G. Luft, R. Horst, B.A. Wolf, J. Rheol. 47 (2003) 869). Las conversiones de una sola pasada también dependen de las condiciones de operación y de las propiedades del producto. Por ejemplo, la FIG. 4 muestra cómo el incremento de la conversión reduce el peso molecular del polímero. Por lo tanto, la conversión monomérica se puede constreñir por el deseo de incrementar el peso molecular del componente de la mezcla obtenido en el tren de reactores dado. Las conversiones de una sola pasada de monómeros totales ejemplares pero no limitantes están por debajo de 90%, más particularmente por debajo de 80%, y todavía más particularmente por debajo de 60%. La conversión monomérica total se define como el peso de polímero obtenido en un reactor o en un tren de reactores dividido entre el peso combinado de monómeros y comonomeros en la alimentación al reactor o tren de reactores. Se debería entender que aunque la conversión monomérica total elevada está limitada a menudo por la viscosidad del producto o por dianas de propiedad del producto, la conversión de algunos componentes monoméricos muy reactivos presentes en algunas mezclas de alimentaciones monoméricas puede ser mayor que 90%. Por ejemplo, la conversión de una sola pasada de etileno en mezclas de alimentación de etileno-propileno o en etileno-olefina superior puede ser casi completa (aproximándose al 100%), y se describe aquí.

60 Como se menciona anteriormente, otro factor que limita la conversión monomérica total es el efecto reductor del MW de la conversión (véase FIG. 4). Por lo tanto, la producción de componentes de la mezcla de polímeros con MW

elevado requiere la moderación de la conversión monomérica en una sola pasada más allá de lo que dictarían la viscosidad y otras consideraciones de operación prácticas. Por lo tanto, para la producción de componentes de mezcla con peso molecular elevado (particularmente aquellos con un peso molecular –  $M_w$  – medio ponderal mayor que >200 kg/mol), puede ser necesario que la conversión monomérica total esté por debajo de 30%. Nuevamente, la conversión de algunos componentes muy reactivos en una mezcla de alimentación monomérica puede ser mayor, e incluso puede aproximarse a 100%.

La conversión de una sola pasada en los reactores de polimerización descritos aquí se puede ajustar mediante la combinación de la concentración catalítica y el caudal de la alimentación total. La velocidad de alimentación total determina el tiempo de residencia medio (en un reactor retromezclado igual al volumen del reactor dividido entre el caudal volumétrico total del efluente). La misma conversión se puede lograr a un tiempo de residencia menor incrementando la concentración catalítica en la alimentación, y viceversa. Una concentración catalítica menor puede reducir el coste del catalizador, pero también puede reducir la productividad volumétrica, necesitando de este modo mayores tiempos de residencia, y finalmente un reactor más grande y de este modo mayor coste de inversión para la misma capacidad de producción de polímero. El balance óptimo entre el tiempo de residencia/volumenes de reactor y la concentración catalítica se puede determinar mediante métodos de ingeniería estándar conocidos en la técnica. En los reactores descritos aquí se puede producir un amplio intervalo de componentes de mezcla de polímeros a tiempos de residencia en el reactor que oscilan desde 1 segundo hasta 120 min., particularmente de 1 segundo hasta 60 min., más particularmente de 5 segundos a 30 min., todavía más particularmente de 30 segundos a 30 min., y aún todavía más particularmente de 1 min. a 30 min. En todavía otra forma de las realizaciones del procedimiento de mezclamiento en línea descritas aquí, el tiempo de residencia en los reactores descritos aquí puede ser menor que 120, o menor que 60, o menor que 30, o menor que 20, o menor que 10, o menor que 5, o menor que 1 minuto.

En ciertas realizaciones, algunos o todos los trenes de reactores del procedimiento de la invención operan en condiciones supercríticas, ventajosamente en condiciones supercríticas homogéneas, o condiciones supercríticas homogéneas en masa. Los tiempos de residencia en los reactores de polimerización supercríticos, particularmente en los reactores supercríticos homogéneos en masa descritos aquí, son generalmente menores que los tiempos de residencia en procedimientos en disolución, en fase gaseosa y en suspensión, debido a las elevadas velocidades de reacción logradas en las condiciones del procedimiento de polimerización supercrítico. Los procedimientos de mezclamiento en línea descritos aquí aplicando la polimerización supercrítica homogénea en masa eligen a menudo tiempos de residencia entre 1 y 60 min., y más particularmente entre 1 y 30 min.

Los reactores de polimerización de los procedimientos de mezclamiento en línea descritos aquí se pueden agrupar en reactor o reactores que obtienen un único componente de mezclamiento, denominado el tren de reactores. Los reactores de los trenes de reactores en paralelo que producen todos los componentes de la mezcla de polímeros se denominan como banco de reactores. Los reactores en los trenes individuales y en todo el banco pueden ser de cualquier tipo útil para obtener polímeros (para un repaso de diferentes reactores de polimerización véase Reactor Technology por B.L. Tanny en la Encyclopedia of Polymer Sci. and Eng., Vol. 14, H.F. Mark et al., Eds., Wiley, Nueva York, 1988, y JBP Soares, LC Simon en el Handbook of Polymer Reaction Engineering, T. Meyer y J. Keurentjes, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, 2005, p. 365-430), y se pueden construir de la misma manera, o pueden ser diferentes. El tipo y configuración óptimos de los reactores se pueden determinar mediante técnicas estándar bien conocidas en la técnica de la ingeniería de reactores de polímeros.

Se debería reconocer que la actividad catalítica, y de este modo la productividad volumétrica, en los reactores individuales puede ser diferente. Si los efluentes de reactor para el mezclamiento en línea se mezclan directamente, la actividad catalítica y la productividad volumétrica pueden determinar los tamaños de reactor requeridos para la producción de los componentes individuales de la mezcla de polímeros. A fin de reducir costes, una única planta puede necesitar producir varias mezclas de polímeros con diferentes componentes poliméricos mezclados a lo largo de un intervalo de relaciones de mezcla. En consecuencia, un banco de reactores en paralelo tendrá a menudo reactores de diferentes tamaños que permiten una configuración flexible y de este modo eficazmente costosa para la producción de diferentes grados de mezclas de polímeros. Los volúmenes óptimos de los reactores se pueden determinar a partir de la combinación de la composición de las mezclas de polímeros diana y los datos de productividad volumétrica de los reactores usando métodos de optimización conocidos en la técnica de ingeniería química.

En la práctica comercial, la productividad del reactor tiende a variar en cierto grado, lo que a su vez puede conducir al nivel correspondiente de variabilidad en las relaciones de mezclas poliméricas. En una realización, los tanques de almacenamiento se pueden añadir al procedimiento aguas abajo de los reactores que comprenden el banco de reactores en paralelo, pero antes del punto de mezclamiento de polímeros para compensar las fluctuaciones de la productividad volumétrica en cada tren de reactores que produce los componentes de la mezcla individuales (véase por ejemplo FIG. 8). Los tanques de almacenamiento pueden mejorar el control composicional de las mezclas de producto finales homogeneizando los efluentes del reactor individuales y permitiendo una medición más independiente de los componentes de la mezcla de polímeros. Cuando un efluente de tren de reactores individual se almacena en un tanque de almacenamiento en su estado líquido a una presión por debajo de su punto de burbujeo, esencialmente todo el volumen del tanque de almacenamiento está disponible para compensar las diferencias en las velocidades de mezclamiento y producción. Sin embargo, cuando el efluente de reactor individual se almacena en el

tanque de almacenamiento en su estado supercrítico o en su estado líquido pero a presiones por encima de su punto de burbujeo, el líquido denso o fluido supercrítico llena todo el tanque. En tales modos de operación, la capacidad de almacenamiento, es decir, la capacidad para desviarse del caudal de reactor actual, es más limitada y está asociada con los cambios de presión/densidad permitidos en el tanque de almacenamiento y con el tamaño del tanque de almacenamiento. En el último caso, las corrientes del procedimiento se pueden conducir mediante una caída de presión gradual aguas abajo del reactor para evitar el coste de instalar y hacer operar bombas de refuerzo. Sin embargo, las bombas de refuerzo se pueden instalar y operar alternativamente en el procedimiento para incrementar el intervalo de presiones y de este modo la capacidad de almacenamiento del sistema. Cuando no se utilizan bombas de refuerzo, la presión del tanque de almacenamiento debería ser menor que la del reactor, pero mayor que la de las líneas aguas abajo del punto de mezclado.

Aparentemente aunque factible, el control de este tipo de sistema de almacenamiento es difícil y no es muy eficiente. De este modo, en otra realización, cuando el efluente de reactor individual se almacena en el tanque de almacenamiento en su estado supercrítico o en su estado líquido pero a presiones por encima de su punto de burbujeo, las condiciones en los tanques de almacenamiento se deben ajustar para lograr la separación de fase fluida-fluida (operación de tanque separador-de almacenamiento). El almacenamiento en este modo se puede lograr permitiendo que el nivel de fluido de la fase rica en polímero más densa se mueva arriba y abajo entre los niveles mínimo y máximo permitidos para el nivel deseado de separación mientras se extrae la fase superior rica en monómero del separador-almacenamiento vía una válvula de control de presión. Un experto en la técnica puede ver que este modo de operación es análogo a la operación de un tanque de almacenamiento lleno con una fase líquida que contiene el producto polimérico y una fase de vapor que contiene los componentes más volátiles, tales como monómero o monómeros y disolvente o disolventes inertes. En el régimen supercrítico, la fase superior es un fluido supercrítico magro en polímero, mientras que la fase inferior es un fluido supercrítico rico en polímero, pudiéndose extraer este último para el mezclado a una velocidad controlada requerida para obtener una relación de mezcla constante, independiente de las fluctuaciones a corto plazo en las relaciones de producción de los componentes de mezcla individuales. Se puede derivar una analogía similar para operaciones llenas de líquido. El contenido polimérico, y de este modo la viscosidad de la fase rica en polímero, se puede controlar ajustando apropiadamente la temperatura a presión constante, o ajustando la presión a temperatura constante en el tanque o tanques separadores-de almacenamiento. En esta realización, el efluente o efluentes ricos en polímero del tanque o tanques separadores-de almacenamiento se combinan con el efluente directo sin separar de uno de los trenes de reactores aguas arriba de la vasija separadora-mezcladora que recupera el monómero del efluente de reactor directo como sobrenadante y la mezcla de polímeros en línea como la fase inferior. En esta realización particular, uno de los separadores sirve como un separador-mezclador, mientras que el resto de los separadores sirve como separadores-almacenamientos.

En otra realización de los procedimientos descritos aquí, se pueden añadir aditivos poliméricos a la mezcla de polímeros en relaciones de hasta 40% en peso, o hasta 30% en peso, o hasta 20% en peso, o hasta 10% en peso, o hasta 5% en peso, para mejorar adicionalmente la calidad del producto y las propiedades del producto. Los aditivos poliméricos ejemplares pero no limitantes incluyen polímeros de especialidad, incluyendo polímeros polares, ceras, polialfaolefinas, antioxidantes, plastificantes, aclaradores, agentes de deslizamiento, retardantes de la llama, estabilizantes del calor y de la radiación UV, agentes antibloqueo, cargas, fibras reforzantes, agentes antiestáticos, agentes lubricantes, agentes colorantes, agentes espumantes, agentes de pegajosidad, arcillas modificadas orgánicamente tales como las disponibles de Southern Clay, y lotes madre que contienen los componentes anteriores. Por tanto, se puede añadir a los procedimientos descritos aquí uno o más tanques de almacenamiento de aditivos poliméricos que contienen componentes poliméricos y aditivos poliméricos líquidos, fundidos, o disueltos. Si en estos tanques de almacenamiento de aditivos poliméricos se usa un disolvente o disolventes, puede ser ventajoso el mismo que el usado en los reactores de polimerización previamente descritos, a fin de evitar un incremento en los costes de separación en la sección de recuperación y reciclado de disolvente del procedimiento. Por ejemplo, cuando el procedimiento de síntesis polimérica se lleva a cabo en propileno supercrítico, los aditivos poliméricos producidos fuera de línea también se pueden disolver ventajosamente en propileno supercrítico. Sin embargo, se puede usar otro disolvente o disolventes o la introducción libre de disolventes con los aditivos poliméricos. La introducción libre de disolvente de los componentes de aditivos poliméricos se puede usar cuando el componente del aditivo se lleva a su estado fundido, o cuando el componente del aditivo es un líquido a temperaturas ambientes.

Los procedimientos de polimerización supercrítica homogénea y de polimerización en disolución son particularmente adecuados para proporcionar el polímero producto en un estado fluido disuelto. En una realización particular, el procedimiento de polimerización supercrítico se lleva a cabo en ausencia sustancial de un disolvente/diluyente inerte (polimerización supercrítica homogénea en masa), y proporciona el producto en un estado supercrítico disuelto para el procedimiento de separación-mezclado en línea aguas abajo. Más particularmente, la polimerización supercrítica de propileno se lleva a cabo en ausencia sustancial de un disolvente/diluyente inerte (polimerización de propileno supercrítica homogénea en masa), y proporciona el producto en un estado supercrítico disuelto para el procedimiento de separación-mezclado en línea aguas abajo.

La cantidad total de disolventes inertes es generalmente no más de 80% en peso en las alimentaciones de reactor del procedimiento de la invención. En algunas realizaciones, cuando la alimentación comprende esencialmente el monómero o mezcla de monómeros, como por ejemplo polimerizaciones en suspensión en masa, o supercríticas en

masa, o en disolución en masa, se desea la minimización del uso de disolventes inertes para reducir el coste del reciclado de monómeros. En estos casos, la concentración típica de disolventes inertes en la alimentación del reactor está a menudo por debajo de 40% en peso, o por debajo de 30% en peso, o por debajo de 20% en peso, o por debajo de 10% en peso, o por debajo de 5% en peso, o incluso por debajo de 1 en peso. En una forma descrita aquí, el sistema de polimerización comprende menos de 20% en peso de hidrocarburos aromáticos, y ventajosamente menos de 20% en peso de tolueno. En otra forma descrita aquí, el sistema de polimerización comprende menos de 40%, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso de hidrocarburos alifáticos saturados, y ventajosamente menos de 40% en peso, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso de decanos, o nonanos, u octanos, o heptanos, o hexanos, o pentanos, o butanos, o propano, o sus mezclas.

Configuración del procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida:

El procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida descrito aquí puede tener diferentes configuraciones del procedimiento detalladas. Por ejemplo, se puede variar el número de trenes de reactores en paralelo y sus configuraciones en el banco de reactores en paralelo. Típicamente, cada tren de reactores sirve para producir un único componente de mezcla en línea. Un tren dado del banco de reactores en paralelo se puede configurar como un único reactor o dos o más reactores en serie. Sin embargo, desde el punto de vista del diseño práctico de una planta comercial, debería haber un número mínimo de reactores para un tren dado del banco de reactores en paralelo a fin de obtener un componente de una mezcla de polímeros dado. Generalmente, se utilizan no más de diez reactores en serie, y más particularmente generalmente se utilizan no más de tres reactores en serie en un tren de reactores dado. El número de trenes en paralelo en el banco de reactores en paralelo puede ser dos, tres, cuatro o cinco, o más. El número de reactores en el banco de reactores en paralelo puede ser cualquier número, aunque por razones económicas el número de reactores se debería mantener tan bajo como lo permita la lista de grado de producto deseado y la capacidad de la planta. El número óptimo de trenes de reactores en paralelo (también denominados como brazos del banco de reactores) se puede determinar mediante métodos de optimización de ingeniería química estándar bien conocidos en la técnica. Muy típicamente, la planta de polimerización-mezclamiento tendrá dos o tres trenes o brazos de reactores de polimerización en paralelo en el banco de reactores que producen mezclas de producto con el número correspondiente de componentes de mezcla de polímeros en línea. Sin embargo, se pueden emplear más de tres reactores/brazos en paralelo si la producción de las mezclas de producto diana así lo requiere. Además de los componentes de la mezcla de polímeros en línea, las mezclas de polímeros finales contienen a menudo aditivos y modificadores que no son producidos dentro del mismo procedimiento de polimerización. Por lo tanto, se debería entender que el número de componentes en la mezcla de productos final es típicamente mayor que el número de trenes de reactores o el número de componentes de la mezcla de polímeros en línea.

El procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida descrito aquí también puede incorporar opcionalmente otros polímeros, y aditivos poliméricos que se produjeron fuera del banco de reactores de los procedimientos descritos aquí. El otro polímero y componentes de aditivos poliméricos opcionales se pueden transferir en primer lugar a un estado en disolución o fluido fundido, antes de mezclarlos con los componentes de la mezcla de polímeros producidos en línea. Estos otros polímeros y componentes de aditivos poliméricos se pueden almacenar en tanques de almacenamiento de aditivos poliméricos que contienen componentes poliméricos y aditivos poliméricos líquidos, fundidos, o disueltos, antes de ser transferidos y medidos a la vasija de separación-mezclamiento o a un punto de mezclamiento aguas arriba o aguas abajo de la vasija de separación-mezclamiento. El polímero y los componentes de aditivos poliméricos se pueden medir de forma exacta a la vasija de mezclamiento o a otro punto de mezclamiento mediante una o más bombas, o, si la presión aguas abajo es menor, a través del uso de una o más válvulas de descenso de la presión. Los aditivos y modificadores opcionales se pueden mezclar en la corriente de producto de o directamente en la vasija separadora-mezcladora, o aguas abajo de la vasija-mezcladora de los procedimientos descritos aquí. A fin de simplificar el tratamiento monomérico en el tren de reciclado de monómeros y reducir de este modo el coste del reciclado de monómeros, a menudo es ventajoso añadir los aditivos y modificadores aguas abajo de la vasija separadora-mezcladora. En tales realizaciones, los aditivos modificadores se pueden mezclar con la mezcla de polímeros producida en línea en piezas dedicadas de equipo o en el hardware de la sección de acabado de producto de los procedimientos descritos aquí, por ejemplo en las extrusoras desvolatilizadoras.

Haciendo referencia a la FIG. 6, en una realización ejemplar del procedimiento de mezclamiento en línea de fase fluida descrito aquí, los efluentes de todos los trenes de reactores en paralelo en el banco de reactores se llevan a una única vasija separadora-mezcladora (también denominada como un separador de alta presión). El separador-mezclador separa algunos o la mayoría de los componentes de bajo peso molecular, tales como monómero o monómeros, disolvente o disolventes inertes opcionales, y ligeros de producto (fase rica en monómero) de la fase rica en polímero, pero también mezcla los componentes de la mezcla polimérica obtenidos en diferentes trenes de reactores del procedimiento de la invención formando un efluente de mezcla rico en polímero. Este modo también se denomina como operación en vasija de separación única. El número de trenes de reactores en el banco en paralelo puede ser 2, 3, 4 y hasta n. Los efluentes de los diferentes trenes de reactores, y de este modo los componentes poliméricos individuales, se combinan aguas arriba de la vasija de separación después de las válvulas de descenso de presión individuales, que funcionan para llevar los efluentes del tren de reactores a la presión normal de la vasija separadora-mezcladora. El agente o agentes que envenena el catalizador se puede introducir opcionalmente antes o en la vasija separadora-mezcladora, para minimizar la polimerización adicional fuera de los reactores de

polimerización. Opcionalmente, también se puede utilizar una o más mezcladoras estáticas situadas antes de la vasija separadora-mezcladora, pero aguas abajo del punto de mezclado, para potenciar el mezclado entre los efluentes del tren de reactores. Opcionalmente, algunos o todos los efluentes del tren de reactores se pueden calentar antes del descenso de la presión (no mostrado en la FIG. 6), a fin de mantener la temperatura en las líneas aguas abajo y en la vasija de separación-mezclamiento al valor deseado, es decir, por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida de la fase rica en polímero del separador-mezclador, pero por debajo del punto de turbidez de los efluentes combinados que entran en la vasija separadora-mezcladora, para permitir la formación de una fase fluida más densa rica en polímero y una fase fluida más ligera rica en monómero.

Después de que las corrientes de efluente del tren de reactores combinadas entran en la vasija separadora-mezcladora, el reciclado monomérico (fase rica en monómero) sale desde la parte superior de la vasija separadora-mezcladora, y una mezcla rica en polímero sale de la parte inferior de la vasija. La mezcla rica en polímero se puede transportar entonces a una etapa de acabado aguas abajo para la extracción adicional de monómero, el secado y/o peletización. Como se describe previamente, también se pueden introducir modificadores y aditivos antes o en la vasija separadora-mezcladora, o aguas abajo de ella. Una introducción aguas abajo de estos modificadores y aditivos simplifica típicamente el reciclado monomérico, y de este modo es ventajoso. En esta realización, la vasija separadora-mezcladora única sirve como separador y mezclador. Una ventaja de esta realización ejemplar es la utilización de una única vasija separadora-mezcladora, que proporciona simplicidad del procedimiento debido a que funciona tanto para fines de separación como de mezclado. Una desventaja de esta realización ejemplar es que, debido a que se combinan todas las corrientes de efluente del tren de reactores, puede ser necesario que la corriente monomérica recuperada de la vasija separadora-mezcladora sea separada antes del reciclado a los trenes de reactores individuales en el banco en paralelo de reactores. En resumen, esta realización puede ser más simple y de este modo de menor coste en la sección separadora, pero puede ser más costosa en la sección del bucle de separación y reciclado monomérico del procedimiento.

La FIG. 7 representa una realización ejemplar alternativa del procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí, en la que cada tren de reactores tiene una vasija separadora dedicada, con la excepción de un tren de efluente de reactores en el que todas las fases ricas en polímero procedentes de los otros reactores se combinan en un separador de alta presión que también sirve como una vasija mezcladora (también denominado como operación de vasija de separación múltiple). En esta realización, para todos menos uno de los trenes de reactores (todos menos el tren n en la FIG. 7), el separador de alta presión de una sola corriente sirve como un separador para separar una fase rica en polímero de una fase rica en monómero en la corriente de efluente de reactor. A fin de mantener más alto el contenido de componentes de bajo peso molecular, y de este modo mantener más baja la viscosidad de la fase enriquecida en polímero, los separadores de alta presión de una sola corriente dedicados a los trenes de reactores individuales operan a menudo a una presión en cierto modo mayor que el separador de alta presión aguas abajo que sirve tanto como separador como mezclador (separador-mezclador). Por lo tanto, hay un descenso de presión opcional entre estos separadores y el separador-mezclador. Para el un separador de alta presión (separador-mezclador) en el que se combinan las otras fases ricas en polímero y se introduce el efluente de trenes de reactores desde uno de los trenes de reactores (tren de reactores n en FIG. 7), el separador sirve tanto como función mezcladora de polímero como separadora de la alimentación de producto. El agente que envenena el catalizador se puede introducir opcionalmente antes de o en cada vasija separadora, incluyendo el separador-mezclador, para minimizar la polimerización adicional fuera de los reactores de polimerización. Opcionalmente, se puede utilizar una o más mezcladoras estáticas situadas antes de la vasija separadora-mezcladora, pero aguas abajo del punto de mezclado, para potenciar el mezclado entre las fases ricas en polímero de los trenes de reactores y el efluente de los trenes de reactores del tren de reactores asociado con el separador-mezclador. Opcionalmente, algunos o todos los efluentes de trenes de reactores se pueden calentar antes del primer descenso de la presión (no mostrado en la FIG. 7) a fin de mantener la temperatura en las líneas aguas abajo y en los separadores, incluyendo la vasija de separación-mezclamiento, en el valor deseado, es decir, por encima de las temperaturas de transición de fase sólida-fluida de las fases ricas en polímero, pero por debajo del punto de turbidez de las corrientes que entran en los separadores, incluyendo el separador-mezclador, para permitir la formación de fases fluidas más densas enriquecidas en polímero o ricas en polímero y fases fluidas más ligeras ricas en monómero. El procedimiento de esta realización puede ser ventajoso en la producción de mezclas de polímeros que incluyen diferentes homopolímeros y homopolímero u homopolímeros y copolímero o copolímeros como componentes de la mezcla. En esta realización, el tren o trenes de homopolimerización tienen su propio separador o separadores, y el tren de copolimerización (o uno de los trenes de copolimerización en el caso de que se use más de un tren de copolimerización) sirve como mezclador. El monómero o monómeros recuperados en el separador o separadores dedicados a tren o trenes de reactores individuales se pueden reciclar al tren o trenes de reactores correspondientes sin la separación compleja de los otros monómeros como estaba asociada con la operación de vasija de separación-mezclamiento única descrita previamente. Por lo tanto, una ventaja de esta realización es que se simplifica el reciclado monomérico, y de este modo da un menor coste en el bucle de reciclado monomérico. Aunque la operación de vasija de separación múltiple incrementa el coste en la sección separadora, añade flexibilidad en los bucles de reciclado monomérico. En resumen, esta realización puede ser más complicada y de mayor coste en la sección separadora, pero puede ser más simple en los bucles de reciclado monomérico.

Puesto que ambas realizaciones de la FIG. 6 y 7 sirven para la misma función de mezclado y separación poliméricas de la fase rica en polímero de la rica en monómero, la elección entre ellas se realiza por la economía de

una planta dada que produce una lista dada de producto, y se puede determinar mediante técnicas de optimización de ingeniería estándar conocidas en la técnica.

La FIG. 8 presenta otra realización ejemplar alternativa del procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí, en la que se proporciona un tanpón de almacenamiento dedicado en el que no se produce separación de fases para cada tren de reactores, y en la que los efluentes del tren de reactores se combinan en una única vasija separadora-mezcladora (también denominado como operación de vasija de separación única con tanques de almacenamiento). Cada uno de los n trenes de reactores de polimerización en paralelo en el banco de reactores se proporciona con su propio tanque de almacenamiento para permitir el ajuste fino de la relación de mezclado de los componentes de la mezcla. Las válvulas de descenso de presión se pueden colocar en el lado de entrada y salida de cada tanque de almacenamiento para controlar el flujo de componentes de la mezcla de polímeros en línea. Opcionalmente, los efluentes de reactor se pueden calentar para mantener la temperatura deseada en el separador-mezclador aguas abajo como se describe anteriormente. El agente que envenena el catalizador se puede introducir opcionalmente antes de o en cada tanque de almacenamiento para minimizar la polimerización adicional fuera de los reactores de polimerización. Opcionalmente, se puede utilizar una o más mezcladoras estáticas situadas después del punto de mezclado pero antes de la vasija de separación para mezclado para potenciar el mezclado entre los efluentes de reactor que se alimentan desde los tanques de almacenamiento. En comparación con la operación de vasija de separación única de la FIG. 6, esta realización ejemplar alternativa permite un control más preciso de la relación de mezcla y calidad, pero sin el beneficio de una recuperación monomérica dedicada proporcionada por la configuración representada en la FIG. 7. Como se explica previamente, esta realización puede mejorar el control de la relación de mezcla de producto, y por tanto la calidad del producto, pero su capacidad de almacenamiento puede ser limitada.

Un diseño alternativo que emplea la capacidad de almacenamiento se representa en la FIG. 9. La FIG. 9, una variación de la operación de vasija de separación múltiple representada en la FIG. 7, y una versión ventajosa de la operación solamente de almacenamiento mostrada en la FIG. 8, presenta todavía otra realización ejemplar alternativa del procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí. En esta realización ejemplar, los separadores de alta presión de una sola corriente dedicados a los trenes de reactores individuales también sirven como tanques de almacenamiento. Haciendo referencia a la FIG. 9, para todos los trenes de reactores menos n, el efluente de los trenes de reactores se alimenta a un separador-almacenador de fin dual tanto para la separación de la fase rica en polímero de la fase rica en monómero sobrenadante como para el almacenamiento de la fase rica en polímero antes del transporte a un separador de mezclado aguas abajo. Estos separadores de una sola corriente dedicados para trenes de reactores individuales proporcionan el almacenamiento al permitir que el nivel de la fase rica en polímero más densa se mueva entre un límite superior y uno inferior. Esta capacidad de almacenamiento permite la corrección en las fluctuaciones potenciales en las velocidades de producción de los componentes de la mezcla en línea individuales, y de este modo proporciona un medio para un control más preciso de la relación de mezcla de polímeros. Para el tren de reactores n, el separador de alta presión (separador-mezclador) funciona para separar la fase rica en polímero de la fase rica en monómero para el efluente de reactor del reactor n, y también para mezclar las fases ricas en polímero procedentes de todos los reactores (1, 2, a n en la FIG. 9). Desde un punto de vista del control de la mezcla, no hay almacenamiento para el componente en línea n, y de este modo todos los otros flujos de los componentes de la mezcla a la vasija separadora-mezcladora, y finalmente sus velocidades de producción, son controlados por la velocidad de producción en el tren de reactores n a fin de mantener las relaciones de mezcla deseadas. El agente de envenenamiento del catalizador se puede introducir opcionalmente antes de o en cada vasija separadora para minimizar la polimerización adicional en el separador. Opcionalmente, se puede utilizar una o más mezcladoras estáticas situadas antes de la vasija de separación para el mezclado para potenciar el mezclado entre las fases ricas en polímero de los reactores y el efluente de reactor del reactor asociado con el separador de mezclado. Para el manejo de calor y presión, se pueden aplicar las mismas consideraciones, configuraciones y controles como se describe para las realizaciones previas. Como en todas las configuraciones del procedimiento, se pueden introducir modificadores y aditivos opcionales antes o en la vasija separadora-mezcladora, o aguas abajo de ella.

La FIG. 10 presenta aún otra realización ejemplar del procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí, en el que uno de los trenes de polimerización en paralelo (tren 1 de la FIG. 10) produce el componente de mezclado de polímeros en forma de peletes sólidos, es decir, opera en el régimen de polimerización en suspensión. De este modo, a fin de llevar el polímero a un estado disuelto antes del mezclado en línea, el efluente de reactor se lleva a una vasija agitada calentada. A fin de mantener todo el efluente de reactor en una fase fluida densa, la presión del efluente de reactor se incrementa mediante una bomba de suspensión. La polimerización en suspensión opera típicamente a temperaturas menores que las polimerizaciones supercrítica y en disolución, y de este modo pueden producir productos con mayor peso molecular y temperaturas pico de fusión, lo que puede proporcionar ventajas en ciertas aplicaciones de mezclas de polímeros. Sin embargo, la disolución de peletes poliméricos añade coste y tiende al ensuciamiento y otros problemas operacionales. Otros aspectos del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí, tales como el envenenamiento del catalizador, el mezclado de aditivos, el manejo del calor y de la presión, como se describen en las realizaciones descritas previamente, se aplican aquí igualmente.

La FIG. 11 presenta aún todavía otra realización ejemplar del procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí, en la que se puede añadir uno o más tanques de almacenamiento de polímero opcional y/o de aditivo

polimérico al procedimiento para el almacenamiento y medición de otros polímeros fluidos y aditivos poliméricos a la vasija de mezclamiento. Se puede usar bomba o bombas opcionales para transportar el polímero o polímeros o aditivo o aditivos poliméricos a la vasija separadora para el mezclamiento. Obsérvese que la FIG. 11 presenta la realización particular en la que se añade uno o más tanques de almacenamiento de polímero opcional y/o de aditivo polimérico a la operación de vasija de separación-meclamiento única con configuración de tanques de almacenamiento de la FIG. 8. Sin embargo, el uno o más tanques de almacenamiento de polímero opcional y/o uno o más tanques de almacenamiento de aditivo polimérico se pueden añadir a los procedimientos representados en la FIG. 6, FIG. 7 y FIG. 9 sin desviarse del espíritu del procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida descrito aquí. De forma similar, los polímeros, modificadores y aditivos producidos fuera de línea opcionales se pueden introducir en cualquier parte de la sección de acabado polimérico o en una sección dedicada antes de la sección de acabado de producto del procedimiento descrito aquí. Otros aspectos del procedimiento de mezclamiento en línea descrito aquí, tales como el envenenamiento del catalizador, el mezclamiento de aditivos, el manejo del calor y de la presión, como se describen en las realizaciones descritas previamente, se aplican igualmente aquí.

Como se apreciará por un experto en la técnica de ingeniería química, los detalles esquemáticos del procedimiento del diseño del procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida en términos de configuración de reactor, configuración de separador, válvulas o manejo de calor, se pueden ajustar diferentemente sin desviarse del espíritu del procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida descrito aquí. La elección entre diferentes realizaciones de los procedimientos descritos aquí se hará por los requisitos de comportamiento de producto y economía del procedimiento, que se pueden determinar fácilmente mediante técnicas de ingeniería estándar. Sin embargo, los procedimientos de mezclamiento en línea descritos aquí son ventajosos con respecto a la técnica anterior en virtud del coste de mezclamiento reducido debido a los ahorros en inversión y costes de operación, y permiten el mezclamiento a nivel molecular bien controlado y costosamente eficaz para producir un comportamiento de la mezcla de polímeros mejorado.

Los procedimientos descritos aquí proporcionan una ruta de reciclado eficaz para la polimerización de olefinas supercrítica homogénea, un ejemplo de la cual es la polimerización de propileno supercrítica homogénea (SCPP) en masa. Como se explicará con más detalle más abajo, la separación eficiente de monómero y polímero se logra utilizando ventajosamente las relaciones de temperatura y presión del punto de turbidez para las mezclas relevantes (polímero/monómero olefínico) o (mezcla de copolímero/monómero olefínico); por ejemplo (polipropileno/monómero de propileno), mezclas de (copolímero de etileno-propileno/monómero de etileno-propileno).

Para ilustración, en las FIGS. 13-22 se muestran curvas de punto de turbidez para tres muestras diferentes de polipropileno que tienen diferentes pesos moleculares y cristalinidades disueltas en propileno (a 18% en peso). (Achieve 1635 PP es un polipropileno isotáctico catalizado por metaloceno comercialmente disponible que tiene una velocidad de flujo de fundido, MFR, (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>-ASTM 1238, 230°C, 2,16 kg) de 32 dg/min. disponible de ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas. SCORENE PP 4062 es un polipropileno isotáctico comercialmente disponible que tiene un MFR de 3,7 dg/min., disponible de ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas. PP 45379 es un polipropileno isotáctico que tiene una MFR de 300 dg/min. producido usando un metaloceno soportado en un procedimiento de polimerización en suspensión.

Formulaciones de mezcla de polímeros y productos:

Se pueden obtener muchos tipos diferentes de mezclas de polímeros mediante el procedimiento de mezclamiento en línea en fase fundida descrito aquí. Una fracción principal de una mezcla se define como 50% o más en peso de la mezcla. Una fracción minoritaria de una mezcla se define como menos de 50% en peso de la mezcla.

Las mezclas de polímeros producidas por el procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida descrito aquí se pueden usar para proporcionar bi- o multimodalidad a las distribuciones de las características moleculares de resinas englobadas aquí. Los ejemplos no limitantes de tales materiales son mezclas con componentes poliméricos similares, pero que tienen diferentes pesos moleculares, diferentes niveles de incorporación de comonómeros, diferentes niveles de defectos moleculares como estereo- y regiodefectos. El resultado de tal bimodalidad es producir un conjunto mejorado de propiedades en la mezcla en comparación con cualquiera de los componentes poliméricos solo. La facilidad del procesamiento y la resistencia del fundido se pueden mejorar mediante tal mezclamiento, así como también el balance entre rigidez-tenacidad, resistencia al calor, tolerancia a la exposición a una radiación de alta energía, y otras propiedades de las resinas.

Las fracciones en peso de los componentes poliméricos individuales en las mezclas obtenidas mediante el procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida descrito aquí pueden ser similares o diferentes. Las mezclas poliméricas descritas aquí también pueden derivar mejoras similares a partir de combinaciones de diferentes materiales en proporciones similares o diferentes. Un ejemplo no limitante de tal mezcla de polímeros útil obtenida mediante el procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida descrito aquí incluye una fracción principal de un polímero de peso molecular moderado muy cristalino y una fracción minoritaria de un polímero elastomérico de peso molecular muy elevado, con poca o ninguna cristalinidad inherente. Otro ejemplo no limitante de una mezcla de polímeros útil obtenida mediante el procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida descrito aquí incluye una fracción principal de un polímero de bajo punto de fusión, tenaz, blando, con una fracción minoritaria de un polímero de punto de fusión elevado, muy cristalino. Todavía otro ejemplo no limitante de una mezcla de polímeros útil

obtenida mediante el procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí incluye una fracción principal de un polímero muy cristalino con una fracción minoritaria de un polímero no cristalino, en la que el polímero poco o nada cristalino es no elastomérico.

5 Las mezclas de polímeros obtenidas mediante el procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí proporcionan propiedades mejoradas, y por tanto uso en un amplio conjunto de aplicaciones. Una de tales aplicaciones ejemplares pero no limitantes es en aplicaciones médicas que requieren resistencia mejorada a dosis esterilizantes de radiación de alta energía. Una mezcla de polímeros útil para esta aplicación particular puede incluir de 75 a 99% en peso de homopolímero de propileno de peso molecular elevado, con 1 a 25% en peso de un plastómero de etileno. Como alternativa, el plastómero de etileno se puede sustituir por un copolímero de propileno-etileno que contiene de 8-16% en peso de etileno. El componente plastomérico o de copolímero de propileno elevado de la mezcla proporciona una ductilidad inicial superior así como retención de la ductilidad y tolerancia a la radiación esterilizante a la mezcla, mientras que el componente homopolimérico proporciona excelente resistencia, rigidez y resistencia a la deformación a temperatura elevada a la mezcla. Las mezclas de polímeros de homopolímero de propileno y plastómero de etileno o copolímero de propileno-etileno son generalmente más transparentes o casi tan transparentes como el componente de homopolímero de propileno sin mezclar.

10 Otra aplicación ejemplar pero no limitante donde las mezclas de polímeros obtenidas mediante el procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí encuentran aplicación es en diversos procedimientos de conversión. En particular, combinando polímeros de propileno de pesos moleculares altos y bajos en una proporción similar o diferente, la distribución de pesos moleculares de la mezcla puede ser significativamente más amplia que la de los componentes individuales. La relación para el mezclado de los polímeros de propileno de pesos moleculares alto y bajo depende de la velocidad de flujo del fundido final deseada y la distribución de pesos moleculares. Tales polímeros con distribución más amplia de pesos moleculares son más fáciles de moldear por soplado de extrusión, soplar en película, termoconformar, orientarlos en película, y moldearlos por soplado por estiramiento, que los polímeros con distribución de pesos moleculares más estrecha. Opcionalmente, uno de los componentes poliméricos puede tener ramificación de cadena larga introducida mediante adición de una pequeña cantidad de alfa,omega-dieno.

15 Todavía otra aplicación ejemplar pero no limitante en la que las mezclas de polímeros obtenidas mediante el procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí encuentran aplicación es en dispositivos y materiales de envasado que requieren buena resistencia a impactos, y particularmente en entornos a baja temperatura. Las mezclas de polímeros útiles para esta aplicación particular pueden incluir de 60 a 99% en peso de un homopolímero de propileno rígido y/o un copolímero de propileno con bajo contenido de comonómero, relativamente rígido, y 1-40% en peso de un copolímero de plastómero de etileno y propileno que contiene 5-20% en peso de comonómero, o elastómero de propileno-comonómero (como caucho de etileno-propileno). En aplicaciones que requieren claridad, se puede proporcionar para ello la incorporación en la mezcla de polímeros de una fracción minoritaria de un copolímero de plastómero de etileno o propileno muy compatible que se sabe que tiene un efecto pernicioso mínimo o incluso un efecto positivo sobre la claridad de mezclas con polipropileno. Tales plastómeros comprenden aquellos con un índice de refracción y viscosidad similares al polipropileno con el que se van a mezclar. Los copolímeros de propileno compatibles se ejemplifican mediante copolímeros de propileno-etileno que contienen menos de 16% en peso, menos de 11% en peso, o menos de 6% en peso de unidades etilénicas.

20 Todavía aún otra aplicación ejemplar pero no limitante en la que las mezclas de polímeros obtenidas mediante el procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí encuentran aplicación son aquellas en las que los materiales requieren una combinación de rigidez y resistencia a impactos, y/o una combinación de resistencia térmica y resistencia a impactos. Una mezcla de polímeros útil para estas aplicaciones es similar en composición a las mezclas especificadas para dispositivos y envases resistentes a impactos. Más particularmente, las mezclas de polímeros útiles para esta aplicación particular pueden incluir de 60 a 99% en peso de un homopolímero de propileno rígido y/o un copolímero de propileno con bajo contenido de comonómero, relativamente rígido, y 1-40% en peso de un copolímero de plastómero de etileno y propileno que contiene 50-20% en peso de comonómero, o elastómero de comonómero-propileno (como caucho de etileno-propileno). La rigidez y resistencia térmica se pueden aumentar incrementando la porción de homopolímero o de copolímero rígido de la mezcla de polímeros. Correspondientemente, la resistencia a impactos se puede mejorar incrementando la porción de copolímero de plastómero y propileno o de caucho de etileno-propileno de la mezcla. El balance deseado de los atributos del producto se puede lograr equilibrando cuidadosamente los dos componentes.

25 Todavía aún otra aplicación ejemplar pero no limitante en la que las mezclas de polímeros obtenidas mediante el procedimiento de mezclado en línea en fase fundida descrito aquí encuentran aplicación son aquellas en las que se debe esterilizar un dispositivo y/o envase mediante temperatura elevada y también debe ser blando y capaz de soportar un abuso de impactos incluso a bajas temperaturas. Las mezclas de polímeros útiles para esta aplicación particular pueden incluir de 75-99% en peso de uno o más componentes de homopolímero y/o copolímero rígidos y 1-25% en peso de uno o más plastómeros, copolímeros de propileno poco o nada cristalinos, y cauchos de etileno-propileno. Cuando se desea un incremento de la blandura de los envases y dispositivos, se puede usar una mayor fracción de uno de los componentes blandos en la mezcla y una menor fracción de los uno o más componentes rígidos en la mezcla. Las mezclas de polímeros útiles para esta aplicación particular también pueden incluir una fracción principal de los componentes blandos y una fracción minoritaria de los componentes rígidos. Por tanto, el

intervalo de mezclas de polímeros puede incluir 5-90% en peso del componente de polímero rígido y 10-95% en peso del componente de polímero blando.

5 Todavía aún otra aplicación ejemplar pero no limitante en la que las mezclas de homopolímeros obtenidas mediante el procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí encuentran aplicación son películas en las que es necesario fundir y formar un cierre hermético a temperatura elevada relativamente baja aunque todavía se mantiene la integridad a temperatura mucho mayor. El intervalo de composiciones de mezcla previamente especificado para dispositivos y/o envases blandos resistentes a temperaturas elevadas se aplicaría para este tipo particular de aplicación de película. Para esta aplicación también se aplicarían relaciones similares entre propiedades en competición y los usos relativos de los componentes relativos. Más particularmente, una mayor fracción del componente polimérico rígido puede incrementar la integridad del cierre a mayores temperaturas, mientras que una mayor fracción del componente polimérico blando puede mejorar la formación del cierre a menores temperaturas y la resistencia del cierre a temperaturas normales.

15 También se pueden utilizar otros materiales poliméricos como el componente blando para las aplicaciones descritas previamente. Por ejemplo, los homopolímeros propilénicos y copolímeros bajos en comonomeros que contienen cantidades relativamente grandes de efectos de cadenas, tales como estereo- y/o regiodefectos, se pueden usar en las mezclas mencionadas anteriormente, en lugar de o junto con los plastómeros, o polímeros de etileno-propileno y otros modificadores. Sin embargo, una distinción entre los homopolímeros de propileno con una cantidad elevada de efectos y copolímeros con bajo comonomero y los plastómeros descritos anteriormente, copolímeros de etileno-propileno y otros modificadores, es que los homo- y copolímeros propilénicos con muchos defectos proporcionan una mejora relativamente menor de la ductilidad a baja temperatura en las mezclas, debido a que sus temperaturas de transición vítrea no están reducidas por debajo de la norma para polímeros propilénicos en ausencia de cantidades significativas de comonomero etilénico incorporado en sus cadenas.

20 Como se apreciará por un experto en la técnica de la ingeniería de polímeros, se pueden hacer variaciones a las mezclas de polímeros mencionadas anteriormente y sus aplicaciones ventajosas sin desviarse del espíritu de las mezclas de polímeros proporcionadas mediante el procedimiento de mezclado en línea en fase fluida descrito aquí.

Resumen del sistema catalítico:

30 El procedimiento en línea para mezclar polímeros descrito aquí puede utilizar cualquier número de sistemas catalíticos (también denominados como catalizadores) en cualquiera de los reactores de la sección de reactores de polimerización del procedimiento. El procedimiento en línea para mezclar polímeros descrito aquí también puede utilizar el mismo catalizador o mezclas catalíticas, o diferentes, en los reactores individuales diferentes del banco de reactores de la presente invención. Se debería entender que por usar sistemas catalíticos diferentes se quiere decir que cualquier parte del sistema catalítico puede variar y se permite cualquier combinación. Por ejemplo, el procedimiento de la invención puede usar en algunos trenes sistemas catalíticos no soportados, mientras que se usan en otros trenes sistemas catalíticos soportados. En otras realizaciones, los sistemas catalíticos en algunos trenes de reactores pueden comprender activador de aluminóxano (por ejemplo, MAO), mientras que en algunos otros trenes comprenden activadores de aniones no coordinantes. En otras realizaciones, los sistemas catalíticos en algunos trenes de reactores pueden comprender catalizadores de Ziegler-Natta, mientras que los sistemas catalíticos en otros trenes de reactores del procedimiento de la invención pueden comprender compuestos catalíticos de ligandos heteroarílicos con un centro metálico metalocénicos o no metalocénicos (en los que el metal se escoge del Grupo 4, 5, 6, la serie lantánida, o la serie actínida de la Tabla Periódica de los Elementos) activados mediante activadores de aluminóxano o de anión no coordinante, o cualesquiera combinaciones de los mismos. Aunque el número de diferentes sistemas catalíticos utilizados en los procedimientos de la invención puede ser cualquier número, es ventajoso por razones económicas el uso de no más de cinco catalizadores diferentes, y más particularmente no más de tres catalizadores diferentes en cualquier reactor dado. La utilización de no más de diez catalizadores o la utilización de no más de seis catalizadores en el banco de reactores del procedimiento de polimerización es ventajosa por razones económicas. El uno o más catalizadores utilizados en los reactores se pueden disolver homogéneamente en el medio de reacción fluido, o pueden formar una fase sólida heterogénea en el reactor. En una realización particular, el catalizador o catalizadores se disuelven homogéneamente en el medio de reacción fluido. Cuando el catalizador está presente como una fase sólida en el reactor de polimerización, puede estar soportado o no soportado.

55 El procedimiento descrito aquí puede usar cualquier combinación de sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos presentes simultáneamente en uno o más de los reactores individuales de la sección de reactores de polimerización, es decir, cualquier reactor de la sección de polimerización de la presente invención puede contener uno o más sistemas catalíticos homogéneos y uno o más sistemas catalíticos heterogéneos simultáneamente. El procedimiento descrito aquí también puede usar cualquier combinación de sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos utilizados en la sección de reactores de polimerización. Las combinaciones comprenden escenarios en los que algunos o todos los reactores usan un único catalizador, y escenarios en los que algunos o todos los reactores usan más de un catalizador. El uno o más catalizadores utilizados en el procedimiento descrito aquí puede estar soportado sobre partículas, que pueden estar dispersas en el medio de polimerización fluido o pueden estar contenidas en un lecho catalítico estacionario. Cuando las partículas catalíticas soportadas están dispersas en el

medio de reacción fluido, se pueden dejar en el producto polimérico, o se pueden separar del producto antes de su cristalización del efluente de reactor fluido en una etapa de separación que está aguas abajo de la sección del reactor de polimerización. Si se recuperan las partículas catalíticas, se pueden descartar, o se pueden reciclar con o sin regeneración.

5 El catalizador también puede estar soportado sobre soportes estructurados, tales como, por ejemplo, monolitos que comprenden canales lineales o tortuosos, paredes de reactor, y tubería interna. Cuando los catalizadores están soportados, la operación puede tener lugar en partículas dispersas. Cuando el catalizador está soportado en partículas dispersas, las operaciones pueden tener lugar sin recuperación del catalizador, es decir, el catalizador se deja en el producto polimérico. En otra realización, los catalizadores no soportados se pueden disolver en el medio de reacción fluido.

10 Los sistemas catalíticos se pueden introducir en el reactor mediante cualquier número de métodos. Por ejemplo, el catalizador se puede introducir con la alimentación que contiene monómero, o separadamente. También, el catalizador o catalizadores se pueden introducir a través de uno o múltiples puertos al reactor. Si se usan múltiples puertos para introducir el catalizador, esos puertos se pueden colocar esencialmente en la misma posición o en posiciones diferentes a lo largo de la longitud del reactor. Si se usan múltiples puertos para introducir el catalizador, la composición y la cantidad de alimentación catalítica a través de los puertos individuales puede ser la misma o diferente. El ajuste en las cantidades y tipos de catalizador a través de los diferentes puertos permite la modulación de propiedades poliméricas, tales como, por ejemplo, distribución de pesos moleculares, composición, distribución de la composición, y cristalinidad.

15 La FIG. 12 es una gráfica de la frecuencia de recambio como una función de la concentración de catalizador en la polimerización de propileno supercrítica homogénea con dicloruro de ( $\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio activado con MAO (Q-Zr-MAO) a 120-130°C y 10 ó 20 kpsi de presión total. La figura muestra la frecuencia de recambio independiente de la concentración de catalizador, sugiriendo cinética de primer orden para el catalizador en la polimerización de propileno supercrítica homogénea con dicloruro de ( $\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio activado con MAO (Q-Zr-MAO). Dicho de otra forma, la velocidad de conversión monomérica es proporcional a la concentración del componente metalocénico (expresada como concentración de Zr) del sistema catalítico que comprende el compuesto precursor catalítico dicloruro de ( $\mu$ -dimetilsilil)bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio y el activador MAO (éste último empleado en una relación 400:1 Al/Zr).

Compuestos y mezclas de catalizador:

20 El procedimiento en línea para mezclar polímeros descrito aquí puede utilizar cualquier número de sistemas catalíticos (también denominados catalizadores) en cualquiera de los reactores de la sección de reactores de polimerización del procedimiento. El procedimiento en línea para mezclar polímeros descrito aquí también puede utilizar los mismos catalizadores o mezclas de catalizadores, o diferentes, en los diferentes reactores individuales del banco de reactores de la presente invención. Se debería entender que por usar diferentes sistemas catalíticos se quiere decir que cualquier parte del sistema catalítico puede variar, y se permite cualquier combinación. Por ejemplo, el procedimiento de la invención puede usar en algunos trenes sistemas catalíticos no soportados, mientras que en otros trenes usa sistemas catalíticos soportados. En otras realizaciones, los sistemas catalíticos en algunos trenes de reactores pueden comprender activador de aluminóxano (por ejemplo, MAO), mientras que en algunos otros trenes comprenden activadores de aniones no coordinantes. En otras realizaciones, los sistemas catalíticos en algunos trenes de reactores pueden comprender catalizadores de Ziegler-Natta, mientras que los sistemas catalíticos en otros trenes de reactores de la presente invención pueden comprender compuestos catalíticos de ligandos heteroarílicos con un metal central metalocénico o no metalocénico (en los que el metal se escoge del Grupo 4, 5, 6, la serie lantánida, o la serie actínida de la Tabla Periódica de los Elementos), activados con activadores de aluminóxano o de aniones no coordinantes, o cualquier combinación de los mismos. Aunque el número de sistemas catalíticos diferentes utilizados en los procedimientos de la invención puede ser cualquier número, por razones económicas es ventajoso el uso de no más de cinco catalizadores diferentes, y más particularmente no más de tres catalizadores diferentes en cualquier reactor dado. Por razones económicas, es ventajosa la utilización de no más de diez catalizadores, o la utilización de no más de seis catalizadores en el banco de reactores del procedimiento de polimerización. El uno o más catalizadores utilizados en los reactores se pueden disolver homogéneamente en el medio de reacción fluido, o pueden formar una fase sólida heterogénea en el reactor. En una realización particular, el catalizador o catalizadores se disuelven homogéneamente en el medio de reacción fluido. Cuando el catalizador está presente como una fase sólida en el reactor de polimerización, puede estar soportado o no soportado.

25 El procedimiento descrito aquí puede usar cualquier combinación de sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos simultáneamente presentes en uno o más de los reactores individuales de la sección de reactores de polimerización, es decir, cualquier reactor de la sección de polimerización de la presente invención puede contener uno o más sistemas catalíticos homogéneos y uno o más sistemas catalíticos heterogéneos simultáneamente. El procedimiento descrito aquí también puede usar cualquier combinación de sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos utilizados en la sección de reactores de polimerización. Estas combinaciones comprenden escenarios en los que algunos o todos los reactores usan un único catalizador, y escenarios en los que algunos o todos los reactores usan más de un catalizador. El uno o más catalizadores utilizados en el procedimiento descrito aquí puede

estar soportado sobre partículas, que pueden estar dispersas en el medio de polimerización fluido o pueden estar contenidas en un lecho catalítico estacionario. Cuando las partículas catalíticas soportadas están dispersas en el medio de reacción fluido, se pueden dejar en el producto polimérico, o se pueden separar del producto antes de su cristalización del efluente de reactor fluido en una etapa de separación que está aguas abajo de la sección del reactor de polimerización. Si se recuperan las partículas catalíticas, se pueden descartar, o se pueden reciclar con o sin regeneración.

El catalizador también puede estar soportado sobre soportes estructurados, tales como, por ejemplo, monolitos que comprenden canales lineales o tortuosos, paredes de reactor, y tubería interna. Cuando los catalizadores están soportados, la operación puede tener lugar en partículas dispersas. Cuando el catalizador está soportado en partículas dispersas, las operaciones pueden tener lugar sin recuperación del catalizador, es decir, el catalizador se deja en el producto polimérico. En otra realización, los catalizadores no soportados se pueden disolver en el medio de reacción fluido.

Los sistemas catalíticos se pueden introducir en el reactor mediante cualquier número de métodos. Por ejemplo, el catalizador se puede introducir con la alimentación que contiene monómero, o separadamente. También, el catalizador o catalizadores se pueden introducir a través de uno o múltiples puertos al reactor. Si se usan múltiples puertos para introducir el catalizador, esos puertos se pueden colocar esencialmente en la misma posición o en posiciones diferentes a lo largo de la longitud del reactor. Si se usan múltiples puertos para introducir el catalizador, la composición y la cantidad de alimentación catalítica a través de los puertos individuales puede ser la misma o diferente. El ajuste en las cantidades y tipos de catalizador a través de los diferentes puertos permite la modulación de propiedades poliméricas, tales como, por ejemplo, distribución de pesos moleculares, composición, distribución de la composición, y cristalinidad.

Compuestos y mezclas catalíticas:

Los procedimientos descritos aquí pueden usar cualquier catalizador de la polimerización capaz de polimerizar los monómeros descritos aquí si ese catalizador es suficientemente activo en las condiciones de polimerización descritas aquí. De este modo, los metales de transición del Grupo 3-10 pueden formar catalizadores de polimerización adecuados. Un catalizador de la polimerización olefínica adecuado será capaz de coordinarse a, o asociarse de otro modo con, una insaturación alquénica. Los catalizadores de la polimerización olefínica ilustrativos, pero no limitantes, incluyen compuestos catalíticos de Ziegler-Natta, compuestos catalíticos metalocénicos, compuestos catalíticos de metales de transición tardíos, y otros compuestos catalíticos no metalocénicos.

Se debería hacer una distinción entre catalizadores activos, también denominados aquí sistemas catalíticos, y compuestos precursores catalíticos. Los sistemas catalíticos son catalizadores activos que comprenden uno o más compuestos precursores catalíticos, uno o más activadores catalíticos, y opcionalmente uno o más soportes. La actividad catalítica se expresa a menudo basándose en la concentración de los compuestos precursores catalíticos sin que implique que el catalizador activo sea el compuesto precursor solo. Se debería entender que el precursor catalítico es inactivo sin que esté en contacto o sin que se trate con una cantidad apropiada de activador. De forma similar, el activador catalítico es inactivo sin combinarlo con una cantidad apropiada de compuesto precursor. Como será claro a partir de la siguiente descripción, algunos activadores son muy eficientes y se pueden usar estequiométricamente, mientras que algunos otros se usan en exceso, y algunas veces en gran exceso, para lograr una actividad catalítica elevada según se expresa basado en la concentración de los compuestos precursores catalíticos. Puesto que algunos de estos activadores, por ejemplo metilaluminoxano (MAO), incrementan la actividad catalítica según se expresa basándose en la concentración de los compuestos precursores catalíticos, algunas veces se denominan "cocatalizadores" en la bibliografía técnica de polimerización.

Como se describe aquí, los catalizadores de Ziegler-Natta son aquellos denominados como catalizadores de primera, segunda, tercera, cuarta y quinta generación en el Propylene Handbook, E.P. Moore, Jr., Ed., Hanser, Nueva York, 1996. Los catalizadores metalocénicos en la misma referencia se describen como catalizadores de sexta generación. Un compuesto catalítico no metalocénico ejemplar comprende compuestos catalíticos de ligandos heteroarílicos con un metal en el centro no metalocénicos (en los que el metal se escoge del Grupo 4, 5, 6, la serie lantánida, o la serie actínida de la Tabla Periódica de los Elementos).

Justo como en el caso de catalizadores metalocénicos, estos compuestos catalíticos no metalocénicos de ligandos heteroarílicos con metal en el centro se obtienen típicamente de forma reciente mezclando un compuesto precursor catalítico con uno o más activadores. Los compuestos catalíticos no metalocénicos de ligandos heteroarílicos con metal en el centro se describen con detalle en las Publicaciones de Patentes PCT n<sup>os</sup> WO 02/38628, WO 03/040095 (páginas 21 a 51), WO 03/040201 (páginas 31 a 65), WO 03/040233 (páginas 23 a 52), WO 03/040442 (páginas 21 a 54), WO 2006/38628, y la Publicación U.S. US 2008/0153997.

Los compuestos catalíticos metalocénicos y no metalocénicos particularmente útiles son aquellos descritos en los párrafos [0081] a [0111] de la Publicación U.S. US 2004/0127654 y los párrafos [0173] a [0293] de la Publicación U.S. US 2006/0025545.

Los procedimientos descritos aquí pueden emplear mezclas de compuestos catalíticos para personalizar las propiedades que se desean del polímero. Los sistemas catalíticos mixtos preparados a partir de más de un compuesto precursor catalítico se pueden emplear en los procedimientos de mezclado en línea para alterar o seleccionar propiedades físicas o moleculares deseadas. Por ejemplo, los sistemas catalíticos mixtos pueden controlar la distribución de pesos moleculares de polipropileno isotáctico cuando se usan con los procedimientos de la invención o para los polímeros de la invención. En una realización de los procedimientos descritos aquí, la reacción o reacciones de polimerización se pueden llevar a cabo con dos o más compuestos precursores catalíticos al mismo tiempo o en serie. En particular, los compuestos precursores catalíticos diferentes se pueden activar con los mismos o diferentes activadores, y se pueden introducir en el sistema de polimerización al mismo tiempo o en tiempos diferentes. Estos sistemas también se pueden usar, opcionalmente, con incorporación de dienos para facilitar la ramificación de cadena larga usando sistemas catalíticos mixtos y niveles elevados de polímeros terminados en vinilo.

Como se describe aquí, se pueden usar juntos dos o más de los compuestos precursores catalíticos anteriores.

Activadores y métodos de activación para compuestos catalíticos:

Los compuestos precursores catalíticos descritos aquí se combinan con activadores para uso como catalizadores activos aquí.

Un activador se define como cualquier combinación de reactivos que incrementa la velocidad a la que un complejo metálico polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. Un activador también puede afectar al peso molecular, grado de ramificación, contenido de comonomero, u otras propiedades del polímero.

A. Activadores de aluminóxano y de alquilaluminio:

En una forma, uno o más aluminóxanos se utilizan como un activador en los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí. Los alquilaluminóxanos, algunas veces denominados aluminóxanos en la técnica, son generalmente compuestos oligoméricos que contienen subunidades  $-Al(R)-O-$ , en las que R es un grupo alquilo. Los ejemplos de aluminóxanos incluyen metilaluminóxano (MAO), metilaluminóxano modificado (MMAO), etilaluminóxano e isobutilaluminóxano. Los alquilaluminóxanos y alquilaluminóxanos modificados son adecuados como activadores catalíticos, particularmente cuando el ligando extraíble es un haluro. También se pueden usar mezclas de diferentes aluminóxanos y aluminóxanos modificados. Para descripciones adicionales, véanse las patentes U.S. n<sup>os</sup> 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y las Publicaciones de Patentes Europeas y PCT n<sup>os</sup> EP 0561476 A1, EP 0279586 B1, EP 0516476 A, EP 0594218 A1 y WO 94/10180.

Cuando el activador es un aluminóxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador en un exceso molar de 5000 veces Al/M con respecto al compuesto catalítico (por sitio catalítico metálico). La relación mínima de activador a compuesto catalítico es típicamente una relación molar 1:1.

B. Activadores ionizantes:

Se contempla usar un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri(n-butil)amonio tetraquis(pentafluorofenil)boro, un precursor metaloide de trisperfluorofenil borona o un precursor metaloide de trisperfluoronaftil borona, aniones de heteroborano polihalogenados (publicación de patente PCT n<sup>o</sup> WO 98/43983), ácido bórico (patente U.S. n<sup>o</sup> 5.942.459) o combinación de los mismos como un activador aquí. También se contemplan para uso aquí los activadores neutros o iónicos solos o en combinación con activadores de aluminóxano o aluminóxano modificado.

Los ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro, aluminio, galio e indio trisustituídos, o sus mezclas. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de alquilos, alquénilos, halógeno, alquilos sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. Los tres grupos se seleccionan independientemente de halógeno, arilos mono- o multicíclicos (incluyendo halosustituidos), alquilos, y compuestos alquénílicos, y sus mezclas, preferiblemente son grupos alquénilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquilo que tienen 1 a 20 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 20 átomos de carbono, y grupos arilo que tienen 3 a 20 átomos de carbono (incluyendo arilos sustituidos). Como alternativa, los tres grupos son alquilo que tienen 1 a 4 carbonos, fenilo, naftilo, o sus mezclas. Como alternativa, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Como alternativa, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenil boro o trisperfluoronaftil boro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado con, pero no coordinado a, o sólo débilmente coordinado a, el ion que queda del compuesto ionizante. Tales compuestos se describen en las publicaciones de patentes europeas n<sup>os</sup> EP-A-0570982, EP-A-0520732, EP-A-0495375, EP-B1-0500944, EP-A-0277003 y EP-A-0277004, y las patentes U.S. n<sup>os</sup> 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124 y la solicitud de patente U.S. n<sup>o</sup> 08/285.380, presentada el 3 de agosto de 1994.

## C. Activadores no ionizantes:

Los activadores son típicamente ácidos de Lewis fuertes que pueden desempeñar el papel de activador ionizante o no ionizante. También se pueden usar como activadores no ionizantes los activadores previamente descritos como activadores ionizantes.

5 La eliminación de los ligandos neutros formales se puede lograr con ácidos de Lewis que presentan una afinidad por los ligandos neutros formales. Estos ácidos de Lewis son típicamente insaturados o débilmente coordinados. Los ejemplos de activadores no ionizantes incluyen  $R^{10}(R^{11})_3$ , en la que  $R^{10}$  es un elemento del grupo 13 y  $R^{11}$  es un hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido, o un grupo funcional. Típicamente,  $R^{11}$  es un areno o un areno perfluorado. Los activadores no ionizantes también incluyen compuestos de metales de transición débilmente coordinados, tales como complejos olefínicos de baja valencia.

10 Los ejemplos no limitantes de activadores no ionizantes incluyen  $BMe_3$ ,  $BEt_3$ ,  $B(iBu)_3$ ,  $BPh_3$ ,  $B(C_6F_5)_3$ ,  $AlMe_3$ ,  $AlEt_3$ ,  $Al(iBu)_3$ ,  $AlPh_3$ ,  $B(C_6F_5)_3$ , aluminoxano,  $CuCl$ ,  $Ni(1,5\text{-ciclooctadieno})_2$ .

15 Los ácidos de Lewis neutros adicionales son conocidos en la técnica, y serán adecuados para extraer ligandos neutros formales. Véase, en particular, el artículo de repaso de E. Y.-X. Chen y T. J. Marks, "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships", Chem. Rev., 100, 1391-1434 (2000).

Los activadores no ionizantes adecuados incluyen  $R^{10}(R^{11})_3$ , en la que  $R^{10}$  es un elemento del grupo 13 y  $R^{11}$  es un hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido, o un grupo funcional. Típicamente,  $R^{11}$  es un areno o un areno perfluorado.

20 Otros activadores no ionizantes incluyen  $B(R^{12})_3$ , en el que  $R^{12}$  es un areno o un areno perfluorado. Como alternativa, los activadores no ionizantes incluyen  $B(C_6H_5)_3$  y  $B(C_6F_5)_3$ . Otro activador no ionizante es  $B(C_6F_5)_3$ . Como alternativa, los activadores incluyen activadores ionizantes y no ionizantes basados en perfluoroaril borano y boratos de perfluoroarilo, tales como  $PhNMe_2H^+ B(C_6F_5)_4^-$ ,  $(C_6H_5)_3C^+ B(C_6F_5)_4^-$ , y  $B(C_6F_5)_3$ .

25 Los activadores adicionales que se pueden usar con los compuestos catalíticos descritos aquí incluyen los descritos en la publicación de patente PCT n° WO 03/064433A1.

Los activadores útiles adicionales para uso en los procedimientos descritos aquí incluyen arcillas que se han tratado con ácidos (tales como  $H_2SO_4$ ) y después se han combinado con metal alquilo (tales como trietilaluminio), como se describe en la patente US n° 6.531.552 y en la patente EP n° 1160261 A1.

30 Los activadores también pueden ser soportes e incluyen silicato estratificado de intercambio iónico que tiene un sitio ácido en como máximo -8,2 pKa, la cantidad del sitio ácido es equivalente a al menos 0,05 mmoles/g de 2,6-dimetilpiridina consumida para la neutralización. Los ejemplos no limitantes incluyen silicatos del grupo esmectita tratados químicamente, silicatos del grupo esmectita tratados con ácido. Los ejemplos adicionales del silicato estratificado de intercambio iónico incluyen silicatos estratificados que tienen una estructura de tipo 1:1 o una estructura de tipo 2:1 como se describe en "Clay Minerals (Nendo Kobutsu Gaku)" escrito por Haruo Shiramizu (publicado por Asakura Shoten en 1995).

35 Los ejemplos de silicato estratificado de intercambio iónico que comprende la capa 1:1 como la capa constituyente principal incluyen silicatos del grupo de caolín tales como dikita, nacrita, caolinita, metahalosita o halosita, y silicatos del grupo de serpentina tales como crisotilo, lizaldita o antigorita. Los ejemplos no limitantes adicionales de silicato estratificado de intercambio iónico incluyen silicatos estratificados de intercambio iónico que comprenden la capa 2:2 como la capa constituyente principal e incluyen silicatos del grupo esmectita tales como montmorillonita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita o estefensita, silicatos del grupo de vermiculita tales como vermiculita, silicatos del grupo de mica tales como mica, ilita, sericita, glauconita y atapulgita, sepiolita, paligorskita, bentonita, pirofillita, talco, cloritas. Las arcillas se ponen en contacto con un ácido, una sal, un álcali, un agente oxidante, un agente reductor o un agente de tratamiento que contiene un compuesto intercalable entre capas de un silicato estratificado de intercambio iónico. La intercalación significa introducir otro material entre capas de un material estratificado, y el material a introducir se denomina compuesto huésped. Entre estos tratamientos, es particularmente ventajoso el tratamiento con ácido o el tratamiento con sal. La arcilla tratada se puede poner en contacto entonces con un compuesto activador, tal como TEAL, y el compuesto catalítico para polimerizar olefinas.

40 En otra forma, los sistemas de polimerización comprenden menos de 5% en peso de especies polares, o menos de 4% en peso, o menos de 3% en peso, o menos de 2% en peso, o menos de 1% en peso, o menos de 1000 ppm, o menos de 750 ppm, o menos de 500 ppm, o menos de 250 ppm, o menos de 100 ppm, o menos de 50 ppm, o menos de 10 ppm. Las especies polares incluyen compuestos que contienen oxígeno (excepto aluminóxanos) tales como alcoholes, oxígeno, cetonas, aldehídos, ácidos, ésteres y éteres.

55 En todavía otra forma, los sistemas de polimerización comprenden menos de 5% en peso de trimetilaluminio y/o trietilaluminio, o menos de 4% en peso, o menos de 3% en peso, o menos de 2% en peso, o menos de 1% en peso,

o menos de 1000 ppm, o menos de 750 ppm, o menos de 500 ppm, o menos de 250 ppm, o menos de 100 ppm, o menos de 50 ppm, o menos de 10 ppm.

5 En todavía aún otra forma, los sistemas de polimerización comprenden metilaluminoxano y menos de 5% en peso de trimetilaluminio y/o trietilaluminio, o menos de 4% en peso, o menos de 3% en peso, o menos de 2% en peso, o menos de 1% en peso, o menos de 1000 ppm, o menos de 750 ppm, o menos de 500 ppm, o menos de 250 ppm, o menos de 100 ppm, o menos de 50 ppm, o menos de 10 ppm.

10 Los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí pueden usar catalizadores soportados finamente divididos para preparar copolímeros de propileno/1-hexeno con más de 1,0% en moles de 1-hexeno. Además de soportes finamente divididos, los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí pueden usar soportes de sílice pirolizada en los que el diámetro de las partículas del soporte puede oscilar de 200 angstroms a 1500 angstroms, suficientemente pequeño para formar un coloide con los medios de reacción.

Soportes catalíticos:

15 En otra forma, las composiciones catalíticas de los procedimientos de mezclado en línea en fase fluida descritos aquí pueden incluir un material soporte o vehículo. Por ejemplo, el uno o más componentes catalíticos y/o uno o más activadores se pueden depositar sobre, se pueden poner en contacto con, se pueden vaporizar con, se pueden enlazar a, o se pueden incorporar en, adsorber o absorben en, o sobre uno o más soportes o vehículos.

20 El material soporte puede ser cualquiera de los materiales soporte convencionales. En una forma, el material soportado puede ser un material soporte poroso, por ejemplo talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros materiales soporte pueden incluir materiales soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de vinilbenceno y poliestireno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas, o cualquier otro material soporte orgánico o inorgánico, o sus mezclas.

25 Los materiales soporte útiles son óxidos inorgánicos que incluyen aquellos óxidos metálicos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. En una forma, los soportes incluyen sílice, que puede estar deshidratada o no, sílice pirolizada, alúmina (publicación de patente PCT nº WO 99/60033), sílice-alúmina y sus mezclas. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titania, circonia, cloruro de magnesio (patente U.S. nº 5.965.477), montmorillonita (patente europea nº EP-B1 0511665), filosilicato, zeolitas, talco, arcillas (patente U.S. nº 6.034.187). También se pueden usar combinaciones de estos materiales soporte, por ejemplo sílice-cromio, sílice-alúmina, sílice-titania. Materiales soporte adicionales pueden incluir aquellos polímeros acrílicos porosos descritos en la patente europea nº EP 0767184 B1. Otros materiales soporte incluyen nanocompuestos como se describe en el documento PCT WO 30 99/47598, aerogeles como se describe en el documento WO 99/48605, esferulitas como se describe la patente U.S. nº 5.972.510, y perlas poliméricas como se describen en el documento WO 99/50311.

35 El material soporte, por ejemplo un óxido inorgánico, tiene un área superficial en el intervalo de 10 a 700 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros en el intervalo de 0 a 4,0 cc/g, y un tamaño medio de partículas en el intervalo de alrededor de 0,02 a 50 µm. Como alternativa, la superficie específica del material soporte está en el intervalo de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros de 0 a 3,5 cc/g, y el tamaño medio de partículas de 0,02 a 20 µm. En otra forma, la superficie específica del material soporte está en el intervalo de 100 a 400 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros de 0 a 3,0 cc/g, y el tamaño medio de partículas es de 0,02 a 10 µm.

40 También se pueden usar soportes no porosos como soportes en los procedimientos descritos aquí. Por ejemplo, en una realización, se pueden usar los soportes de sílice pirolizada no porosos descritos en la patente U.S. nº 6.590.055.

Depuradores:

45 Los compuestos que destruyen impurezas se denominan como depuradores por la persona experta de polimerización. Las impurezas pueden dañar los catalizadores reduciendo su actividad. Los depuradores se pueden alimentar opcionalmente al reactor o reactores del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí. La actividad catalítica se puede definir de muchas maneras diferentes. Por ejemplo, la actividad catalítica se puede expresar como frecuencia de recambio, es decir, el número de moles de monómeros convertidos en el producto en la unidad de tiempo por un mol de precursor catalítico empleado para preparar el sistema catalítico activo. Para un reactor dado que opera al mismo tiempo de residencia, la actividad catalítica también se puede medir en términos de 50 productividad catalítica, habitualmente expresada como el peso del polímero obtenido por unidad de peso del precursor catalítico con o sin el peso del activador.

55 Los depuradores para uso en los procedimientos descritos aquí pueden ser un compuesto o compuestos químicos diferentes del activador catalítico. Los depuradores ejemplares no limitantes incluyen dietilcinc, y compuestos de alquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio, y trioctilaluminio. El depurador también puede ser el mismo que el activador catalítico, y generalmente se aplica en exceso de lo que es necesario para activar completamente el catalizador. Estos depuradores incluyen, pero no se limitan a, aluminóxanos, tal como metilaluminoxano. El depurador también se puede introducir en el reactor con la alimentación monomérica o con cualquier otra corriente de alimentación. En una realización particular, el depurador se introduce con la alimentación

que contiene monómero. El monómero se puede disolver homogéneamente en el medio de reacción de polimerización, o puede formar una fase sólida separada. En una realización particular, los depuradores se disuelven en el medio de polimerización.

Monómeros de polimerización y comonómeros:

5 Los procedimientos descritos aquí se pueden usar para polimerizar cualquier monómero que tenga uno o más dobles enlaces alifáticos (no conjugados) y dos o más átomos de carbono. Los monómeros para uso en el procedimiento de mezclado en línea incluyen etileno, propileno,  $\alpha$ -olefinas de C<sub>4</sub> y superiores (los ejemplos no limitantes incluyen buteno-1, hexeno-1, octeno-1, y deceno-1); olefinas sustituidas (los ejemplos no limitantes incluyen estireno y vinilciclohexano); dienos no conjugados (los ejemplos no limitantes incluyen vinilciclohexeno, dicitopentadieno);  $\alpha,\omega$ -dienes (los ejemplos no limitantes incluyen 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno); cicloolefinas (los ejemplos no limitantes incluyen ciclopenteno, ciclohexeno); y norborneno.

10 Los procedimientos descritos aquí se pueden usar para polimerizar cualquier monómero insaturado o monómeros que incluyen olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>100</sub>, como alternativa olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>60</sub>, como alternativa olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>40</sub>, como alternativa olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, y como alternativa olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>. Los procedimientos descritos aquí también se pueden usar para polimerizar  $\alpha$ -olefinas lineales, ramificadas o cíclicas, incluyendo alfa-olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>100</sub>, como alternativa alfa-olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>60</sub>, como alternativa alfa-olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>40</sub>, como alternativa alfa-olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, y como alternativa alfa-olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>. Los monómeros olefínicos adecuados pueden ser uno o más de propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1, 3,5,5-trimetil-hexeno-1, y 5-etilnoneno-1.

20 En otra realización de los procedimientos descritos aquí, el polímero producido aquí es un copolímero de una o más alfa-olefinas proquirales de C<sub>3</sub> a C<sub>30</sub> lineales o ramificadas, u olefinas que contienen anillos de C<sub>5</sub> a C<sub>30</sub>, o combinaciones de las mismas capaces de ser polimerizadas mediante catalizadores estereoespecíficos y no estereoespecíficos. Proquiral, como se usa aquí, se refiere a monómeros que favorecen la formación de polímero isotáctico o sindiotáctico cuando se polimerizan usando un catalizador o catalizadores estereoespecíficos.

25 Otros monómeros para uso con el procedimiento de mezclado en línea descrito aquí también pueden incluir monómeros que contienen grupos aromáticos que contienen hasta 30 átomos de carbono. Los monómeros adecuados que contienen grupos aromáticos comprenden al menos una estructura aromática, como alternativa de uno a tres, y como alternativa un fenilo, indenilo, fluorenilo, o resto naftilo. El monómero que contiene grupo aromático comprende además al menos un doble enlace polimerizable de manera que, tras la polimerización, la estructura aromática cuelga de la cadena principal polimérica. El monómero que contiene grupo aromático puede estar sustituido además con uno o más grupos hidrocarbilo, incluyendo, pero sin limitarse a, grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. Adicionalmente se pueden unir dos sustituciones adyacentes para formar una estructura anular. Los monómeros que contienen grupo aromático también pueden contener al menos una estructura aromática aneja a un resto olefínico polimerizable. Los monómeros aromáticos ejemplares no limitantes incluyen estireno, alfa-metilestireno, para-alquilestirenos, viniltoluenos, vinilnaftaleno, alilbenceno, e indeno, y como alternativa estireno, parametilestireno, 4-fenil-1-buteno y alilbenceno.

30 En los procedimientos descritos aquí, también se pueden usar monómeros que contienen grupos cíclicos no aromáticos. Estos monómeros pueden incluir hasta 30 átomos de carbono. Los monómeros adecuados que contienen grupos cíclicos no aromáticos pueden tener al menos un grupo olefínico polimerizable que cuelga de la estructura cíclica o es parte de la estructura cíclica. La estructura cíclica también puede estar sustituida además con uno o más grupos hidrocarbilo, por ejemplo, pero sin limitarse a, grupos alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>. Los monómeros ejemplares no limitantes que contienen grupos cíclicos no aromáticos incluyen vinilciclohexano, vinilciclohexeno, vinilnorborneno, etiliden norborneno, ciclopentadieno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclobuteno, y viniladamantano.

35 En los procedimientos descritos aquí, también se pueden usar monómeros diolefínicos. Estos monómeros diolefínicos incluyen cualquier estructura hidrocarbonada, o como alternativa C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub>, que tienen al menos dos enlaces insaturados, en los que al menos dos de los enlaces insaturados se incorporan fácilmente en un polímero mediante un catalizador o catalizadores estereoespecíficos o no estereoespecíficos. Los monómeros diolefínicos se pueden seleccionar de monómeros alfa,omega-diélicos (es decir, monómeros divinílicos), como alternativa monómeros divinílicos lineales que contienen de 4 a 30 átomos de carbono. Los dienos ejemplares no limitantes incluyen butadieno, pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, undecadieno, dodecadieno, tridecadieno, tetradecadieno, pentadecadieno, hexadecadieno, heptadecadieno, octadecadieno, nonadecadieno, icosadieno, heneicosadieno, docosadieno, tricosadieno, tetracosadieno, pentacosadieno, hexacosadieno, heptacosadieno, octacosadieno, nonacosadieno, triacontadieno, los dienos particularmente preferidos incluyen 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, 1,11-dodecadieno, 1,12-tridecadieno, 1,13-tetradecadieno, y polibutadienos de bajo peso molecular ( $M_w$  menor que 1000 g/mol). Los dienos cíclicos ejemplares no limitantes incluyen ciclopentadieno, vinilnorborneno, norbornadieno, etiliden norborneno, divinilbenceno, dicitopentadieno, o diolefinas que contienen anillos superiores con o sin sustituyentes en diversas posiciones anulares.

Los ejemplos no limitantes de monómeros polares insaturados incluyen 6-nitro-1-hexeno, N-metilalilamina, N-alilciclopentilamina, N-alil-hexilamina, metil vinil cetona, etil vinil cetona, 5-hexen-2-ona, 2-acetil-5-norborneno, 7-syn metoximetil-5-norbornen-2-ona, acroleína, 2,2-dimetil-4-pental, aldehído undecilénico, 2,4-dimetil-2,6-heptadienal, ácido acrílico, ácido vinilacético, ácido 4-pentenoico, ácido 2,2-dimetil-4-pentenoico, ácido 6-heptenoico, ácido trans-2,4-pentadienoico, ácido 2,6-heptadienoico, nona-fluoro-1-hexeno, alcohol alílico, 7-octeno-1,2-diol, 2-metil-3-buten-1-ol, 5-norbornen-2-carbonitrilo, 5-norbornen-2-carboxaldehído, ácido 5-norbornen-2-carboxílico, ácido cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico, 5-norbornen-2,2,-dimetanol, anhídrido cis-5-norbornen-endo-2,3-dicarboxílico, 5-norbornen-2-endo-3-endo-dimetanol, 5-norbornen-2-endo-3-exo-dimetanol, 5-norbornen-2-metanol, 5-norbornen-2-ol, acetato de 5-norbornen-2-ilo, 1-[2-(5-norbornen-2-il)etil]-3,5,7,9,11,13,15-heptaciclopentilpentaciclo[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]octasiloxano, 2-benzoil-5-norborneno, alil 1,1,2,2,-tetrafluoroetil éter, acetal dimetilico de acroleína, monóxido de butadieno, 1,2-epoxi-7-octeno, 1,2-epoxi-9-deceno, 1,2-epoxi-5-hexeno, 2-metil-2-viniloxirano, alil glicidil éter, 2,5-dihidrofurano, cetal etilénico de 2-ciclopenten-1-ona, disulfuro de alilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo.

Las polimerizaciones se pueden llevar a cabo con una composición de alimentación adecuada para producir la composición deseada de producto en una conversión de una sola pasada económica. Las concentraciones monoméricas son generalmente menores cuando se coalimentan cantidades de disolventes/diluyentes inertes con los monómeros y el catalizador. Aunque si así se desea se pueden usar disolventes/diluyentes inertes, la concentración baja de disolventes/diluyentes es ventajosa a menudo debido al coste reducido de la recuperación y reciclado de disolventes y monómeros. En una realización, la polimerización olefínica se lleva a cabo en presencia de menos de 65% en peso de disolvente/diluyente inerte, produciendo concentraciones de olefina en las alimentaciones combinadas de los reactores individuales de 40% en peso o más, o incluso 55% en peso o más, y ventajosamente 75% en peso o más.

En otra realización, las polimerizaciones que producen los componentes de mezcla en línea se llevan a cabo en fases monoméricas en masa, es decir, con alimentaciones de reactores combinadas que comprenden disolvente/diluyente inerte en menos de 40% en peso, o menos de 30% en peso, o menos de 20% en peso, o menos de 15% en peso, o menos de 10% en peso, o menos de 5% en peso, o incluso menos de 1% en peso.

En una realización particular, los componentes de la mezcla de copolímero de etileno-propileno se obtienen con alimentaciones monoméricas esencialmente libres de diluyentes que contienen 1-18% en peso de etileno y 75-99% en peso de propileno. En otra realización, los componentes de la mezcla de copolímero de etileno-propileno se producen con alimentaciones monoméricas esencialmente libres de diluyentes que contienen 5-30% de buteno-1, o hexeno-1, y 65-95% en peso de propileno o etileno.

Los procedimientos descritos aquí se pueden usar para producir homopolímeros o copolímeros. Un copolímero se refiere a un polímero sintetizado a partir de dos, tres, o más unidades monoméricas diferentes. Los polímeros producidos mediante los procedimientos descritos aquí incluyen homopolímeros o copolímeros de cualquiera de los monómeros anteriores.

En una realización de los procedimientos descritos aquí, el polímero es un homopolímero de cualquier alfa-olefina de C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>, o un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero es un copolímero que comprende propileno y etileno, en el que el copolímero comprende menos de 70% en peso de etileno, o menos de 60% en peso de etileno, o menos de 40% en peso de etileno, o menos de 20% en peso de etileno. En otra realización, el polímero es un copolímero que comprende propileno y uno o más de cualquiera de los monómeros enumerados anteriormente. En otra realización, los copolímeros comprenden uno o más comonómeros diolefinicos, como alternativa una o más diolefinas no conjugadas de C<sub>6</sub> a C<sub>40</sub>, como alternativa uno o más  $\alpha,\omega$ -dienos de C<sub>6</sub> a C<sub>40</sub>.

En otra realización de los procedimientos descritos aquí, el uno o más componentes de la mezcla de polímeros son un copolímero de etileno, propileno, u otra olefina superior y opcionalmente cualquier tercer monómero, típicamente otra olefina superior, tal como monómeros lineales, ramificados o cíclicos de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>. En otra realización, el uno o más componentes de la mezcla de polímeros producidos aquí son un copolímero de etileno y uno o más de propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1, y 3,5,5-trimetil-hexeno-1. En todavía otra realización, el uno o más componentes de la mezcla de polímeros producidos aquí son un copolímero de propileno y uno o más de etileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1, y 3,5,5-trimetil-hexeno-1. En todavía aún otra realización, el uno o más componentes de la mezcla de polímeros producidos aquí son un copolímero de una olefina de C<sub>4</sub> o superior y uno o más de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penteno-1, 3-metil-penteno-1, y 3,5,5-trimetil-hexeno-1.

En otra realización de los procedimientos descritos aquí, los copolímeros descritos comprenden al menos 50% en moles de un primer monómero y hasta 50% en moles de otros monómeros. En otra realización, el polímero comprende: un primer monómero presente en una cantidad de 40 a 95% en moles, o 50 a 90% en moles, o 60 a 80% en moles, y un comonómero presente en una cantidad de 5 a 40% en moles, o 10 a 60% en moles, o 20 a 40% en moles, y un termonómero presente en una cantidad de 0 a 10% en moles, o de 0,5 a 5% en moles, o de 1 a 3% en moles. Tales componentes de mezclado de copolímeros se pueden producir fácilmente cuando el

comonomero o comonomeros están presentes entre 0,1 y 85% en moles en las alimentaciones combinadas al reactor que obtiene los copolímeros.

5 En otra realización de los procedimientos descritos aquí, el primer monómero comprende una o más de cualquiera de alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas de  $C_3$  a  $C_8$ , incluyendo propileno, buteno, (y todos sus isómeros), penteno (y todos sus isómeros), hexeno (y todos sus isómeros), hepteno (y todos sus isómeros), y octeno (y todos sus isómeros). Los monómeros preferidos incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, ciclohexeno, cicloocteno, hexadieno y ciclohexadieno.

10 En otra realización de los procedimientos descritos aquí, el comonomero comprende una o más de cualquiera de alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas de  $C_2$  a  $C_{40}$  (con la condición de que si está presente el etileno, esté presente en una cantidad de 5% en moles o menos), incluyendo etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, butadieno, hexadieno, heptadieno, pentadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, dodecadieno, estireno, 3,5,5-trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, ciclopentadieno, y ciclohexeno.

15 En otra realización de los procedimientos descritos aquí, el termonómero comprende una o más de cualquiera de alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas de  $C_2$  a  $C_{40}$  (con la condición de que si está presente el etileno, esté presente en una cantidad de 5% en moles o menos), incluyendo etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, y octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, hexadeceno, butadieno, hexadieno, heptadieno, pentadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, dodecadieno, estireno, 3,5,5-trimetilhexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, ciclopentadieno, y ciclohexeno.

20 En otra realización de los procedimientos descritos aquí, los polímeros descritos anteriormente comprenden además uno o más dienos en una cantidad de hasta 10% en peso, o en una cantidad de 0,00001 a 1,0% en peso, o 0,002 a 0,5% en peso, o 0,003 a 0,2% en peso, basado en el peso total de la composición. En algunas realizaciones, se añaden 500 ppm o menos de dieno a la alimentación combinada de uno o más trenes de polimerización, como alternativa 400 ppm o menos, como alternativa 300 ppm o menos. En otras realizaciones, se añaden al menos 50 ppm de dieno a la alimentación combinada de uno o más trenes de polimerización, o 100 ppm o más, o 150 ppm o más. En todavía otra realización, la concentración de dieno en la alimentación combinada al reactor está entre 50 ppm en peso y 10.000 ppm en peso.

30 En otra realización de los procedimientos descritos aquí, los procedimientos usados para producir copolímeros de propileno con otras unidades monoméricas, tales como etileno, otra  $\alpha$ -olefina, diolefina  $\alpha$ -olefínica, o monómeros diolefínicos no conjugados, por ejemplo olefinas de  $C_4$ - $C_{20}$ , diolefinas de  $C_4$ - $C_{20}$ , olefinas cíclicas de  $C_4$ - $C_{20}$ , olefinas estirénicas de  $C_8$ - $C_{20}$ . Otros monómeros insaturados, además de los descritos específicamente antes, se pueden copolimerizar usando los procedimientos descritos aquí, por ejemplo estireno, estireno sustituido con alquilo, etiliden norborneno, norbornadieno, dicitopentadieno, vinilciclohexano, vinilciclohexeno, acrilatos, y otros monómeros olefínicamente insaturados, incluyendo otras olefinas cíclicas, tales como ciclopenteno, norborneno, y norbornenos sustituidos con alquilo. La polimerización también puede incorporar macromonómeros  $\alpha$ -olefínicos producidos in situ o añadidos a partir de otra fuente. Algunas realizaciones limitan la copolimerización de macromonómeros  $\alpha$ -olefínicos a macromonómeros con 2000 unidades mer o menos. La patente U.S. nº 6.300.451 describe muchos comonomeros útiles. Esa descripción se refiere a comonomeros como "un segundo monómero".

40 En otra realización de los procedimientos descritos aquí, cuando se desean copolímeros de propileno, los siguientes monómeros se pueden copolimerizar con propileno: etileno, but-1-eno, hex-1-eno, 4-metilpent-1-eno, dicitopentadieno, norborneno,  $\alpha,\omega$ -dienos lineales o ramificados de  $C_4$ - $C_{2000}$ ,  $C_4$ - $C_{200}$ , o  $C_4$ - $C_{40}$ ; olefinas cíclicas de  $C_4$ - $C_{2000}$ ,  $C_4$ - $C_{200}$ , o  $C_4$ - $C_{40}$ ; y  $\alpha$ -olefinas lineales o ramificadas de  $C_4$ - $C_{2000}$ ,  $C_4$ - $C_{200}$ , o  $C_4$ - $C_{40}$ .

Otro monómero primario:

45 Los procedimientos de polimerización descritos aquí pueden polimerizar buteno-1 ( $T_c = 146,5^\circ\text{C}$ ;  $P_c = 3,56$  MPa), penteno-1 ( $T_c = 191,8^\circ\text{C}$ ;  $P_c = 3,56$  MPa), hex-1-eno ( $T_c = 230,8^\circ\text{C}$ ;  $P_c = 3,21$  MPa), y 3-metil-buteno-1 ( $T_c = 179,7^\circ\text{C}$ ;  $P_c = 3,53$  MPa) usando estos monómeros o mezclas que comprenden los monómeros en condiciones supercríticas o como un líquido. Estos procedimientos pueden emplear al menos uno de buteno-1, penteno-1, o 3-metil-buteno-1 como monómero. Estos procedimientos también pueden emplear medios de reacción que comprenden buteno-1, penteno-1, o 3-metil-buteno-1. Estos procedimientos pueden emplear alimentaciones de polimerización que contienen más de 50% en moles de buteno-1, penteno-1, o 3-metil-buteno-1, y su concentración puede variar entre 0,1 y 85% en moles. Por supuesto, estos compuestos se pueden mezclar libremente entre sí y con propileno como monómero, medios de reacción en masa, o ambos.

Disolventes de la polimerización

55 En el sistema de polimerización puede estar presente uno o más disolventes inertes. Se puede usar cualquier disolvente inerte de hidrocarburo, fluorocarburo o fluorohidrocarburo, o sus mezclas, en concentraciones, ventajosamente, no mayores que 80% en peso en las alimentaciones a cualquier reactor de polimerización individual del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí. La concentración del disolvente inerte en la alimentación

del reactor, y de este modo en el sistema de polimerización en ciertas realizaciones que utilizan procedimientos de polimerización en masa, no es mayor que 40% en peso, o no mayor que 30% en peso, o no mayor que 20% en peso, como alternativa no mayor que 10% en peso, como alternativa no mayor que 5% en peso, y como alternativa no mayor que 1% en peso.

5 Otros disolventes inertes pueden incluir también isoparafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>150</sub>, o isoparafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>100</sub>, o isoparafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>25</sub>, o isoparafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>. Por isoparafina se quiere decir que las cadenas parafínicas poseen ramificación de alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> a lo largo de al menos una porción de cada cadena parafínica. Más particularmente, las isoparafinas son hidrocarburos alifáticos saturados cuyas moléculas tienen al menos un átomo de carbono enlazado a al menos otros tres átomos de carbono o a al menos una cadena lateral (*es decir*, una molécula que tiene uno o más átomos de carbono terciarios o cuaternarios), y ventajosamente en las que el número total de átomos de carbono por molécula está en el intervalo entre 6 y 50, y entre 10 y 24 en otra realización, y de 10 a 15 en todavía otra realización. Típicamente estarán presentes diversos isómeros de cada número de carbonos. Las isoparafinas también pueden incluir cicloparafinas con cadenas laterales ramificadas, generalmente como un componente minoritario de la isoparafina. La densidad (ASTM 4052, 15,6/15,6°C) de estas isoparafinas puede oscilar de 0,70 a 0,83 g/l; el punto de vertido es -40°C o menos, como alternativa -50°C o menos, la viscosidad (ASTM 445, 25°C) es de 0,5 a 20 cSt a 25°C; y los pesos moleculares medios están en el intervalo de 100 a 300 g/mol. Algunas isoparafinas adecuadas están comercialmente disponibles con el nombre ISOPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX), y se describen, por ejemplo, en las patentes US n<sup>os</sup> 6.197.285, 3.818.105 y 3.439.088, y se venden comercialmente como la serie ISOPAR de isoparafinas. Otras isoparafinas adecuadas están también comercialmente disponibles con los nombres comerciales SHELLSOL (de Shell), SOLTROL (de Chevron Phillips) y SASOL (de Sasol Limited). SHELLSOL es un producto de la Royal Dutch/Shell Group of Companies, por ejemplo Shellsol TM (punto de ebullición = 215-260°C). SOLTROL es un producto de Chevron Phillips Chemical Co. LP, por ejemplo SOLTROL 220 (punto de ebullición = 233-280°C). SASOL es un producto de Sasol Limited (Johannesburg, South Africa), por ejemplo SASOL LPA-210, SASOL-47 (punto de ebullición = 238-274°C).

25 En otra realización del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí, los disolventes inertes pueden incluir n-parafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>25</sub>, o n-parafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub>, o n-parafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>15</sub>, que tienen menos de 0,1%, o menos de 0,01% de aromáticos. Algunas n-parafinas adecuadas están comercialmente disponibles con el nombre comercial NORPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX), y se venden comercialmente como la serie NORPAR de n-parafinas. En otra realización, los disolventes inertes pueden incluir hidrocarburo alifático desaromatizado que comprende una mezcla de parafinas normales, isoparafinas y cicloparafinas. Típicamente son una mezcla de parafinas normales, isoparafinas y cicloparafinas de C<sub>4</sub> a C<sub>25</sub>, o C<sub>5</sub> a C<sub>18</sub>, o C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>. Contienen niveles muy bajos de hidrocarburos aromáticos, o menos de 0,1, o menos de 0,01 aromáticos. Los hidrocarburos alifáticos desaromatizados adecuados están comercialmente disponibles con el nombre comercial EXXSOL (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX), y se venden comercialmente como la serie EXXSOL de hidrocarburos alifáticos desaromatizados.

40 En otra realización del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí, el disolvente inerte comprende hasta 20% en peso de oligómeros de olefinas de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> y/u oligómeros de olefinas lineales que tienen 6 a 14 átomos de carbono, u 8 a 12 átomos de carbono, o 10 átomos de carbono, que tienen una viscosidad cinemática de 10 o más (según se mide mediante ASTM D 445); y que tienen un índice de viscosidad ("VI"), según se determina mediante ASTM D-2270 de 100 o más.

45 En otra realización del procedimiento en línea en fase fluida para mezclado descrito aquí, el disolvente inerte comprende hasta 20% en peso de oligómeros de parafinas de C<sub>20</sub> a C<sub>1500</sub>, como alternativa parafinas de C<sub>40</sub> a C<sub>1000</sub>, como alternativa parafinas de C<sub>50</sub> a C<sub>750</sub>, como alternativa parafinas de C<sub>50</sub> a C<sub>500</sub>. En otra realización del procedimiento en línea en fase fluida para mezclado descrito aquí, el disolvente inerte comprende hasta 20% en peso de oligómeros de 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno. Tales oligómeros están comercialmente disponibles como SHF y SuperSyn PAO's (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX). Otros oligómeros útiles incluyen aquellos vendidos con los nombres Synfluid™ disponible de ChevronPhillips Chemical Co. en Pasadena Tejas, Durasyn™ disponible de BP Amoco Chemicals en Londres Inglaterra, Nexbase™ disponible de Fortum Oil and Gas en Finlandia, Synton™ disponible de Chemtura Corporation en Middlebury CT, USA, EMERY™ disponible de Cognis Corporation en Ohio, USA.

Con respecto a los medios de polimerización, los disolventes adecuados son aquellos que son solubles en e inertes para el monómero y cualesquiera otros componentes de polimerización a las temperaturas y presiones de polimerización.

Configuración del reactor de polimerización:

55 Los procedimientos de polimerización del procedimiento en línea en fase fluida para mezclado descrito aquí se pueden llevar a cabo en dos o más reactores que obtienen los polímeros para el mezclado aguas abajo. Los reactores se pueden alimentar con esencialmente las mismas alimentaciones o diferentes, y pueden funcionar a esencialmente las mismas condiciones de reactor, o diferentes. Los reactores también pueden producir esencialmente los mismos productos poliméricos o diferentes.

5 Cuando se usan múltiples reactores en los procedimientos descritos aquí, es posible la producción de mezclas de polímeros. En una realización, se obtienen mezclas de homopolímeros y copolímeros usando al menos dos trenes de reactores en una configuración en paralelo. Los homopolímeros ejemplares no limitantes incluyen polietileno, polipropileno, polibuteno, polihexeno, y polioctano. En otra realización, el homopolímero comprende polietileno, polipropileno, polibutileno, polihexeno, y poliestireno. En otra realización, el homopolímero es polietileno o polipropileno. Los copolímeros pueden ser cualesquiera combinaciones de dos o tres componentes de etileno, propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, estireno, norborneno, 1,5-hexadieno, y 1,7-octadieno. En una realización, los copolímeros se obtienen a partir de una combinación de dos componentes de etileno, propileno, buteno-1, hexeno-1, estireno, norborneno, 1,5-hexadieno, y 1,7-octadieno. En otra realización, el copolímero es un copolímero de etileno-propileno, propileno-buteno-1, propileno-hexeno-1, propileno-octeno-1, etileno-buteno-1, etileno-hexeno-1, y/o etileno-octeno-1.

15 Como se describe previamente, los componentes poliméricos de mezclamiento en línea se producen en un banco de reactores compuestos de al menos dos trenes de reactores en paralelo. Un tren de reactores del banco de reactores en paralelo puede incluir uno o más reactores que puede estar configurado en una configuración en serie. El número de trenes de reactores en paralelo o brazos en un banco en paralelo puede ser cualquiera, pero por razones prácticas está generalmente limitado a menos de diez, como alternativa no más de seis trenes de reactores en paralelo, como alternativa no más de cinco o no más de cuatro trenes de reactores, como alternativa no más de tres trenes de reactores en paralelo, y como alternativa no más de dos trenes de reactores en paralelo. El número de reactores en cascada en serie que constituyen un tren o brazo de reactores de una configuración en paralelo puede ser cualquiera, pero por razones prácticas generalmente está limitado a no más de diez reactores en serie, como alternativa no más de seis reactores en serie, como alternativa no más de tres reactores en serie, y como alternativa no más de dos reactores en serie.

25 En una realización, los efluentes que contienen polímero procedentes de dos o más trenes de reactores configurados en una configuración en paralelo se combinan produciendo una mezcla de polímeros que comprende los productos poliméricos de los reactores individuales sin recuperar primero los productos poliméricos de los reactores individuales en formas sólidas. Los dos o más trenes de reactores que constituyen la configuración en paralelo incluyen generalmente un único reactor, o como alternativa dos o más reactores en serie.

30 Los reactores del sistema de polimerización para el procedimiento de mezclamiento en línea en fase fluida descrito aquí pueden ser agitados o no agitados. Cuando un tren de reactores comprende dos o más reactores, los miembros del tren de reactores no necesariamente están contruidos de la misma forma, por ejemplo los elementos individuales de un tren de reactores pueden ser agitados, no agitados, o una combinación de los mismos. Los reactores individuales también pueden ser de igual tamaño o de tamaño diferente. Esto mismo es cierto para los reactores en todo el banco de reactores. La configuración y tamaños óptimos de los reactores se pueden determinar mediante técnicas de ingeniería estándar conocidas por los expertos en la técnica de ingeniería química.

35 Se puede utilizar cualquier tipo de reactor de polimerización en el procedimiento en línea en fase fluida para el mezclamiento descrito aquí. El diseño óptimo de los reactores se puede determinar mediante técnicas de ingeniería estándar conocidos por los expertos en la técnica de ingeniería química. Los diseños ejemplares no limitantes de reactores incluyen tanque agitado con o sin un bucle externo, reactor tubular, y reactor de bucle. Los reactores pueden operar adiabáticamente, o se pueden enfriar. El enfriamiento se puede lograr en el reactor, o a través de la camisa del reactor, o se pueden aplicar bucles de intercambio de calor dedicados.

40 Detalles del procedimiento de polimerización:

45 El procedimiento en línea en fase fluida para el mezclamiento descrito aquí se refiere a procedimientos para polimerizar olefinas, que comprende poner en contacto una o más olefinas que tienen al menos dos átomos de carbono con un compuesto catalítico adecuado y un activador en un medio de reacción fluido que comprende una o dos fases fluidas en un reactor. En una realización, el medio de reacción fluido está en su estado supercrítico. El compuesto catalítico y activador se pueden suministrar como una disolución o suspensión, ya sea separadamente al reactor, o mezclados en línea justo antes del reactor, o mezclados y activados como una disolución o suspensión activada al reactor. En una realización particular, se mezclan en línea dos disoluciones. Para un tren de reactores dado de la configuración en paralelo, las polimerizaciones se pueden llevar a cabo en una operación de reactor único, en la que se añaden continuamente monómero, comonómeros, catalizador o catalizadores/activador o activadores, depurador o depuradores, y disolvente o disolventes inertes opcionales a un único reactor, o en una operación de reactores en serie, en la que los componentes anteriores se añaden a dos o más reactores conectados en serie. Los componentes catalíticos se pueden añadir al primer reactor en la serie. El componente catalítico también se puede añadir a cada reactor en el tren de reactores en serie. La alimentación reciente de catalizador, si se añade a más de un reactor en el tren en serie, puede ser la misma o diferente a cada reactor, y sus velocidades de alimentación pueden ser iguales o diferentes.

60 Los procedimientos de polimerización del procedimiento en línea en fase fluida para el mezclamiento descrito aquí también abarcan reactores de alta presión en los que el reactor es sustancialmente no reactivo con los componentes de la reacción de polimerización y es capaz de soportar las presiones y temperaturas elevadas que se producen durante las reacciones de polimerización. El soportar estas presiones y temperaturas elevadas puede permitir que el

reactor mantenga el medio de reacción fluido en su condición supercrítica. Los diseños adecuados de vasijas de reacción incluyen aquellos necesarios para mantener reacciones de polimerización de etileno supercríticas o a otras presiones elevadas. Los reactores ejemplares no limitantes incluyen reactores de autoclave, de bucle o autoclave alrededor de bomba, tubulares, y de autoclave/tubulares.

5 Los procedimientos de polimerización del procedimiento en línea en fase fluida para el mezclado descrito aquí pueden operar eficientemente en reactores de autoclave (denominados también como tanque agitado) y tubulares. Los reactores de autoclave también se pueden operar en un modo discontinuo o continuo, aunque es ventajoso el modo continuo. Los reactores tubulares siempre operan en modo continuo. Típicamente, los reactores de autoclave tienen relaciones de longitud a diámetro de 1:1 a 20:1, y están equipados con un agitador de múltiples alas de alta  
10 velocidad (hasta 2000 RPM) y pantallas dispuestas para el mezclado óptimo. Las presiones de autoclaves comerciales son típicamente mayores que 5 MPa, con un máximo de típicamente menos de 260 MPa. Sin embargo, la presión máxima de los autoclaves comerciales se hace mayor con los avances en las tecnologías de la ciencia mecánica y de materiales.

15 Cuando el autoclave tiene una relación baja de longitud a diámetro (tal como menor que cuatro), las corrientes de alimentación se pueden inyectar en una posición a lo largo de la longitud del reactor. Los reactores con grandes diámetros pueden tener múltiples puertos de inyección en casi las mismas posiciones o diferentes a lo largo de la longitud del reactor. Cuando están situados a la misma longitud del reactor, los puertos de inyección están distribuidos radialmente para permitir el intermezclado más rápido de los componentes de la alimentación con el contenido del reactor. En el caso de reactores de tanque agitado, la introducción separada del catalizador y  
20 monómero o monómeros puede ser ventajosa para prevenir la formación posible de puntos calientes en la zona de alimentación sin agitar entre el punto del mezclado y la zona agitada del reactor. También son posibles y pueden ser ventajosas las inyecciones en dos o más posiciones a lo largo de la longitud del reactor. En una realización ejemplar, en reactores en los que la relación longitud a diámetro es de 4 a 20, el reactor puede contener hasta seis posiciones de inyección diferentes a lo largo de la longitud del reactor, o en múltiples puertos en algunas y cada una de las longitudes.

Adicionalmente, en autoclaves más grandes, uno o más dispositivos de mezclado laterales pueden favorecer el agitador de alta velocidad. Estos dispositivos de mezclado también pueden dividir el autoclave en dos o más zonas. Las paletas de mezclado en el agitador pueden diferir de una zona a otra, para permitir un grado  
30 diferente de flujo pistón y retromezclado, de forma muy independiente, en las zonas separadas. Dos o más autoclaves con una o más zonas se pueden conectar en una cascada de reactores en serie para incrementar el tiempo de residencia o para personalizar la estructura polimérica en un tren de reactores que produce un componente de mezclado de polímeros. Como se describe previamente, una configuración o cascada de reactores en serie consiste en dos o más reactores conectados en serie, en la que el efluente de al menos un reactor aguas arriba se alimenta al siguiente reactor aguas abajo en la cascada. Además del efluente del reactor o  
35 reactores aguas arriba, la alimentación de cualquier reactor en la cascada de reactores en serie de un tren de reactores se puede aumentar con cualquier combinación de corrientes adicionales de monómero, de catalizador, o de alimentación reciente o reciclada de disolvente inerte. Por lo tanto, se debería entender que el componente de mezclado de polímero que abandona un tren de reactores del procedimiento descrito aquí puede él mismo ser una mezcla del mismo polímero con un mayor peso molecular y/o dispersión composicional, o incluso una mezcla de  
40 homo- y copolímeros.

Los reactores tubulares también se pueden usar en el procedimiento en línea en fase fluida para el mezclado descrito aquí, y más particularmente reactores tubulares capaces de operar a 350 MPa. Los reactores tubulares están equipados con enfriamiento externo y uno o más puntos de inyección a lo largo de la zona de reacción  
45 (tubular). Al igual que en los autoclaves, estos puntos de inyección sirven como puntos de entrada para monómeros (tales como propileno), uno o más comonómeros, catalizador, o mezclas de estos. En reactores tubulares, el enfriamiento externo permite a menudo una mayor conversión monomérica con respecto a un autoclave, en el que la baja relación superficie a volumen impide cualquier eliminación significativa de calor. Los reactores tubulares tienen una válvula de salida especial que puede enviar una onda de choque de presión hacia atrás a lo largo del tubo. La onda de choque ayuda a descargar cualquier resto de polímero que se ha formado en las paredes del reactor durante la operación. Como alternativa, los reactores tubulares se pueden fabricar con superficies internas lisas, sin  
50 pulir, para resolver los depósitos de las paredes. Los reactores tubulares pueden operar generalmente a presiones de hasta 360 MPa, pueden tener longitudes de 100-2000 metros ó 100-4000 metros, y pueden tener diámetros internos menores que 12,5 cm. Típicamente, los reactores tubulares tienen relaciones de longitud a diámetro de 10:1 a 50.000:1, e incluyen hasta 10 posiciones de inyección diferentes a lo largo de su longitud.

55 Los trenes de reactores que emparejan autoclaves con reactores tubulares también se contemplan dentro del alcance del procedimiento en línea en fase fluida para mezclado descrito aquí. En este sistema de reactores, el autoclave antecede típicamente al reactor tubular, o los dos tipos de reactores forman trenes separados de una configuración de reactores en paralelo. Tales sistemas de reactores pueden tener inyección de componentes catalíticos y/o de alimentación adicionales en varios puntos en el autoclave, y más particularmente a lo largo de la longitud del tubo. Tanto en reactores de autoclaves como tubulares, en la inyección, las alimentaciones se enfrían típicamente hasta casi la temperatura ambiente o por debajo para proporcionar enfriamiento máximo y de este modo una producción polimérica máxima dentro de los límites de la temperatura máxima de operación. En la operación de

autoclaves, un precalentador puede operar en la puesta en marcha, pero no después de que la reacción alcance el estado estacionario si la primera zona de mezclado tiene algunas características de retromezclado. En reactores tubulares, la primera sección de la tubería doblemente encamisada se puede calentar (especialmente en las puestas en marcha) en lugar de enfriarla, y puede operar continuamente. Un reactor tubular bien diseñado se caracteriza por flujo pistón, en el que flujo pistón se refiere a un patrón de flujo con diferencias de caudales radiales mínimas. Tanto en autoclaves como en reactores tubulares de múltiples zonas, el catalizador no sólo se puede inyectar en la entrada, sino también opcionalmente en uno o más puntos a lo largo del reactor. Las alimentaciones catalíticas inyectadas en la entrada y en otros puntos de inyección pueden ser iguales o diferentes en términos de contenido, densidad, y concentración. La selección de la alimentación catalítica permite personalizar el diseño polimérico en un reactor o tren de reactores dado, y/o mantener el perfil deseado de productividad a lo largo de la longitud del reactor.

En la válvula de salida del reactor, la presión cae para comenzar la separación de polímero y monómero sin reaccionar, comonomeros, disolventes inertes e inertes, tales como por ejemplo etano, propano, hexano y tolueno. Más particularmente, en la válvula de salida del reactor, la presión cae hasta niveles por debajo de los cuales la separación de la fase crítica permite una fase rica en polímero y una fase magra en polímero en la vasija de separación aguas abajo. Típicamente, las condiciones permanecen por encima de la temperatura de cristalización del producto polimérico. El efluente del reactor de autoclave o tubular se puede despresurizar al entrar al separador de alta presión (HPS, o también denominado como separador, vasija separadora, vasija de separación, vasija separadora/mezcladora, o vasija de separación/de mezclado) aguas abajo.

Como se describirá subsiguientemente en detalle, la temperatura en la vasija de separación se mantiene por encima de la temperatura de separación de las fases sólida-fluida, pero la presión puede estar por debajo del punto crítico. La presión necesita ser sólo suficientemente elevada de manera que el monómero pueda condensar al entrar en contacto con el agua de enfriamiento estándar. La corriente de reciclado líquida se puede reciclar entonces al reactor con un sistema de bombeo de líquidos, en lugar de los hipercompresores requeridos para unidades de polietileno. La presión relativamente baja en el separador reduce la concentración monomérica en la fase polimérica líquida, lo que da como resultado una menor velocidad de polimerización. La velocidad de polimerización puede ser suficientemente lenta para operar el sistema sin añadir un "veneno" del catalizador. Si se necesita un veneno del catalizador (por ejemplo, para evitar reacciones en el reciclado de alta presión), entonces se deben tomar todas las medidas para eliminar cualesquiera venenos potenciales de catalizador de la corriente monomérica rica en polímero reciclada, por ejemplo mediante el uso de adsorbentes de lecho fijo o mediante depuración con alquilaluminio.

En una reacción alternativa, el HPS se puede operar a lo largo de la presión crítica del monómero o mezcla de monómeros, pero dentro de la región de dos fases fluida-fluida densa, lo que puede ser ventajoso si el polímero se va a producir con una planta de polietileno de alta presión (HPPE) rediseñada. La parte superior de HPS reciclada se enfría y se desparafina antes de devolverla a la succión del compresión secundario, lo que es típico de una operación de planta de HPPE. El polímero procedente de esta vasija intermedia o de alta presión se hace pasar entonces a través de otra etapa de reducción de la presión a un separador de baja presión. La temperatura de esta vasija se mantiene por encima del punto de fusión del polímero, de manera que el polímero procedente de esta vasija se puede alimentar como un líquido directamente a una extrusora o mezcladora estática. La presión en esta vasija se mantiene baja usando un compresor para recuperar los monómeros sin reaccionar, al condensador y sistema de bombeo citado anteriormente.

Además de los reactores de autoclave, reactores tubulares, o una combinación de estos reactores, los reactores de tipo bucle se pueden utilizar en el procedimiento en línea en fase fluida para el mezclado descrito aquí. En este tipo de reactores, el monómero entra y el polímero sale continuamente en diferentes puntos a lo largo del bucle, mientras que una bomba en línea hace circular continuamente los contenidos (líquido de reacción). Las velocidades de salida de la alimentación/producto controlan el tiempo de residencia medio total. Una camisa de enfriamiento elimina el calor de reacción del bucle. Típicamente, las temperaturas de entrada de la alimentación están cerca o por debajo de las temperaturas ambiente para proporcionar el enfriamiento a la reacción exotérmica en el reactor que opera por encima de la temperatura de cristalización del producto polimérico. El reactor de bucle puede tener un diámetro de 41 a 61 cm, y una longitud de 100 a 200 metros, y puede operar a presiones de 25 a 30 MPa. Además, una bomba en línea puede hacer circular continuamente el sistema de polimerización a través del reactor de bucle.

Los procedimientos de polimerización del procedimiento en línea en fase fluida para el mezclado de polímeros descrito aquí pueden tener tiempos de residencia en los reactores tan cortos como 0,5 segundos, y tan largos como varias horas, como alternativa de 1 s a 120 min., como alternativa de 1 segundo a 60 minutos, como alternativa de 5 segundos a 30 minutos, como alternativa de 30 segundos a 30 minutos, como alternativa de 1 minuto a 60 minutos, y como alternativa de 1 minuto a 30 minutos. Más particularmente, el tiempo de residencia se puede seleccionar de 10, o 30, o 45, o 50, segundos, o 1, o 5, o 10, o 15, o 20, o 25, o 30 o 60 o 120 minutos. Los tiempos de residencia máximos se pueden seleccionar de 1, o 5, o 10, o 15, o 30, o 45, o 60, o 120 minutos.

La velocidad de conversión de monómero en polímero (también denominada como la velocidad de conversión) se calcula dividiendo la cantidad total de polímero que se recoge durante el tiempo de reacción entre la cantidad de monómero añadida a la reacción. Pueden ser ventajosas las conversiones más bajas, para limitar la viscosidad, aunque incrementan el coste del reciclado monomérico. La conversión monomérica total óptima dependerá así del

diseño del reactor, de la lista de productos, de la configuración del procedimiento, y se puede determinar mediante técnicas de ingeniería estándar. La conversión monomérica total durante una sola pasada a través de cualquier reactor individual del procedimiento en línea en fase fluida para el mezclado descrito aquí puede ser hasta 90%, o por debajo de 80%, o por debajo de 60%, o 3-80% , o 5-80%, o 10-80%, o 15-80%, o 20-80%, o 25-60%, o 3-60%, o 5-60%, o 10-60%, o 15-60%, o 20-60%, o 10-50%, o 5-40%, o 10-40%, o 40-50%, o 15-40%, o 20-40%, o 30-40%, o mayor que 5%, o mayor que 10%. En una realización, cuando el producto es polipropileno isotáctico y se desea una ramificación de cadena larga (LCB) del polipropileno ( $g' \leq 0,97$  basado en GPC-3D y usando un patrón de polipropileno isotáctico), las conversiones de una sola pasada pueden estar por encima de 30%, y como alternativa las conversiones de una sola pasada pueden estar por encima de 40%. En otra realización, cuando se desea polipropileno isotáctico esencialmente libre de LCB ( $0,97 < g' < 1,05$ ), las conversiones de una sola pasada pueden ser no mayores que 30%, y como alternativa las conversiones de una sola pasada pueden ser no mayores que 25%. Para limitar el coste de la separación y reciclado de monómeros, las conversiones de una sola pasada pueden estar por encima del 3%, o por encima de 5%, o por encima de 10%. Se debería entender que los valores de conversión ejemplares anteriores reflejan conversión monomérica total, es decir, la conversión obtenida dividiendo la velocidad de conversión combinada de todos los monómeros entre la velocidad de alimentación monomérica total. Cuando se usan mezclas de monómeros, la conversión del componente o componentes monoméricos más reactivos será siempre mayor que la del monómero o monómeros menos reactivos. Por lo tanto, la conversión del componente o componentes monoméricos más reactivos puede ser sustancialmente mayor que los valores de conversión total dados anteriormente, y pueden ser esencialmente completos, aproximándose a 100%.

Separación de producto y procesamiento aguas abajo:

Los efluentes de reactor de los procedimientos descritos aquí se despresurizan hasta una presión significativamente por debajo de la presión del punto de turbidez. Esto permite la separación de una fase rica en polímero para la purificación posterior y una fase rica en monómero para la separación opcional y compresión del reciclado nuevamente al reactor o reactores. Los efluentes de reactor se pueden calentar opcionalmente antes del descenso de la presión para evitar la separación de una fase polimérica sólida, que provoca ensuciamiento de los separadores y líneas de presión reducida asociadas. La separación de la fase rica en polímero y la fase rica en monómero en los procedimientos descritos aquí se lleva a cabo en una vasija conocida como separador de alta presión (también denominado como HPS, separador, vasija separadora, o vasija de separación). El separador de alta presión situado después del punto de mezclado de las corrientes de producto que contiene el polímero de todos los trenes de reactores del banco de reactores en paralelo también se denomina como separador-mezclador, vasija separadora-mezcladora, o vasija de separación-de mezclado, reconociendo su función dual de mezclar las mencionadas corrientes de producto que contienen polímero a la vez que también de separar una fase rica en monómero de una fase rica en polímero, la última de la cual comprende la mezcla de polímeros de los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí.

En ciertas realizaciones, los separadores de alta presión de una sola corriente se emplean para recuperar parcialmente el monómero o monómeros y el disolvente o disolventes inertes opcionales del efluente de un tren de reactores único antes de enviar la corriente enriquecida en polímero al separador-mezclador aguas abajo. En tales realizaciones, el separador-mezclador mezcla una o más corrientes enriquecidas en polímero con uno o más efluentes del tren de reactores sin reducir para producir una fase rica en monómero y una fase rica en polímero, la última de las cuales comprende la mezcla de polímeros del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí. En otra realización, el separador de alta presión de una sola corriente colocado aguas arriba del separador-mezclador también funciona como una vasija de almacenamiento (vasija separadora-de almacenamiento) permitiendo que el nivel de fluido de la fase enriquecida en polímero varíe en la vasija separadora-de almacenamiento. Tal almacenamiento permite un control más preciso de las relaciones de mezcla compensando las fluctuaciones momentáneas en las velocidades de producción en los trenes de reactores individuales del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí.

La fase rica en polímero del separador-mezclador se puede transferir entonces a uno o más separadores de baja presión (LPS, también denominados aquí como vasija de separación de baja presión) que funciona a una presión justo por encima de la atmosférica para una volatilización simple de los componentes ligeros, agentes reaccionantes y sus oligómeros, para producir una masa fundida polimérica que contiene pocos volátiles que entra en la extrusora de acabado o mezcladora estática opcional. El uno o más separadores de baja presión se distinguen del uno o más separadores de alta presión en que generalmente operan a menores presiones con respecto a los separadores de alta presión. El uno o más separadores de baja presión también están situados aguas abajo del uno o más separadores de alta presión, incluyendo el separador-mezclador. Además, el uno o más separadores de baja presión puede funcionar para separar componentes ligeros de los pesados comprendidos en la mezcla de polímeros del procedimiento de mezclado en línea descrito aquí, mientras que el uno o más separadores de alta presión puede funcionar para separar componentes ligeros de los pesados aguas arriba del separador de baja presión (es decir, fase rica en monómero de fase rica en polímero), y pueden funcionar para mezclar las fases ricas en polímero procedentes de dos o más trenes de reactores en paralelo, o pueden funcionar como almacenamientos. Como se señala previamente, un separador de alta presión se puede denominar alternativamente aquí como un HPS, separador, vasija separadora, vasija de separación, vasija separadora-mezcladora, o vasija de separación-mezclado, o separador-mezclador. El uso del término "presión" conjuntamente con un separador de baja presión

y un separador de alta presión no identifica los niveles de presión absoluta en los que operan estos separadores, sino que simplemente pretende dar la diferencia relativa en presión a la que operan estos separadores. Generalmente, los separadores situados aguas abajo en los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí operan a una menor presión con respecto a los separadores situados aguas arriba.

5 En una realización del procedimiento en línea en fase fluida para mezclado de polímeros descrito aquí, la polimerización se lleva a cabo en dos o más reactores de un tipo descrito aquí anteriormente bajo agitación y por encima del punto de turbidez para el sistema de polimerización. Después, las mezclas de polímero-monomero se transfieren a una vasija de separación-mezclado de alta presión, en la que se permite que la presión caiga por debajo del punto de turbidez. Esto da ventajosamente como resultado que la fase rica en polímero, más densa, se  
10 separe de la fase rica en monómero, más ligera. Como pueden apreciar los expertos en la técnica, opcionalmente puede ser necesario incrementar la temperatura antes o en la vasija de separación a alta presión, para evitar la formación de una fase polimérica sólida a medida que el polímero se hace más concentrado. La fase rica en monómero se separa entonces y se recicla a los reactores, mientras que la fase rica en polímero se alimenta a un desvolatilizador acoplado – tal como un secador LIST (DTB) o extrusora desvolatilizadora.

15 El reciclado pasa a través de un separador, en el que la presión depende de la relación de temperatura y presión que existe en el reactor. Por ejemplo, la polimerización de propileno supercrítica se puede llevar a cabo bajo agitación en la región de una sola fase en el reactor a 40-200 MPa y 95-180°C (véase la FIG. 23). La mezcla de producto se puede descargar en una vasija separadora, en la que la presión desciende hasta un nivel de 25 MPa o inferior, en cuyo caso la mezcla está por debajo de su punto de turbidez, mientras que el monómero todavía no se  
20 ha volatilizado (nuevamente, véase la FIG. 23). En tales condiciones, sería de esperar a partir de Radosz et al., Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 5520-5525 y Loos et al., Fluid Phase Equil. 158-160, 1999, 835-846, que la fase rica en monómero comprendiese menos de 0,1% en peso de polímero de bajo peso molecular, y tenga una densidad de aproximadamente 0,3-0,6 g/ml (véase la FIG. 24). Sería de esperar que la fase rica en polímero tenga una densidad de aproximadamente 0,5-0,8 g/ml.

25 Suponiendo que la presión cae de forma suficientemente rápida, por ejemplo mayor o igual a 6 MPa/s, las fases se separarán rápidamente, permitiendo el reciclado de la fase rica en monómero como un líquido, sin el problema de que la fase rica en monómero vuelva a la fase gaseosa. Como pueden apreciar los expertos en la técnica, esto elimina la necesidad de las etapas de compresión y condensación que consumen energía.

30 La fase rica en polímero se envía directamente a un desvolatilizador acoplado. Los desvolatilizadores adecuados se pueden obtener, por ejemplo, de LIST USA Inc., de Charlotte, North Carolina. La desvolatilización es un proceso de separación para separar volátiles que quedan del polímero final, eliminando la necesidad de una separación con vapor. Trabajando a bajo vacío, la disolución polimérica se volatiliza en el desvolatilizador, sale de la unidad y entonces se transfiere para el procesamiento posterior, tal como peletización.

35 Cualquier polímero de peso molecular bajo o muy bajo presente en la fase rica en monómero a reciclar se puede eliminar opcionalmente a través de recipientes “separadores”, hardware estándar en sistemas de reactores, o se puede dejar en la corriente de retorno, dependiendo de los requisitos del producto y la concentración en el estado estacionario de la fracción polimérica de peso molecular bajo en el producto.

40 En procedimientos en reactores en disolución, las actuales prácticas empleadas por los expertos en la técnica efectúan típicamente la separación volatilizando instantáneamente el monómero y disolvente, o llevando hasta el punto de turbidez de alta temperatura.

45 En otra forma, la polimerización se lleva a cabo en condiciones por debajo del punto de turbidez, con la mezcla de polímero-monomero transportada a una vasija de separación gravimétrica, en la que la presión se debería reducir adicionalmente si se desea potenciar la separación de fases de las fases rica en polímero y rica en monómero. En cualquiera de las formas descritas aquí, el monómero, por ejemplo propileno, se recicla mientras permanece en un estado semejante a líquido (supercrítico o líquido másico), de densidad relativamente elevada. Nuevamente, se pueden emplear uno o más recipientes de separación para ayudar a la eliminación del polímero de bajo peso molecular de la corriente de reciclado.

50 Como se puede apreciar, hay regímenes de operación posibles y óptimos para reactores y para el separador por gravedad (menor temperatura de disolución crítica (LCST)). Haciendo referencia ahora a la FIG. 25, para reactores que operan en un régimen de una única fase líquida, una posible región para la operación es justo por encima de las curvas de LCST y de presión de vapor (VP). La región óptima (mostrada dentro del óvalo sombreado) para la operación se produce a temperaturas justo por encima del menor punto final crítico (LCEP) y a presiones ligeramente por encima de la curva de LCST.

55 Haciendo referencia ahora a la FIG. 26, para reactores que operan en un régimen fluido-fluido de dos fases, la región posible para la operación se produce básicamente en cualquier parte por debajo de la curva de LCST. La región óptima (nuevamente, mostrada dentro del óvalo sombreado) se produce justo por debajo de la LCST y por encima de la curva de VP, aunque, como se puede apreciar, muchos factores podrían tener una relación con lo que realmente es óptimo, tal como las propiedades finales del producto deseado. Como reconocen los expertos en la

técnica, el régimen de dos fases líquido-líquido es el método económicamente ventajoso si se va a producir polipropileno con una planta de HPPE rediseñada.

5 Haciendo referencia ahora a la FIG. 27, para el caso en el que la polimerización se realice en condiciones por debajo del punto de turbidez y la mezcla de polímero-monomero sea transportada a un separador de LCST gravimétrico, la región posible de operación es cualquiera por debajo de la curva de LCST y por encima de la curva de VP. La región óptima (nuevamente, mostrada en el óvalo sombreado) se produce en esa porción que está por debajo del espinodal, pero no demasiado baja en presión, como se muestra. La operación en este régimen asegura que se optimice el uso de la energía. También es deseable evitar la operación en la región entre las curvas de LCST y espinodal, a fin de obtener un buen comportamiento de la sedimentación por gravedad. Además, es deseable que la separación se efectúe a temperaturas suficientemente altas, de manera que no se produzca la cristalización en la fase rica en polímero. Esto puede requerir que la temperatura de la mezcla en el separador sea mayor que la temperatura en el reactor o reactores.

Ventajosamente, la corriente de reciclado líquida rica en monómero se puede reciclar al reactor usando un sistema de bombeo de líquidos en lugar de un hipercompresor, requerido para unidades de polietileno convencionales.

15 Envenenamiento del catalizador:

El uso de los procedimientos descritos aquí y la presión relativamente baja en la vasija separadora reducen enormemente la concentración monomérica en la fase líquida rica en polímero, lo que, a su vez, da como resultado una velocidad de polimerización mucho menor. Esta velocidad de polimerización puede ser suficientemente baja para operar este sistema sin añadir un "veneno" catalítico. Si no se añaden compuestos de envenenamiento, entonces se puede eliminar la etapa de eliminación del veneno.

25 Si se requiere un veneno catalítico, entonces se debe tener en cuenta la eliminación de cualesquiera venenos catalíticos potenciales de la corriente rica en monómero reciclada (por ejemplo mediante el uso de adsorbentes de lecho fijo o mediante depuración con un alquilaluminio). La actividad catalítica se puede envenenar mediante adición de una especie polar. Los agentes de envenenamiento catalítico ejemplares no limitantes incluyen agua, alcoholes (tales como metanol y etanol), estearato de sodio/calcio, CO, y sus combinaciones. La elección y cantidad del agente de envenenamiento dependerá de los requisitos de limpieza del propileno reciclado y comonomeros, así como de las propiedades del producto, si el agente de envenenamiento tiene una baja volatilidad. El agente de envenenamiento catalítico se puede introducir en la corriente de efluente de reactor después de la válvula de descenso de presión, pero antes del HPS. La elección y cantidad del agente de envenenamiento puede depender de los requisitos de limpieza del propileno reciclado y comonomeros, así como de las propiedades del producto, si el agente de envenenamiento tiene una baja volatilidad.

Componentes de mezclamiento de polímeros:

Los polímeros producidos mediante los procedimientos descritos aquí pueden ser de muchos tipos estructurales, incluyendo, pero sin limitarse a, de bloque, lineales, radiales, de estrella, ramificados, y sus combinaciones.

35 Algunas formas producen polipropileno y copolímeros de polipropileno con una estructura única. Los procedimientos descritos aquí se pueden poner en práctica de manera que se obtengan nuevas composiciones isotácticas y sindiotácticas. En otras formas, se pueden obtener polímeros cristalinos.

40 Los procedimientos descritos aquí producen polímeros propilénicos con un punto de fusión de 60 a 165°C, y un peso molecular medio ponderal de 2.000 a 1.000.000, 10.000 a 1.000.000, 15.000 a 500.000, 25.000 a 250.000 o 35.000 a 150.000.

Los procedimientos descritos aquí producen polímero con un calor de fusión,  $\Delta H_f$ , de 1-30 J/g, 2-20 J/g, o 3-10 J/g. En otra forma, los procedimientos descritos aquí producen polímeros que tienen un  $\Delta H_f$  de hasta 110 J/g, como alternativa 50 a 110 J/g, como alternativa 70 a 100 J/g.

45 Los procedimientos descritos aquí pueden producir polímeros que tienen poca ceniza o resto metálico procedente de catalizador o soportes. Los contenidos típicos de cenizas en las mezclas de productos obtenidas en el procedimiento descrito aquí pueden ser menores que 1000 ppm en peso, o menores que 500 ppm en peso, o menores que 100 ppm en peso, o menores que 50 ppm en peso, o menores que 10 ppm en peso. En otra forma, los polímeros producidos aquí comprenden menos de 1% en peso de residuo de soporte, o menos de 0,1% en peso, o menos de 100 ppm en peso, o menos de 10 ppm en peso. En una forma particular, los polímeros producidos aquí comprenden menos de 1% en peso de sílice, o menos de 0,1% en peso de sílice, o menos de 100 ppm en peso de sílice, o menos de 10 ppm en peso de sílice.

Como comonomero, se pueden usar dienos para incrementar el peso molecular del polímero resultante y crear ramificación de cadena larga. Como comonomero, se puede usar cloruro de vinilo para incrementar el grado de terminación vinílica en el polímero.

5 Los procedimientos descritos aquí pueden producir polipropileno ramificado con cadena larga. La ramificación de cadena larga se puede lograr usando los procedimientos descritos aquí independientemente de que se usen  $\alpha,\omega$ -dienos adicionales u otro dieno tal como vinilnorborneno. En una forma, se usa menos de 0,5% en peso de dieno en la alimentación combinada a cualquier tren de polimerización del banco de reactores. Como alternativa, se usa menos de 0,4% en peso, o 0,3% en peso, o 0,2% en peso, o 1000 ppm en peso, o 500 ppm en peso, o 200 ppm en peso, o 100 ppm en peso.

10 En algunas formas, los procedimientos descritos aquí implican usar como comonómero un  $\alpha,\omega$ -diene y los copolímeros de olefina/ $\alpha,\omega$ -diene que resultan de ese uso. Adicionalmente, los procedimientos descritos aquí implican una reacción de copolimerización de monómeros olefínicos, en los que la reacción incluye copolimerización de propileno y etileno con un  $\alpha,\omega$ -diene y los copolímeros que se obtienen. Estos copolímeros se pueden emplear en una variedad de artículos, incluyendo, por ejemplo, películas, fibras, tales como fibras unidas por hilatura y sopladadas en fundido, tejidos, tales como tejidos no tejidos, y artículos moldeados. Más particularmente, estos artículos incluyen, por ejemplo, películas coladas, películas orientadas, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, artículos espumados, laminados de espuma, y artículos termoconformados.

15 Se debería observar que aunque se describen  $\alpha,\omega$ -dienos lineales, también se pueden emplear otros dienos para obtener polímeros usando los procedimientos descritos aquí. Estos incluirían  $\alpha,\omega$ -dienos ramificados, sustituidos, tales como 2-metil-1,9-decadieno; dienos cíclicos, tales como vinilnorborneno; o tipos aromáticos, tales como divinilbenceno.

20 Otras formas incluyen copolímeros que tienen de 98 a 99,999% en peso de unidades olefínicas, y de 0,001 a 2,000% en peso de unidades  $\alpha,\omega$ -diénicas. Las formas copoliméricas pueden tener un peso molecular medio ponderal de 50.000 a 2.000.000, temperaturas de cristalización de 50°C a 140°C, y una velocidad de flujo del fundido (MFR) de 0,1 dg/min. a 1500 dg/min. Estas formas presentan intrínsecamente temperaturas de cristalización elevadas, aunque no hay necesidad de agentes nucleantes añadidos externamente.

25 En otras formas, el copolímero incluye de 90 a 99,999% en peso de unidades propilénicas, de 0,000 a 8% en peso de unidades olefínicas distintas de unidades propilénicas, y de 0,001 a 2% en peso de unidades  $\alpha,\omega$ -diénicas. Las formas copoliméricas pueden tener pesos moleculares medios ponderales de 20.000 a 2.000.000, temperaturas de cristalización (sin la adición de agentes nucleantes externos) de 115°C a 135°C y MFRs de 0,1 dg/min. a 100 dg/min. La olefina acompañante puede ser cualquiera de  $\alpha$ -olefinas de  $C_2$ - $C_{20}$ , diolefinas (con una olefina interna), y sus mezclas. Más específicamente, las olefinas incluyen etileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, y 1-dodeceno.

30 Los copolímeros de polipropileno isotáctico obtenidos en condiciones supercríticas incluyen etileno y comonómeros de  $C_4$ - $C_{12}$  tales como buteno-1, 3-metilpenteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, y octeno-1. Los procedimientos de mezclado en línea descritos aquí pueden preparar estos copolímeros sin el uso de disolvente, o en un entorno con una concentración baja de disolventes.

35 Los polímeros propilénicos producidos típicamente comprenden 0 a 60% en peso de un comonómero, o 1 a 50% en peso, o 2 a 40% en peso, o 4 a 30% en peso, o 5 a 25% en peso, o 5 a 20% en peso, y tienen uno o más de:

1. un calor de fusión,  $\Delta H_f$ , de 30 J/g o más, o 50 J/g o más, o 60 o más, o 70 o más, u 80 o más, o 90 o más, o 95 o más, o 100 o más, o 105 o más, o un  $\Delta H_f$  de 30 J/g o menos, o 20 J/g o 0;
- 40 2. un peso molecular medio ponderal (según se mide mediante GPC DRI) de 20.000 o más, o 30.000 a 1.000.000, o 50.000 a 500.000, o 50.000 a 400.000;
3. una velocidad de flujo del fundido de 0.1 dg/min. o más, o 0,5 dg/min. o más, o 1,0 dg/min. o más, o entre 0,1 y 10.000 dg/min.;
4. una temperatura de fusión pico de 55°C o más, o 75°C o más, o 100°C o más, o 125°C o más, o 150°C o más, entre 145 y 165°C;
- 45 5. una  $M_w/M_n$  (según se mide mediante GPC DRI) de 1,5 a 20, o 1,5 a 10, o 1,8 a 4.

En otra forma, los polímeros producidos mediante los procedimientos descritos aquí tienen una viscosidad en fundido menor que 10.000 centipoises a 180°C según se mide en un viscosímetro de Brookfield, o entre 1000 y 3000 cP para algunas formas (tal como empaquetamiento y adhesivos), o entre 5000 y 10.000 cP para otras aplicaciones.

Mezclas poliméricas y aditivos poliméricos:

50 En algunas formas, las mezclas poliméricas producidas mediante el procedimiento de mezclado de polímeros en línea en fase fluida descrito aquí incluye dos o más polímeros, incluyendo, pero sin limitarse a, polímero o polímeros termoplásticos y/o elastómero o elastómeros.

Un "polímero o polímeros termoplásticos" es un polímero que se puede fundir por calor y después se puede enfriar sin un cambio apreciable de las propiedades. Los polímeros termoplásticos incluyen típicamente, pero no se limitan a, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliacetales, polilactonas, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, polióxido de fenileno, polisulfuro de fenileno, resinas de estireno-acrilonitrilo, estireno-anhídrido maleico, poliimididas, policetonas aromáticas, o mezclas de dos o más de los anteriores. Las poliolefinas incluyen, pero no se limitan a, polímeros que comprenden una o más olefinas de C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> lineales, ramificadas o cíclicas, polímeros que comprenden propileno copolimerizado con una o más olefinas de C<sub>2</sub> o C<sub>4</sub> a C<sub>40</sub>, alfa-olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, o  $\alpha$ -olefinas de C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>. También, las poliolefinas incluyen, pero no se limitan a, polímeros que comprenden etileno, incluyendo, pero sin limitarse a, etileno copolimerizado con una olefina de C<sub>3</sub> a C<sub>40</sub>, una alfa-olefina de C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, propileno y/o buteno.

"Elastómeros" engloba todos los cauchos naturales y sintéticos, incluyendo los definidos en ASTM D1566. Los ejemplos de elastómeros útiles incluyen, pero no se limitan a, caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-propileno-monomero diénico, cauchos de copolímeros de bloques estirénicos (incluyendo SI, SIS, SB, SBS, SEBS, en los que S = estireno, I = isobutireno, y B = butadieno), caucho de butilo, caucho de halobutilo, copolímeros de isobutileno y para-alkilestireno, copolímeros halogenados de isobutileno y para-alkilestireno, caucho natural, poliisopreno, copolímeros de butadieno con acrilonitrilo, policloropreno, caucho de acrilato de alquilo, caucho de isopreno clorado, caucho de acrilonitrilo-isopreno clorado, caucho de polibutadieno (tanto cis como trans).

En otra forma, las mezclas de polímeros producidas aquí pueden incluir uno o más de polipropileno isotáctico, polipropileno muy isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero al azar de propileno y etileno y/o buteno y/o hexeno, polibuteno, etileno-acetato de vinilo, polietileno de baja densidad (densidad 0,915 a menos de 0,935 g/cm<sup>3</sup>), polietileno de baja densidad lineal, polietileno de densidad ultrabaja (densidad 0,86 a menos de 0,90 g/cm<sup>3</sup>), polietileno de densidad muy baja (densidad 0,90 a menos de 0,915 g/cm<sup>3</sup>), polietileno de densidad media (densidad 0,935 a menos de 0,945 g/cm<sup>3</sup>), polietileno de alta densidad (densidad 0,945 a 0,98 g/cm<sup>3</sup>), etileno-acetato de vinilo, etileno-acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico, polimetacrilato de metilo o cualesquiera otros polímeros polimerizables mediante un procedimiento de radicales libres a alta presión, policloruro de vinilo, polibuteno-1, polibuteno isotáctico, resinas de ABS, caucho de etileno-propileno (EPR), EPR vulcanizado, EPDM, copolímero de bloques, copolímeros de bloques estirénicos, poliamidas, policarbonatos, resinas de PET, polietileno reticulado, polímeros que son un producto de hidrólisis de EVA que equivalen a un copolímero de etileno-alcohol vinílico, polímeros de monómeros aromáticos tales como poliestireno, poli-1 ésteres, poliacetal, polifluoruro de vinilideno, polietilenglicoles y/o poliisobutileno.

En otra forma, los elastómeros se mezclan usando los procedimientos descritos aquí para formar composiciones endurecidas de caucho. En algunas formas, la composición endurecida de caucho es un sistema de dos (o más) fases, en el que el elastómero es una fase discontinua, y el polímero producido aquí es una fase continua. Esta mezcla se puede combinar con agentes de pegajosidad y/u otros aditivos como se describen aquí.

En otra forma, las mezclas de polímeros producidas mediante los procedimientos descritos aquí pueden incluir elastómeros u otros polímeros blandos para formar copolímeros de impacto. En algunas formas, la mezcla es un sistema de dos (o más) fases, en el que el elastómero o polímero blando es una fase discontinua, y otro polímero o polímeros es una fase continua. Las mezclas producidas aquí se pueden combinar con agentes de pegajosidad y/u otros aditivos como se describen aquí.

En algunas formas, las mezclas de polímeros descritas aquí incluyen polietilenos metalocénicos (mPEs) o polipropilenos metalocénicos (mPPs). Los homopolímeros o copolímeros de mPE y mPP se producen típicamente usando catalizadores de metales de transición con mono-o bis-ciclopentadienilo, en combinación con un activador de aluminóxano y/o un anión no coordinante en disolución, suspensión, alta presión, o fase gaseosa. El catalizador y el activador pueden estar soportados o no soportados, y los anillos ciclopentadienílicos pueden estar sustituidos o no sustituidos. Los varios productos comerciales producidos con tales combinaciones de catalizador/activador están comercialmente disponibles de ExxonMobil Chemical Company en Baytown, Tejas con los nombres comerciales EXCEED™, ACHIEVE™ y EXACT™. Para más información sobre los métodos y catalizadores/activadores para producir tales homopolímeros y copolímeros, véanse los documentos WO 94/26816; WO 94/03506; EPA 277.003; EPA 277.004; patente U.S. n° 5.153.157; patente U.S. n° 5.198.401; patente U.S. n° 5.240.894; patente U.S. n° 5.017.714; CA 1.268.753; patente U.S. n° 5.324.800; EPA 129.368; patente U.S. n° 5.264.405; EPA 520.732; WO 92/00333; patente U.S. n° 5.096.867; patente U.S. n° 5.507.475; EPA 426.637; EPA 573.403; EPA 520.732; EPA 495.375; EPA 500.944; EPA 570.982; WO 91/09882; WO 94/03506 y patente U.S. n° 5.055.438.

En algunas formas, las mezclas de polímeros producidas mediante los procedimientos descritos aquí incluyen un polímero en una cantidad de 10 a 99% en peso, basado en el peso de los polímeros en la mezcla, o 20 a 95% en peso, o al menos 30 a 90% en peso, o al menos 40 a 90% en peso, o al menos 50 a 90% en peso, o al menos 60 a 90% en peso, o al menos 70 a 90% en peso, constituyendo uno o más polímeros diferentes el resto de la mezcla.

En otra forma, las mezclas de polímeros en línea se producen a partir de polímeros a base de propileno obtenidos en condiciones de polimerización homogéneas, particularmente en condiciones de polimerización homogéneas en masa, tal como polimerización supercrítica homogénea en masa o polimerización en disolución en masa, y comprenden lo siguiente:

(a) 10-20% en peso de polipropileno isotáctico con MFR de 0,8-10.000 g/10 min. y temperaturas pico de fusión de 80-165°C, más 80-90% en peso de copolímero cristalizante de etileno-propileno que comprende un 10-16% en peso de contenido de etileno y MFR de 0,8-100 g/10 min., o

5 (b) 15-90% en peso de polipropileno isotáctico con MFR de 0,8-10.000 g/10 min. y temperaturas pico de fusión de 80-165°C, más 10-85% en peso de copolímero propilénico de cristalinidad propilénica isotáctica que comprende un contenido de 1-20% en peso de etileno o 1-40% en peso de hexeno-1 o 1-30% en peso de buteno-1 y MFR de 0,8-100 g/10 min., o

10 (c) 10-30% en peso de polipropileno isotáctico con MFR de 0,8-10.000 g/10 min. y temperaturas pico de fusión de 80-165°C, más 90-70% en peso de homo- o copolímero de baja cristalinidad (0-30 J/g) con MFR de 0,8-500 g/10 min., o

15 Las mezclas de polímeros en línea producidas mediante el procedimiento descrito aquí también se pueden mezclar con otros polímeros y aditivos usando el procedimiento de mezclado en línea para otros polímeros y aditivos representado en la FIG. 11, en un procedimiento de extrusión aguas abajo de los procedimientos de polimerización/separación/mezclado en línea descritos aquí, o se pueden mezclar en un procedimiento fuera de línea formador de compuesto.

20 Cualquiera de los polímeros anteriores incluidos en las mezclas de polímeros en línea producidas por los procedimientos descritos aquí se puede funcionalizar. Funcionalizar significa que el polímero se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Las formas de ácidos o anhídridos insaturados incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un doble enlace y al menos un grupo carbonilo. Los ácidos representativos incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. El compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo (-C=O). Los ejemplos no limitantes incluyen ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, alfa-metilcrotónico, y cinámico, así como sus anhídridos, ésteres y derivados salinos. Una forma particular es anhídrido maleico. El ácido o anhídrido insaturado está presente en 0,1% en peso a 5% en peso, o en 0,5% en peso a 4% en peso, o en 1 a 3% en peso, basado en el peso de la resina hidrocarbonada y el ácido o anhídrido insaturado.

30 Los agentes de pegajosidad también se pueden mezclar en línea mediante los procedimientos descritos aquí (véase la FIG. 11), en línea vía un procedimiento de extrusión aguas abajo de los procedimientos de polimerización/separación/mezclado en línea descritos aquí, o en un procedimiento fuera de línea formador de compuestos. Los ejemplos de agentes de pegajosidad útiles incluyen, pero no se limitan a, resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de hidrocarburos alifáticos modificadas con aromáticos, resinas de policiclopentadieno hidrogenadas, resinas de policiclopentadieno, colofonias de goma, ésteres de colofonia de goma, colofonias de madera, ésteres de colofonia de madera, colofonias de taloilo, ésteres de colofonia de taloilo, politerpenos, politerpenos modificados aromáticos, terpenos fenólicos, resinas de policiclopentadieno hidrogenadas modificadas con aromáticos, resina alifática hidrogenada, resinas aromáticas alifáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados y terpenos modificados, y ésteres de colofonia hidrogenada. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad está hidrogenado. En otras realizaciones, el agente de pegajosidad no es polar. Los agentes de pegajosidad no polares están sustancialmente libres de monómeros que tienen grupos polares. Los grupos polares generalmente no están presentes; sin embargo, si están presentes, no están presentes en más de 5% en peso, o no más de 2% en peso, o no más de 0,5% en peso. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad tiene un punto de reblandecimiento (Anillo y Bola, según se mide mediante ASTM 3-28) de 80°C a 140°C, o 100°C a 130°C. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad está funcionalizado. Por funcionalizado se quiere decir que la resina de hidrocarburo se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Los ácidos o anhídridos insaturados útiles incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un doble enlace y al menos un grupo carbonilo. Los ácidos representativos incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. El compuesto orgánico puede contener una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo (-C=O). Los ejemplos no limitantes incluyen ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, alfa-metilcrotónico, y cinámico, así como sus anhídridos, ésteres y derivados de sales. Es particularmente útil el anhídrido maleico. El ácido o anhídrido insaturado puede estar presente en el agente de pegajosidad en una cantidad de 0,1% en peso a 10% en peso, o 0,5% en peso a 7% en peso, o 1 a 4% en peso, basado en el peso de la resina de hidrocarburo y el ácido o anhídrido insaturado.

50 El agente de pegajosidad, si está presente, está presente típicamente en una cantidad de 1% en peso a 50% en peso, basado en el peso de la mezcla, o 10% en peso a 40% en peso, o 20% en peso a 40% en peso. Generalmente, sin embargo, el agente de pegajosidad no está presente, o si está presente, está presente en una cantidad menor que 10% en peso, o menor que 5% en peso, o menor que 1% en peso.

55 En otra forma, las mezclas de polímeros producidas mediante los procedimientos descritos aquí comprenden además un agente de reticulación. El agente de reticulación se puede mezclar en línea mediante los procedimientos descritos aquí (véase la FIG. 11), en línea vía un procedimiento de extrusión aguas abajo de los procedimientos de polimerización/separación/mezclado en línea descritos aquí, o en un procedimiento fuera de línea formador de compuestos. Los agentes de reticulación útiles incluyen aquellos que tienen grupos funcionales que pueden reaccionar con el grupo ácido o anhídrido, e incluyen alcoholes, multioles, aminas, diaminas y/o triaminas. Los

ejemplos no limitantes de agentes de reticulación útiles incluyen poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriammina, hexametildiamina, dietilaminopropilamina, y/o mentanodiamina.

5 En otra forma, las mezclas de polímeros producidas mediante los procedimientos descritos aquí y/o sus mezclas, comprenden además aditivos típicos conocidos en la técnica, tales como cargas, agentes cavitantes, antioxidantes, tensioactivos, adyuvantes, plastificantes, bloque, antibloque, mezclas madre de color, pigmentos, tintes, auxiliares del procesamiento, estabilizantes de la radiación UV, neutralizadores, lubricantes, ceras, agentes nucleantes y/o agentes aclaradores. Estos aditivos pueden estar presentes en las cantidades típicamente eficaces bien conocidas en la técnica, tales como 0,001% en peso a 10% en peso. Estos aditivos se pueden mezclar en línea mediante los procedimientos descritos aquí (véase la FIG. 11), en línea vía un procedimiento de extrusión aguas abajo de los procedimientos de polimerización/separación/mezclamiento en línea descritos aquí, o en un procedimiento fuera de línea formador de compuestos.

10 Las cargas, agentes cavitantes y/o agentes nucleantes útiles incluyen dióxido de titanio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sílice, dióxido de silicio, negro de humo, arena, perlas de vidrio, agregados minerales, talco y arcilla. Los agentes nucleantes del tipo no aclaradores incluyen, pero no se limitan a, benzoato de sodio, Amfine NA 11, Amfine NA 21, y Milliken HPN 68.

15 Los antioxidantes y estabilizantes de la radiación UV útiles incluyen antioxidantes fenólicos, tales como Irganox 1010, Irganox 1076, ambos disponibles de Ciba-Geigy. Los aceites pueden incluir aceites parafínicos o nafténicos tales como Primol 352, o Primol 876, disponibles de ExxonMobil Chemical France, S.A. en Paris, Francia. Los aceites pueden incluir aceites nafténicos alifáticos, aceites blancos, o similares.

20 Los plastificantes y/o adyuvantes pueden incluir aceites minerales, polibutenos y ftalatos. Los plastificantes pueden incluir ftalatos tales como ftalato de diisoundecilo (DIUP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalatos de dioctilo (DOP) y polibutenos, tales como Parapol 950 y Parapol 1300 disponibles de ExxonMobil Chemical Company en Houston Tejas. Los plastificantes adicionales incluyen aquellos descritos en el documento WO 0118109 A1, en la Solicitud de Patente U.S. nº Publicación US 2004/0106723, y en la Publicación US 2006/0025545.

25 Los auxiliares del procesamiento, lubricantes, ceras, y/o aceites útiles incluyen productos de bajo peso molecular, tales como cera, aceite o polímero de  $M_n$  bajo (bajo quiere decir  $M_n$  por debajo de 5000, o por debajo de 4000, o por debajo de 3000, o por debajo de 2500). Las ceras útiles incluyen ceras polares o no polares, ceras funcionalizadas, ceras de polipropileno, ceras de polietileno, y modificadores de ceras.

30 Las ceras funcionalizadas útiles incluyen aquellas modificadas con un alcohol, un ácido o una cetona. Funcionalizada significa que el polímero se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Los ácidos o anhídridos insaturados útiles incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contiene al menos un doble enlace y al menos un grupo carbonilo. Los ácidos representativos incluyen ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. El compuesto orgánico puede contener una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo ( $-C=O$ ). Los ejemplos no limitantes incluyen ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, alfa-metilcrotónico, y cinámico, así como sus anhídridos, ésteres y derivados de sales. El anhídrido maleico es particularmente útil. El ácido o anhídrido insaturado puede estar presente en una cantidad de 0,1% en peso a 10% en peso, o 0,5% en peso a 7% en peso, o 1 a 4% en peso, basado en el peso de la resina de hidrocarburo y el ácido o anhídrido insaturado. Los ejemplos incluyen ceras modificadas con metilcetona, anhídrido maleico o ácido maleico. Los polímeros de bajo  $M_n$  incluyen polímeros de alfa-olefinas inferiores tales como propileno, buteno, penteno y hexeno. Un polímero útil incluye polibuteno que tiene un  $M_n$  menor que 1000 g/mol. Un ejemplo de tal polímero está disponible con el nombre comercial PARAPOL™ 950 de ExxonMobil Chemical Company. PARAPOL™ 950 es un polímero de polibuteno líquido que tiene un  $M_n$  de 950 g/mol y una viscosidad cinemática de 220 cSt a 100°C, según se mide mediante ASTM D 445.

45 Los agentes aclaradores útiles incluyen, pero no se limitan a, la familia de aclaradores de tipo benzalsorbitoles, y más particularmente dibenzalsorbitol (Millad 3905), di-p-metilbenzalsorbitol (Milliad 3940), y bis-3,4-dimetilbenzalsorbitol (Milliad 3988).

#### Aplicaciones:

50 Las mezclas de polímeros producidas mediante los procedimientos descritos aquí se usan típicamente en cualquier aplicación termoplástica o elastomérica conocida. Los ejemplos no limitantes incluyen usos en partes moldeadas, películas, cintas, láminas, tuberías, mangueras, laminados, revestimiento de alambres y cables, adhesivos, suelas de zapatos, parachoques, juntas, fuelles, películas, fibras, fibras elásticas, tejidos no tejidos, hilados, sellantes, batas quirúrgicas y dispositivos médicos.

55 Se ha intentado describir todas las realizaciones y aplicaciones de la materia objeto descrita que se podrían prever razonablemente. Sin embargo, pueden haber modificaciones insustanciales no previsibles que permanecen como equivalentes. Aunque la presente invención se ha descrito conjuntamente con sus realizaciones específicas ejemplares, es evidente que muchas alteraciones, modificaciones y variaciones serán manifiestas para los expertos en la técnica a la luz de la descripción anterior sin separarse del espíritu o alcance de la presente descripción. En

consecuencia, la presente descripción está destinada a abarcar tales alteraciones, modificaciones y variaciones de la descripción detallada anterior.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de mezclado en línea para polímeros, que comprende:

(a) proporcionar dos o más trenes de reactores configurados en paralelo y un separador de alta presión aguas abajo conectado de forma fluida a los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo;

5 (b) poner en contacto en los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo 1) monómeros olefínicos que tienen dos o más átomos de carbono, 2) uno o más sistemas catalíticos, 3) uno o más comonómeros opcionales, 4) uno o más depuradores opcionales, y 5) uno o más diluyentes inertes o disolventes inertes opcionales,

10 en el que el sistema de polimerización para al menos uno de los trenes de reactores configurados en paralelo está a una temperatura por encima de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida, a una presión no menor que 10 MPa por debajo de la presión del punto de turbidez y menor que 1500 MPa, está en su estado fluido denso, y está por encima de su temperatura crítica y presión crítica,

en el que al menos uno de los trenes de reactores incluye un monómero olefínico que tiene tres o más átomos de carbono,

15 en el que el sistema de polimerización para cada tren de reactores comprende los monómeros olefínicos, cualquier comonómero presente, cualquier diluyente inerte o disolvente inerte presente, cualquier depurador presente, y el producto polimérico,

en el que el sistema catalítico para cada tren de reactores comprende uno o más precursores catalíticos, uno o más activadores, y opcionalmente uno o más soportes catalíticos;

20 en el que el uno o más sistemas catalíticos se escogen de catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores metalocénicos, catalizadores de ligandos heteroarílicos con metal en el centro no metalocénicos, catalizadores de metales de transición posteriores, y sus combinaciones;

(c) formar un efluente de reactor que incluye una mezcla de polímero-monómero en fase fluida homogénea en cada tren de reactores en paralelo;

25 (d) combinar el efluente de reactor que comprende la mezcla de polímero-monómero en fase fluida homogénea de cada tren de reactores en paralelo para formar un efluente de reactor combinado;

(e) hacer pasar el efluente de reactor combinado a través del separador de alta presión para el mezclado de producto y la separación de producto-alimentación;

30 (f) mantener la temperatura y presión en el separador a alta presión por encima del punto de transición de la fase sólida-fluida pero por debajo de la presión y temperatura del punto de turbidez para formar un sistema de dos fases fluida-fluida que comprende una fase de mezcla rica en polímero y una fase rica en monómero; y

(g) separar la fase rica en monómero de la fase de mezcla rica en polímero para formar una mezcla de polímeros y una fase rica en monómero separada.

35 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en (b) el sistema de polimerización para el al menos uno de los trenes de reactores configurado en paralelo comprende menos de 40% en peso de uno o más disolventes inertes opcionales.

40 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en (b) los sistemas de polimerización para los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo están a temperaturas por encima de las temperaturas de transición de la fase sólida-fluida y presiones no menores que 10 MPa por debajo de las presiones del punto de turbidez, y menores que 1500 MPa.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en (b) los sistemas de polimerización para los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo están a temperaturas por encima de las temperaturas de transición de la fase sólida-fluida y presiones no menores que 10 MPa por debajo de las presiones del punto de turbidez, y menores que 1500 MPa, y comprenden menos de 40% en peso de uno o más disolventes inertes opcionales.

45 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en (b) los sistemas de polimerización para los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo están a temperaturas por encima de las temperaturas de transición de la fase sólida-fluida y presiones no menores que 10 MPa por debajo de las presiones del punto de turbidez, y menores que 1500 MPa, y están por encima de sus temperaturas críticas y presiones críticas.

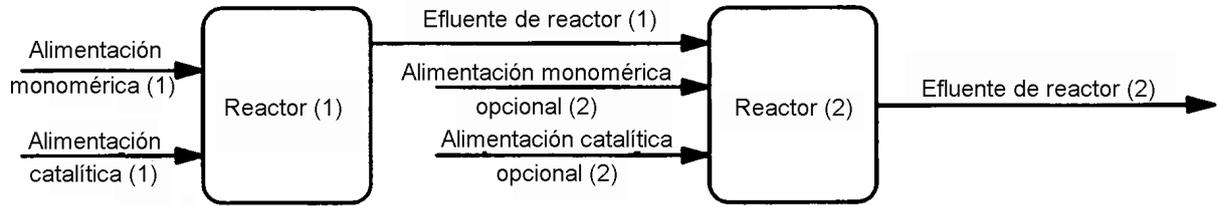
50 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en (b) los sistemas de polimerización para los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo están a temperaturas por encima de las temperaturas de transición de la fase sólida-fluida y presiones no menores que 10 MPa por debajo de las presiones del punto de turbidez, y menores que

1500 MPa, comprenden menos de 40% en peso de uno o más disolventes inertes opcionales, y están por encima de sus temperaturas críticas y presiones críticas.

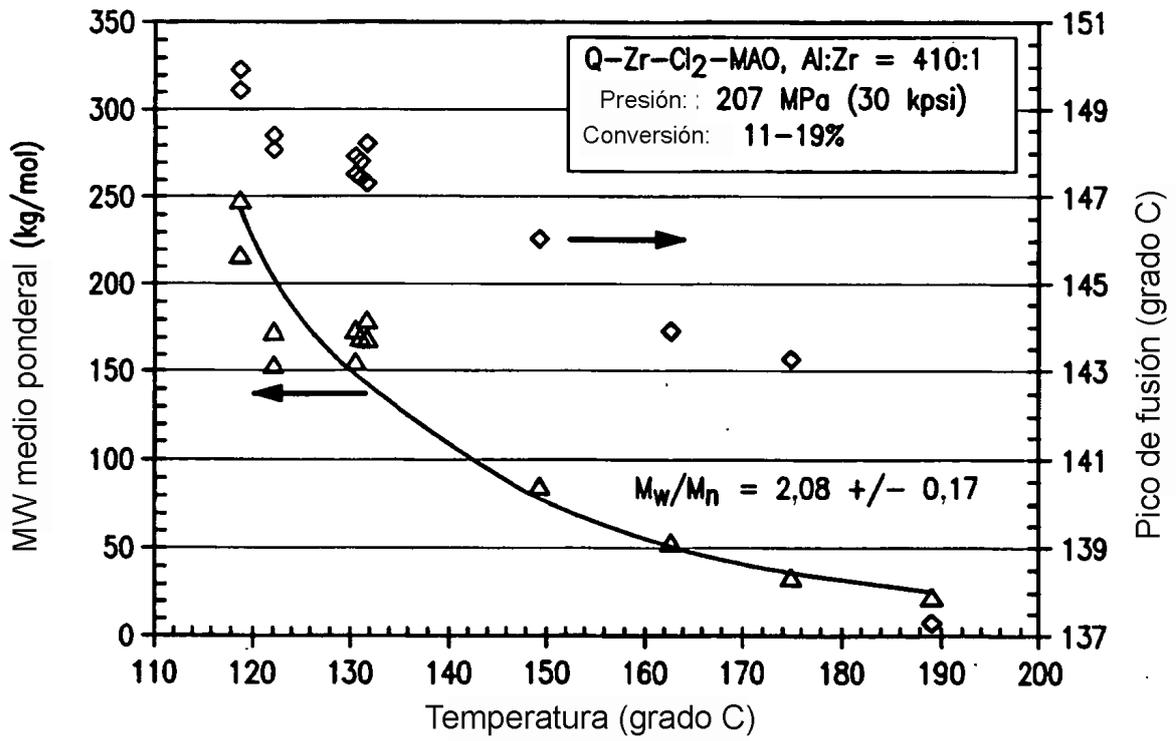
- 5 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo de (b) incluyen uno o más trenes de reactores que operan a una temperatura por debajo de la temperatura de transición de la fase sólida-fluida del sistema de polimerización que forma partículas poliméricas sólidas, y el sistema de polimerización comprende menos de 40% en peso de uno o más disolventes inertes opcionales.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los monómeros olefinicos que tienen tres o más átomos de carbono de (b) comprenden propileno.
- 10 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el uno o más comonómeros opcionales de (b) comprenden uno o más de etileno, propileno, butenos, hexenos, octenos, decenos, o dodecenos.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además reciclar la fase o fases ricas en monómero separadas a los sistemas de polimerización de los dos o más trenes de reactores configurados en paralelo.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, que comprende además eliminar oligómeros de bajo peso molecular, polímeros de bajo peso molecular, o sus combinaciones, de la fase rica en monómero separada.
- 15 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que los oligómeros de bajo peso molecular, los polímeros de bajo peso molecular, o sus combinaciones, se eliminan mediante el uso de al menos un recipiente de separación.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además alimentar el efluente de reactor combinado de (d) a través de una mezcladora estática entre (d) y (e).
- 20 14. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además alimentar un veneno catalítico a uno o más de los efluentes de reactor desde uno o más trenes de reactores en paralelo de (c).
15. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además proporcionar uno o más tanques de almacenamiento, y alimentar desde el uno o más tanques de almacenamiento uno o más polímeros y/o aditivos poliméricos al procedimiento después de (c).
- 25 16. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además una válvula de descenso de la presión para cada tren de reactores configurado en paralelo situado antes del separador o separadores de alta presión.
17. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además alimentar la fase rica en polímero del separador o separadores de alta presión a uno o más separadores de baja presión para separar además los monómeros y otros volátiles de la mezcla de polímeros para formar una mezcla de polímeros enriquecida adicionalmente.
- 30 18. El procedimiento de la reivindicación 17, que comprende además alimentar la mezcla de polímeros enriquecida adicionalmente a un desvolatilizador acoplado para separar adicionalmente otros volátiles de la mezcla de polímeros enriquecida adicionalmente, para formar una mezcla de productos poliméricos.
19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que el desvolatilizador acoplado opera a vacío, permitiendo que la mezcla de polímeros enriquecida adicionalmente elimine por volatilización los monómeros y otros volátiles.
- 35 20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que el desvolatilizador acoplado es una extrusora desvolatilizadora.
21. El procedimiento de la reivindicación 20, en el que se añaden uno o más aditivos poliméricos a la mezcla de productos poliméricos en el separador o separadores de alta presión, el separador o separadores de baja presión, la extrusora desvolatilizadora, o sus combinaciones.
- 40 22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el separador o separadores de alta presión de (e) es una vasija de separación gravimétrica.
23. El procedimiento de las reivindicaciones 15 ó 21, en el que el uno o más aditivos poliméricos se escogen de ceras, polialfaolefinas, antioxidantes, plastificantes, agentes nucleantes y aclaradores, agentes de deslizamiento, retardantes de la llama, estabilizadores del calor y de la radiación UV, agentes antibloqueo, cargas, fibras reforzantes, agentes antiestáticos, agentes lubricantes, agentes colorantes, agentes espumantes, y sus combinaciones.
- 45 24. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que uno o más de los trenes de reactores configurados en paralelo de (a) comprende un reactor tubular, un reactor de autoclave agitado, un reactor de bucle, o sus combinaciones.
- 50 25. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que uno o más de los trenes de reactores configurados en paralelo de (a) comprende dos o más reactores en serie, en el que los dos o más reactores en serie comprenden un reactor tubular seguido de un reactor de autoclave agitado o un reactor tubular seguido de un reactor de bucle.

26. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tiempo de residencia es menor que 60 minutos.

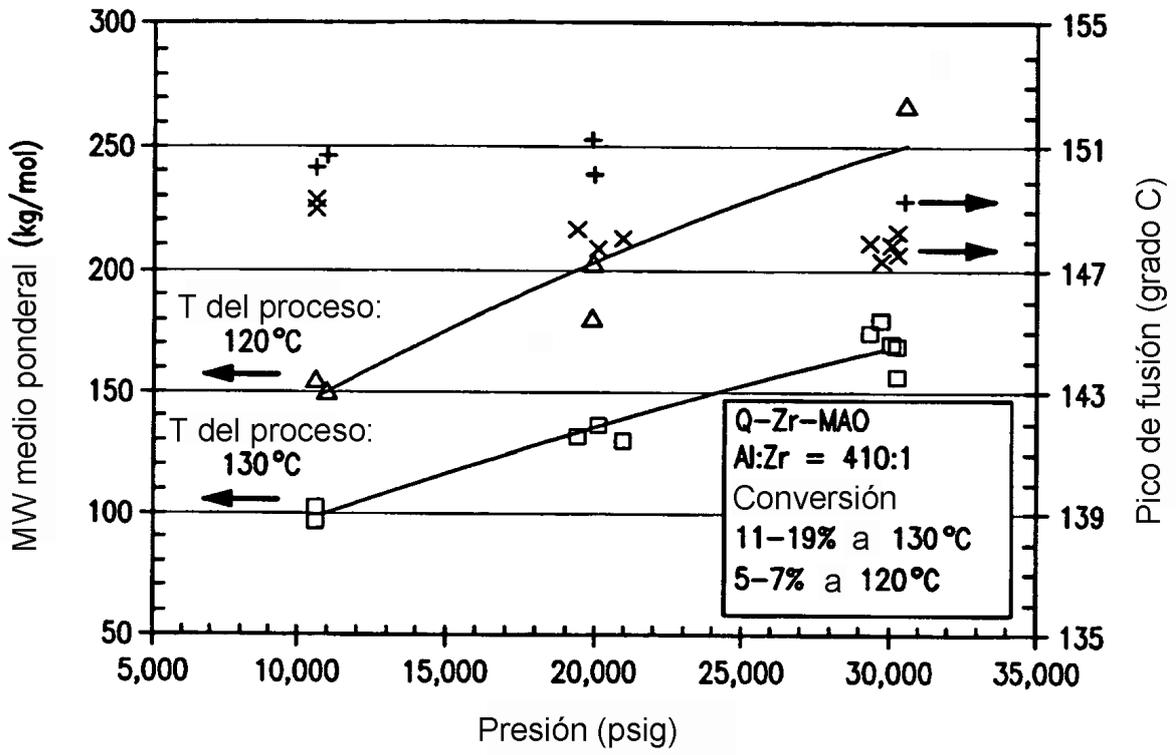
Producción de mezclas de polímeros en configuración de reactores en serie en dos etapas  
(Técnica anterior)



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**

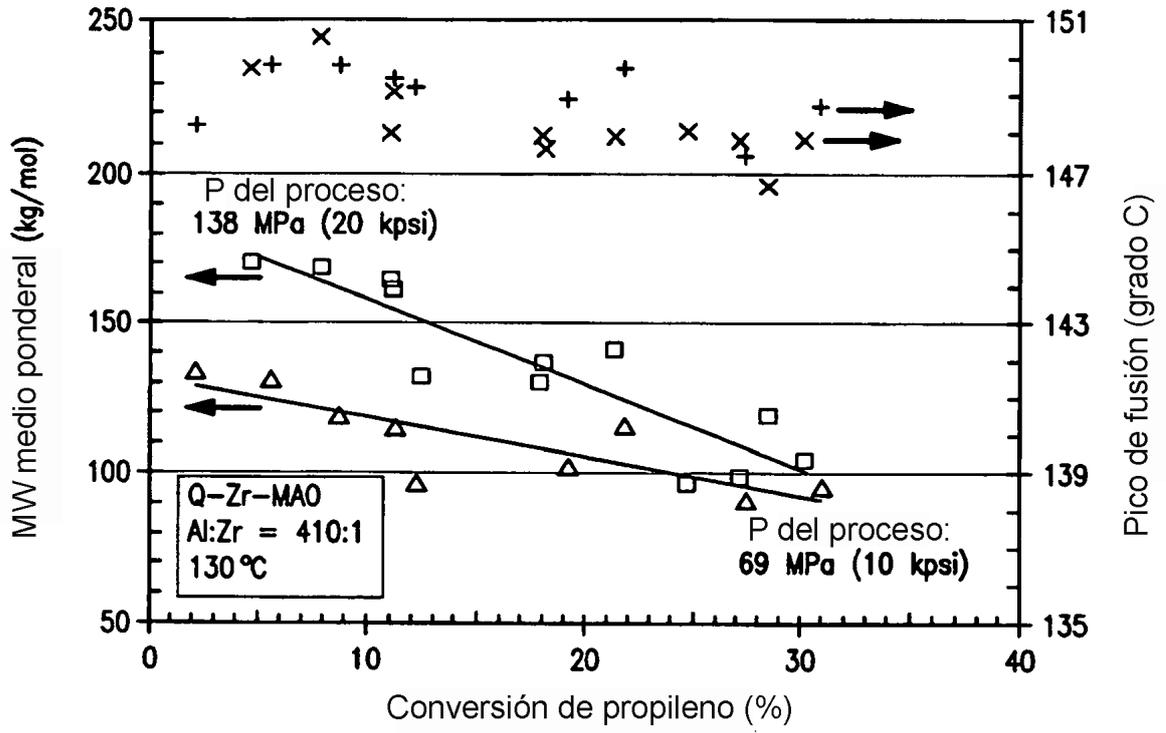
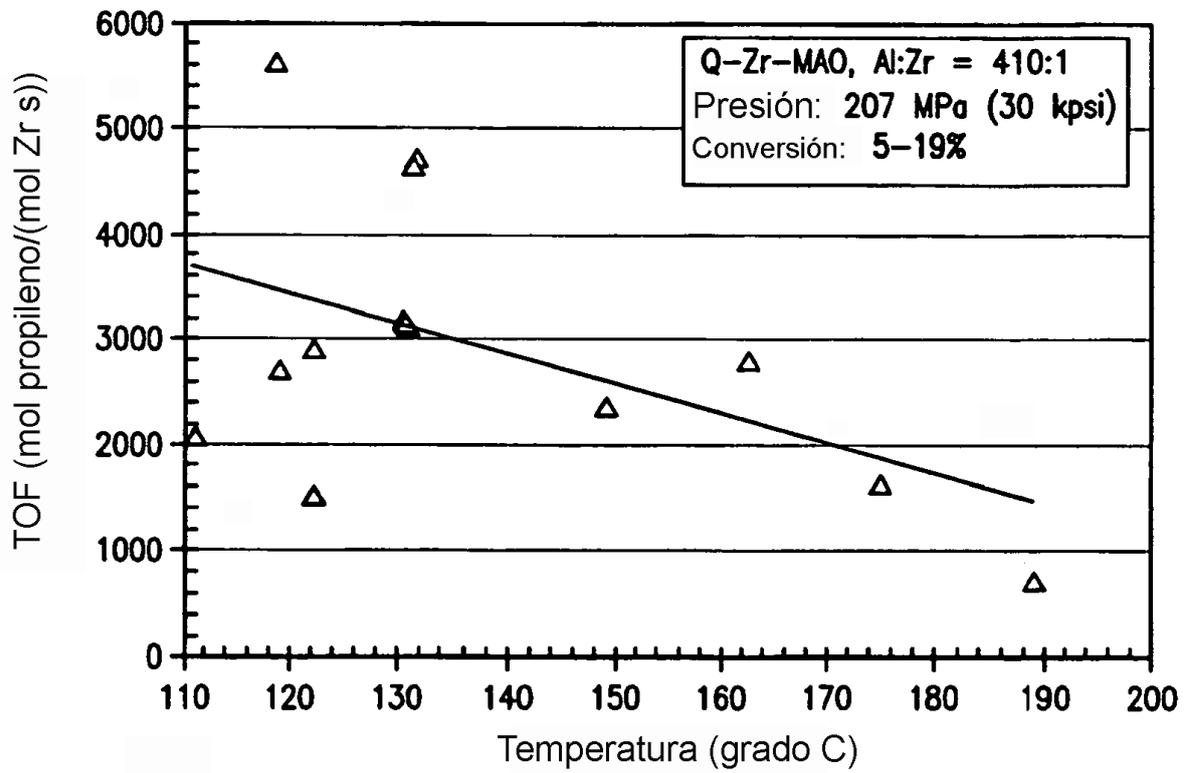
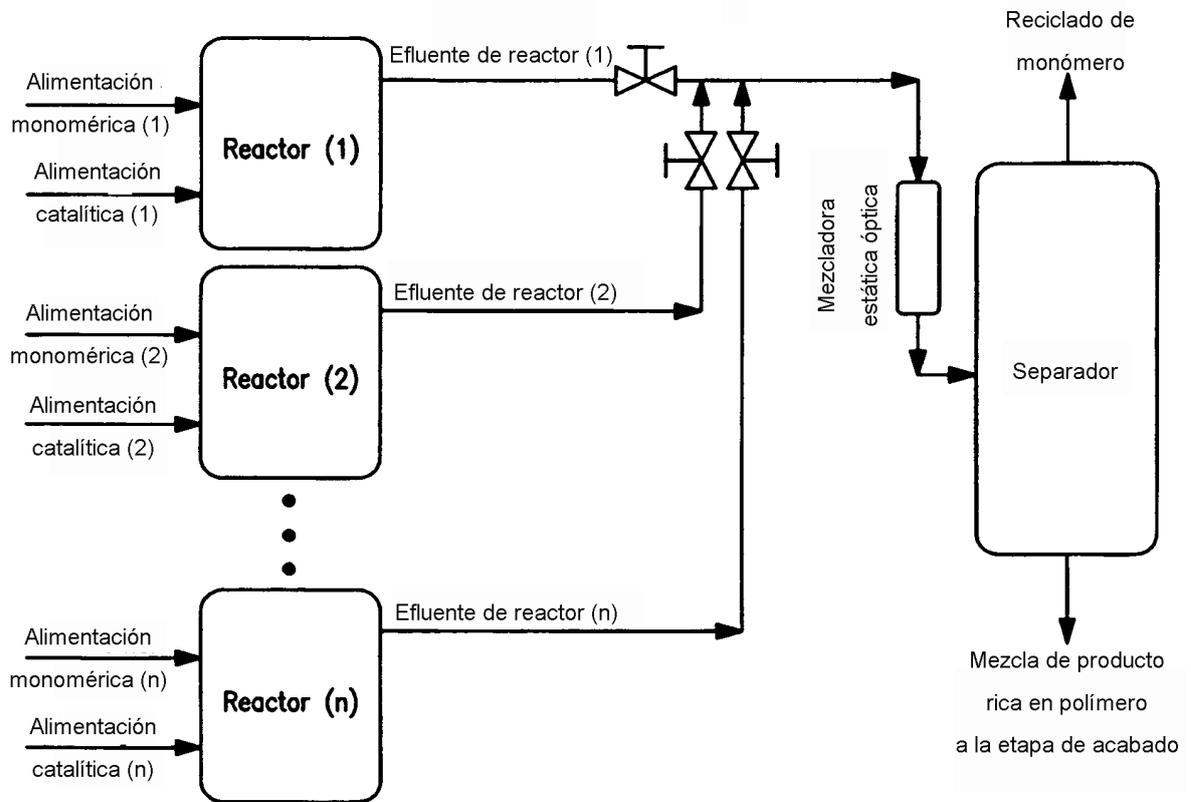


FIG. 4



**FIG. 5**

Procedimiento de mezclamiento de polímeros en línea con una única vasija de separación



**FIG. 6**

Esquema de procedimiento de mezclado de polímeros en línea con múltiples vasijas de separación

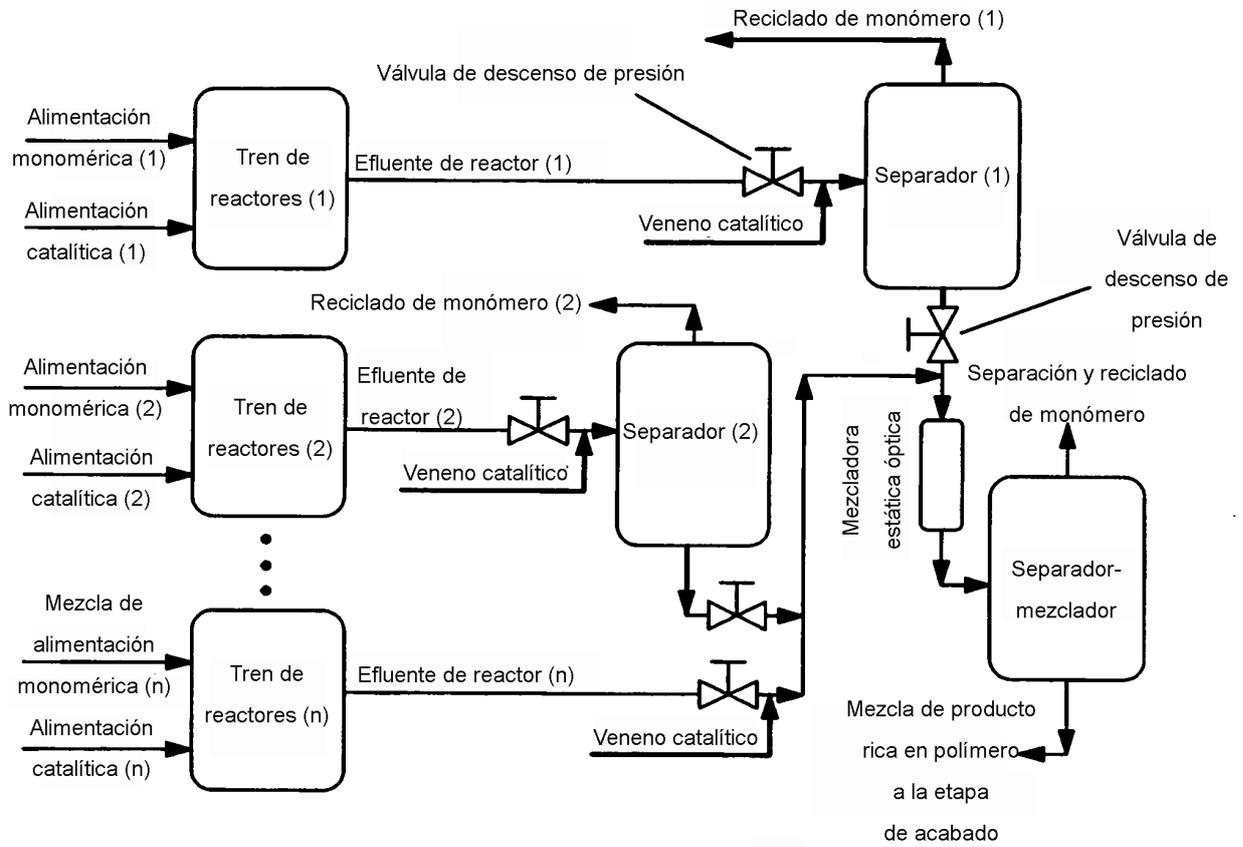


FIG. 7

Mezclamiento de polímeros en línea con tanques de almacenamiento de efluente de producto para control mejorado de la relación de mezcla y una única vasija de separación

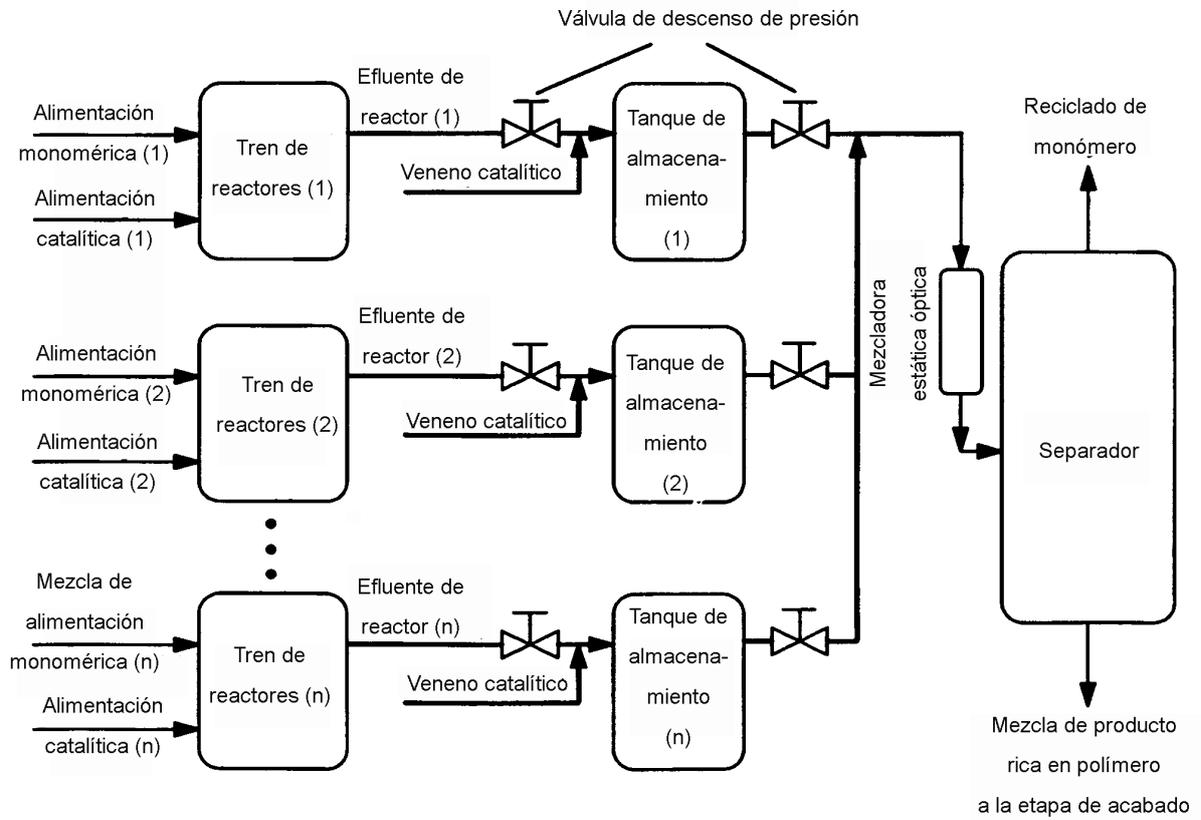
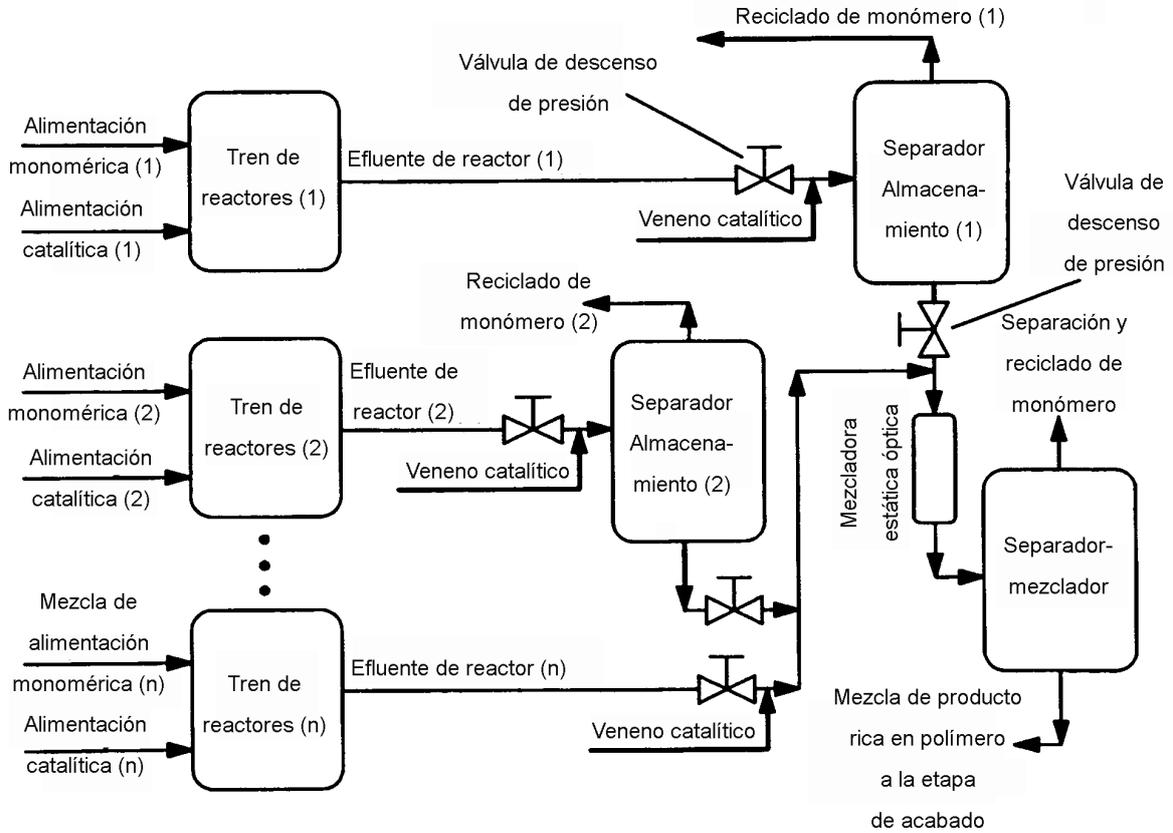


FIG. 8

Mezclamiento de polímeros en línea con tanques de almacenamiento de efluente de producto que también sirven como separadores de monómero/producto para control mejorado de la relación de mezcla y una única vasija de separación



**FIG. 9**

Mezclamiento de polímeros en línea con un tren de reactores en suspensión

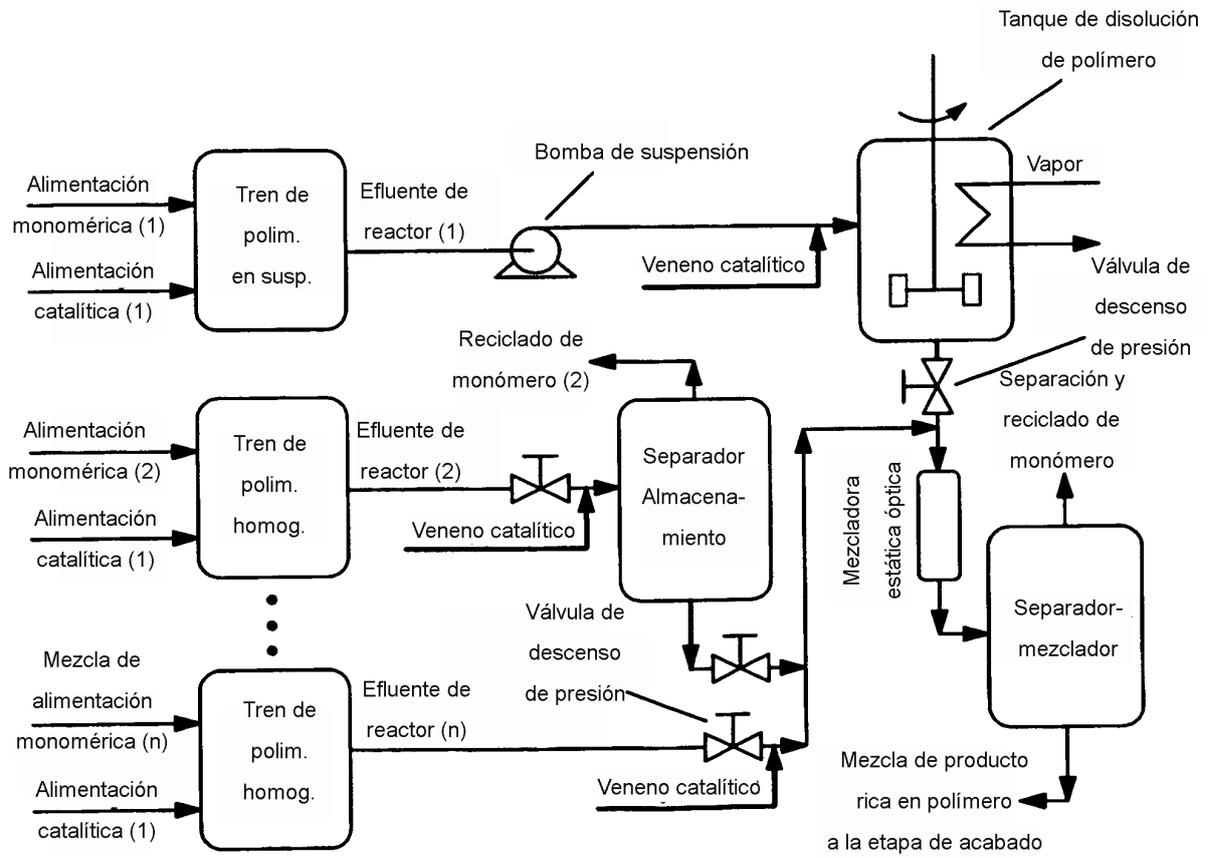
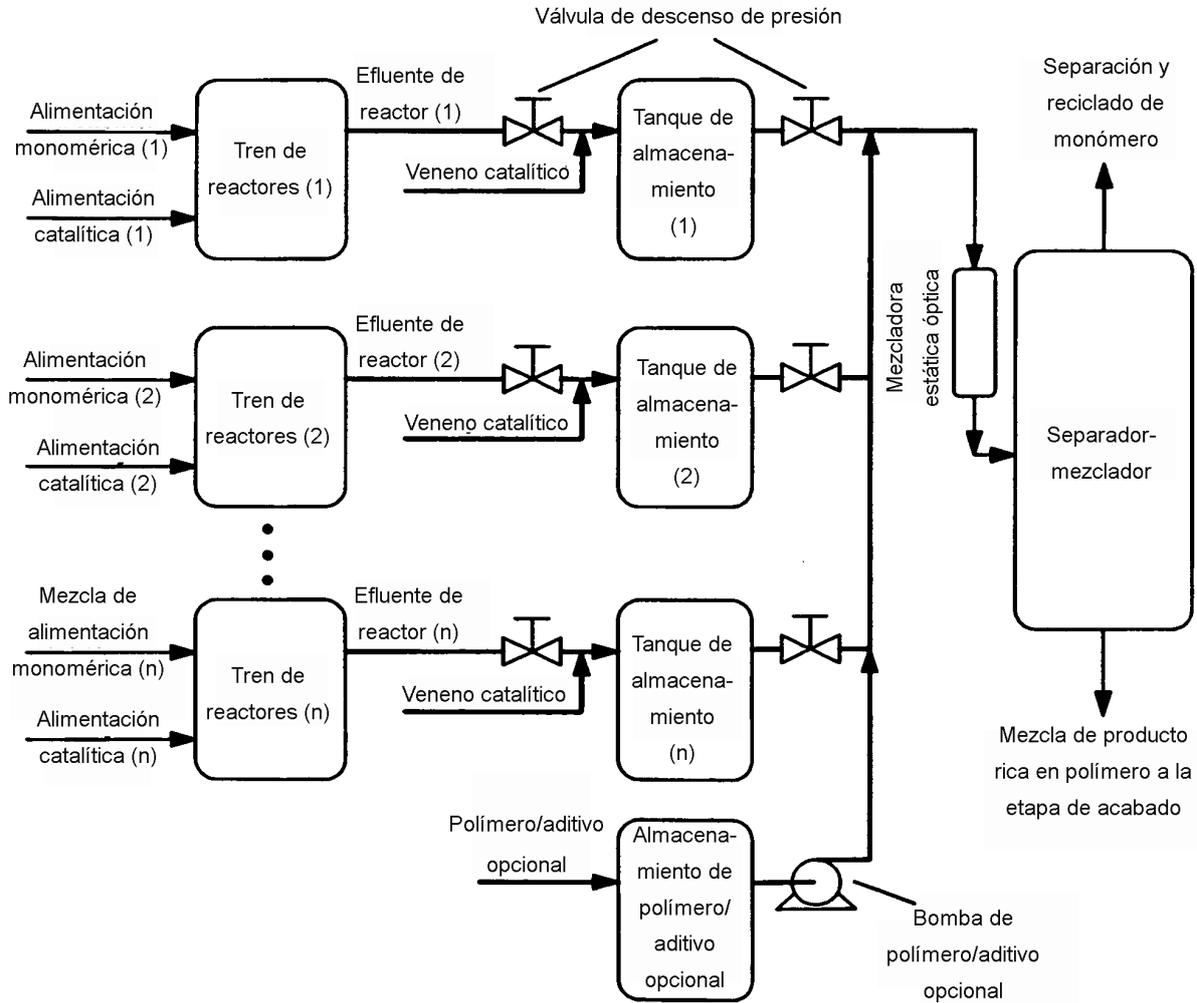


FIG. 10

Mezclamiento de polímeros en línea con tanques de almacenamiento para control mejorado de la relación de mezcla y con la opción de componente de mezclamiento de aditivo/polímero



**FIG. 11**

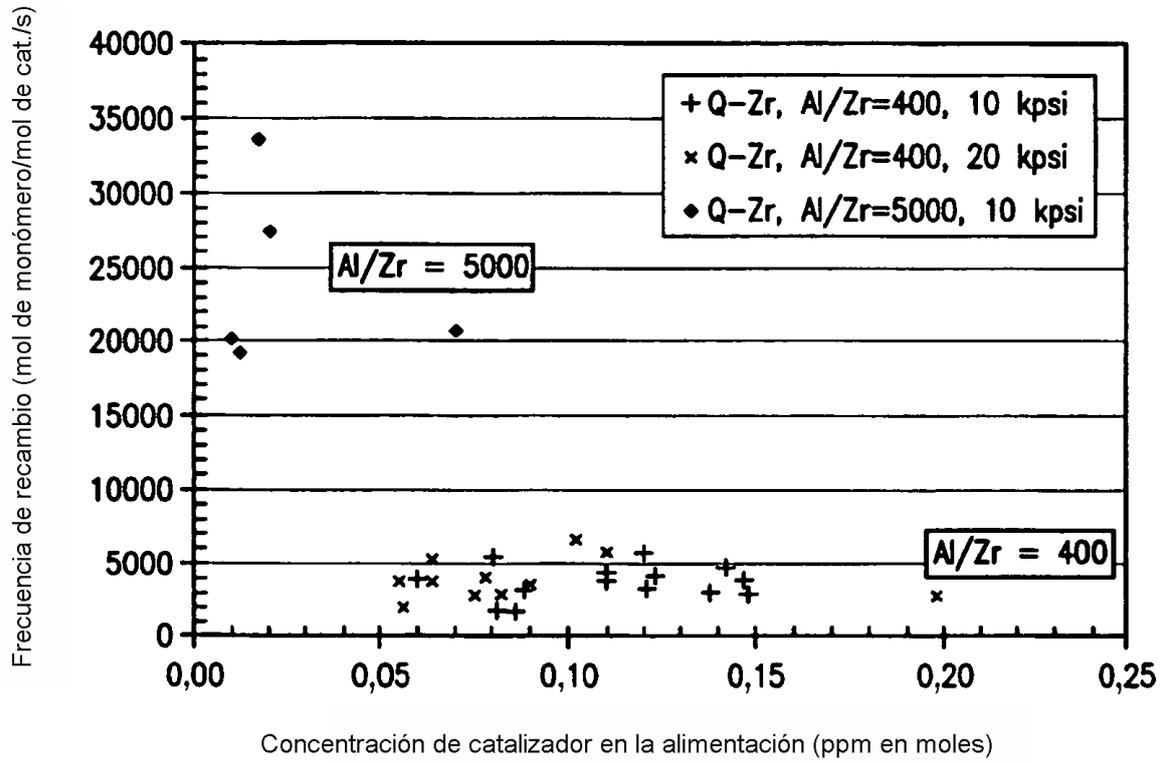
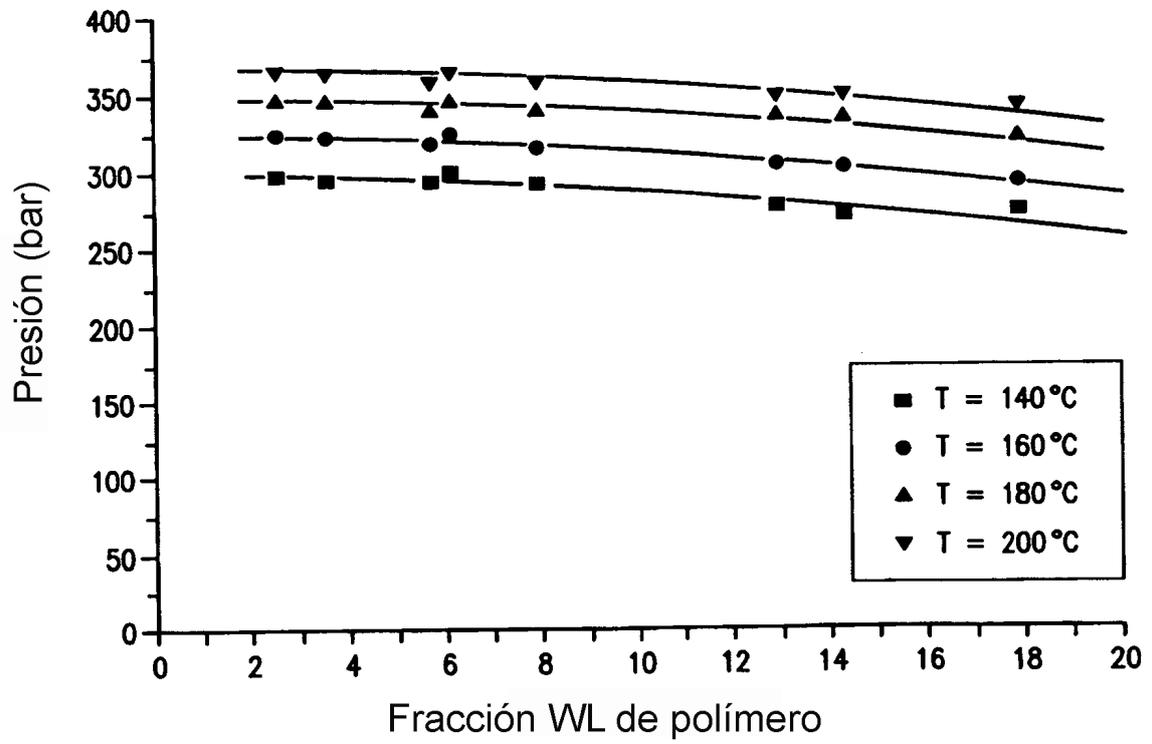


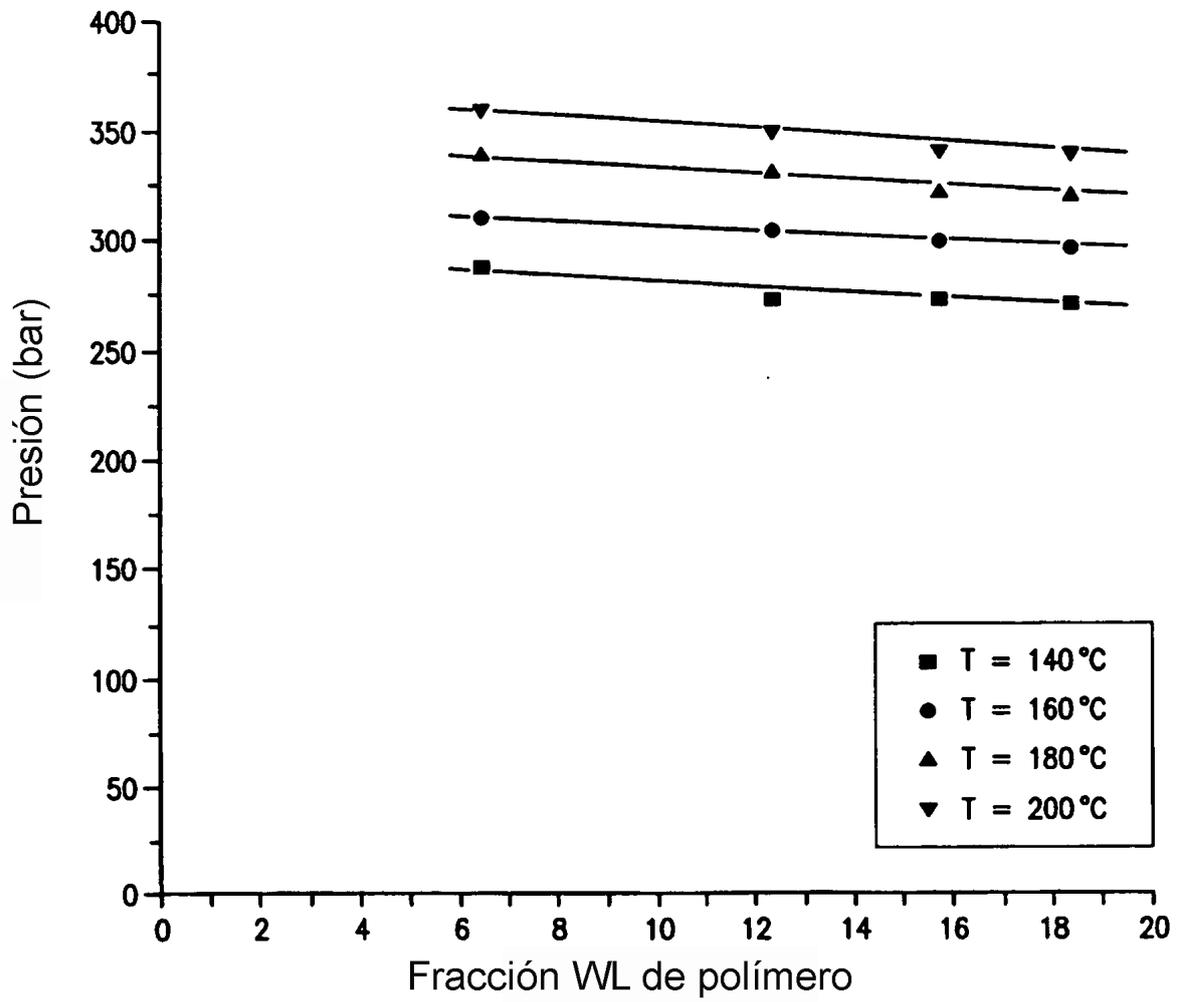
FIG. 12

Isotermas de punto de turbidez para polímero Achieve TM 1635



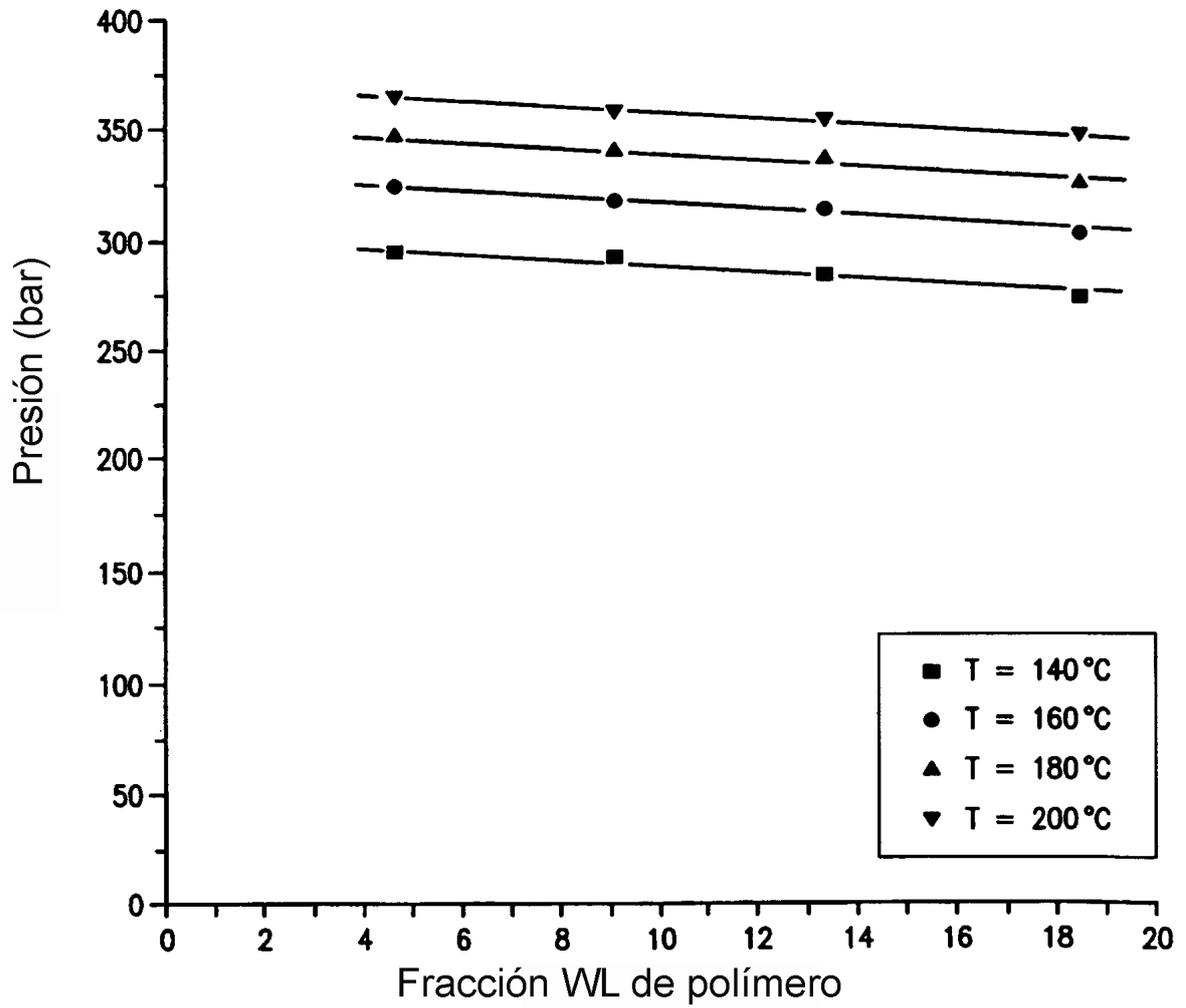
**FIG. 13**

Isotermas de punto de turbidez para polímero PP 45379 disuelto en propileno en masa



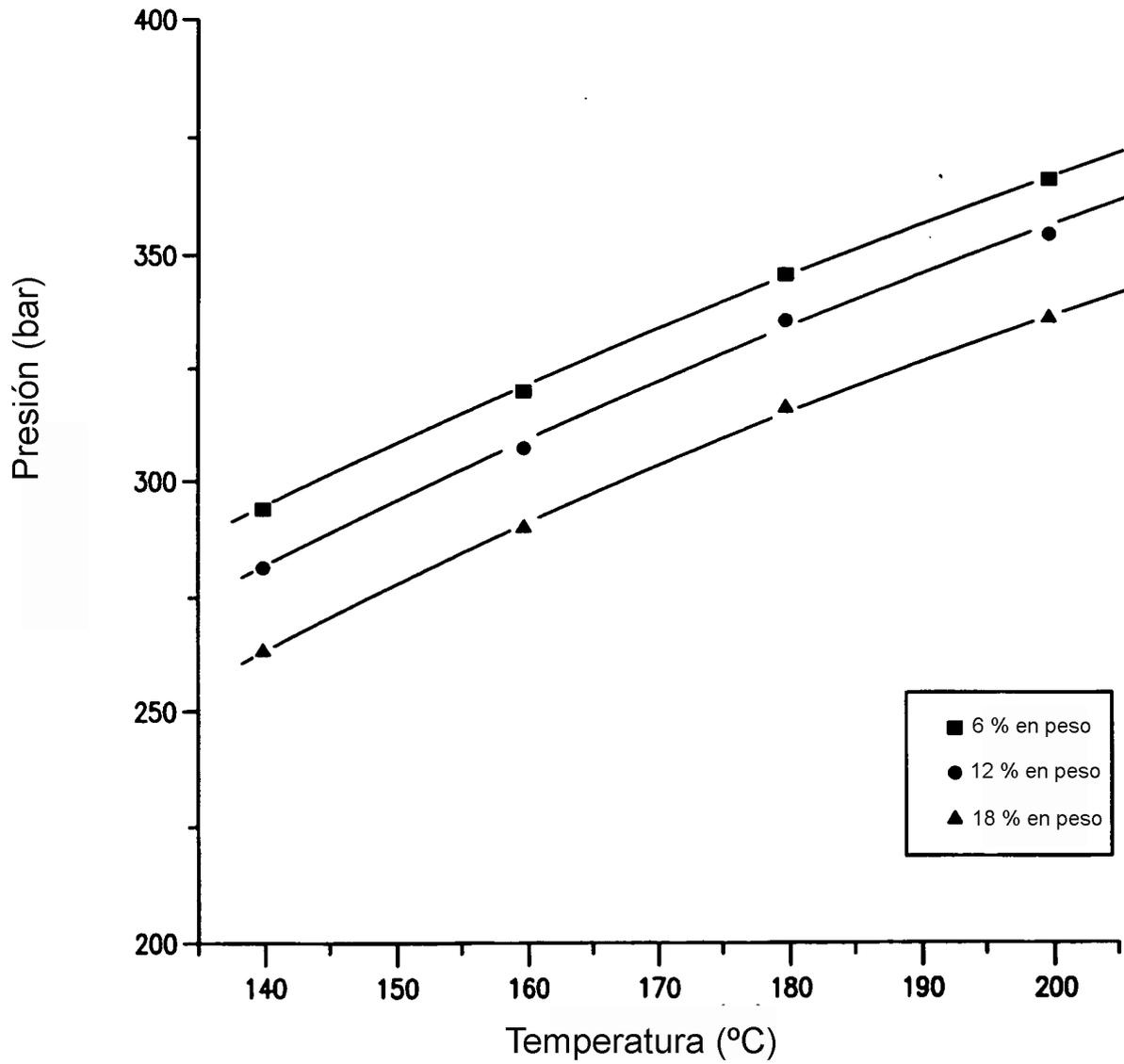
**FIG. 14**

Isotermas de punto de turbidez para polímero PP 4062 disuelto en propileno en masa



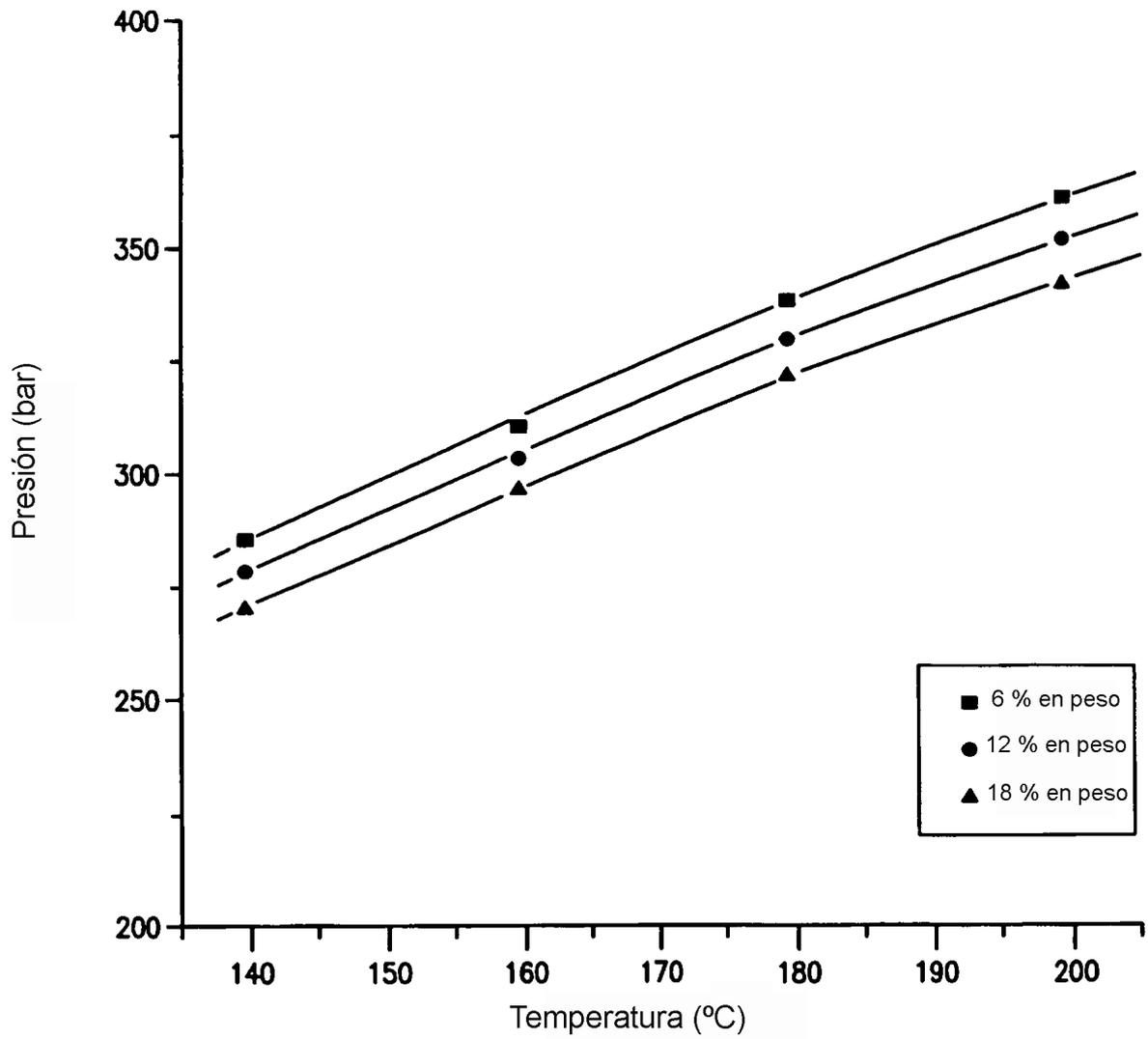
**FIG. 15**

Isotermas de punto de turbidez para polímero Achieve TM 1635 disuelto en propileno en masa

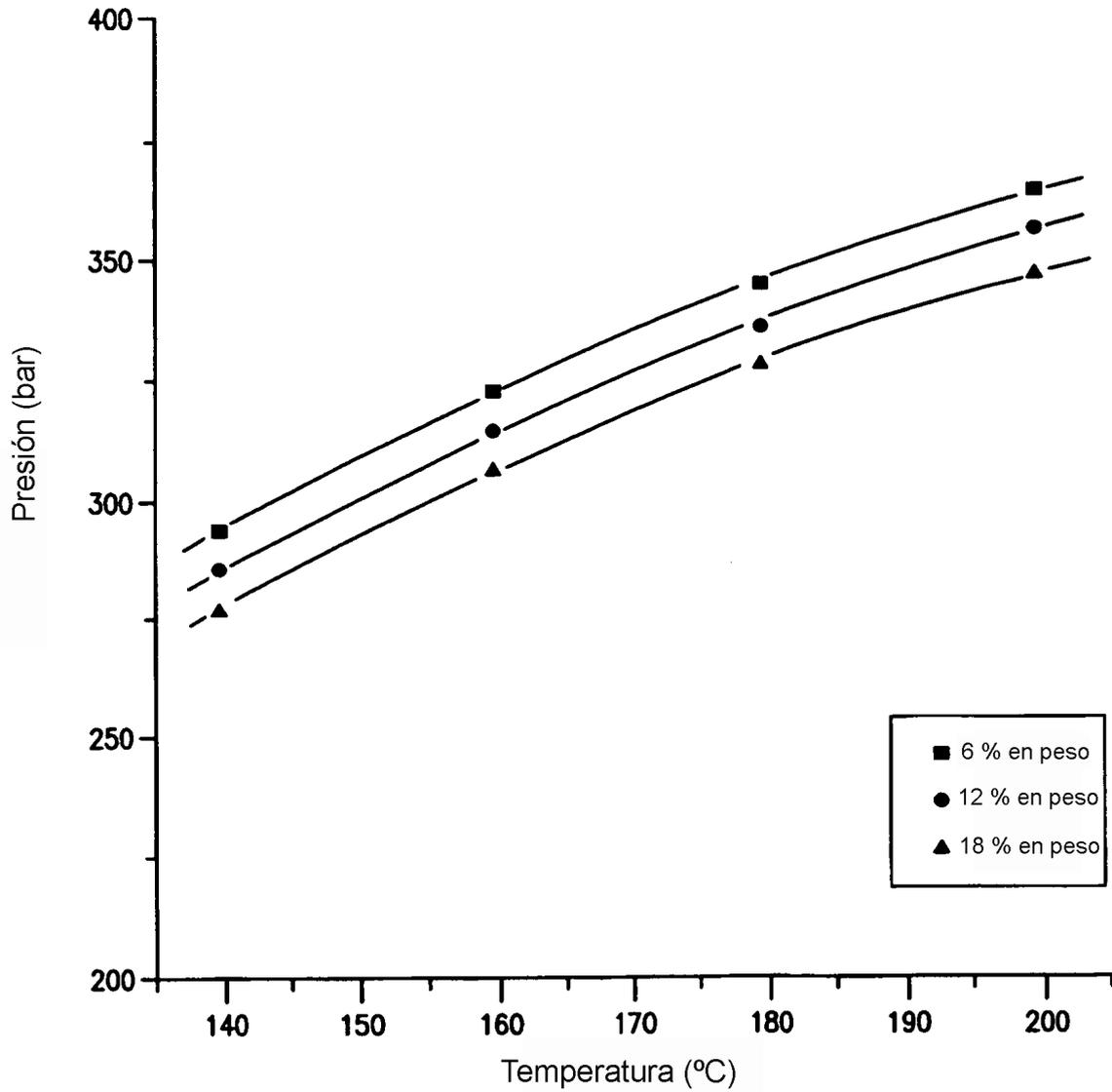


**FIG. 16**

Isopletas de punto de turbidez para polímero PP 45379 disuelto en propileno en masa

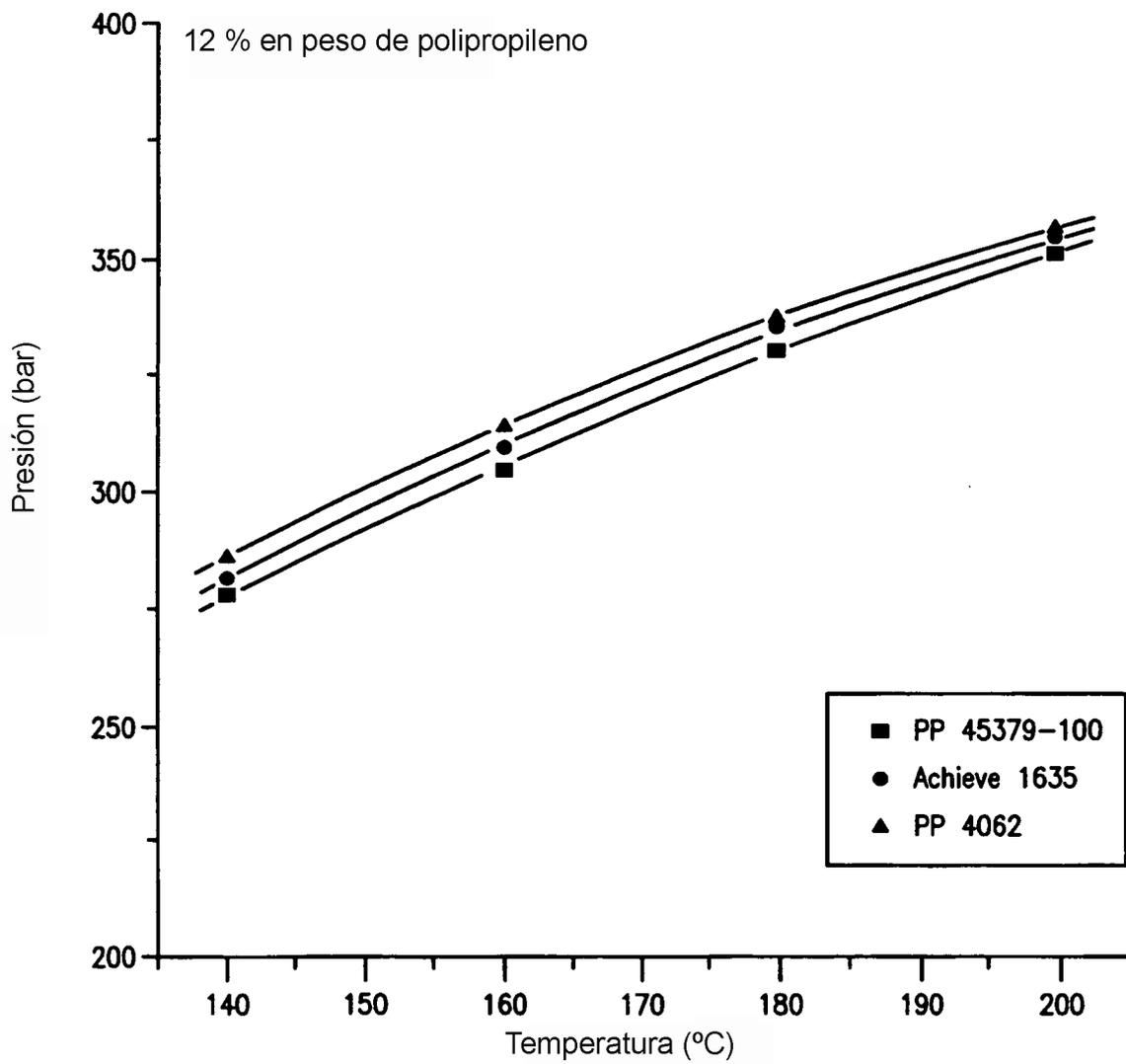
**FIG. 17**

Isopletas de punto de turbidez para polímero PP 4062 disuelto en propileno en masa



**FIG. 18**

Comparación de isopletas para PP 45379, Achieved 1635 y PP 4062 disueltos en propileno en masa



**FIG. 19**

Comparación de isopletas para Achieve™ 1635 y datos de bibliografía

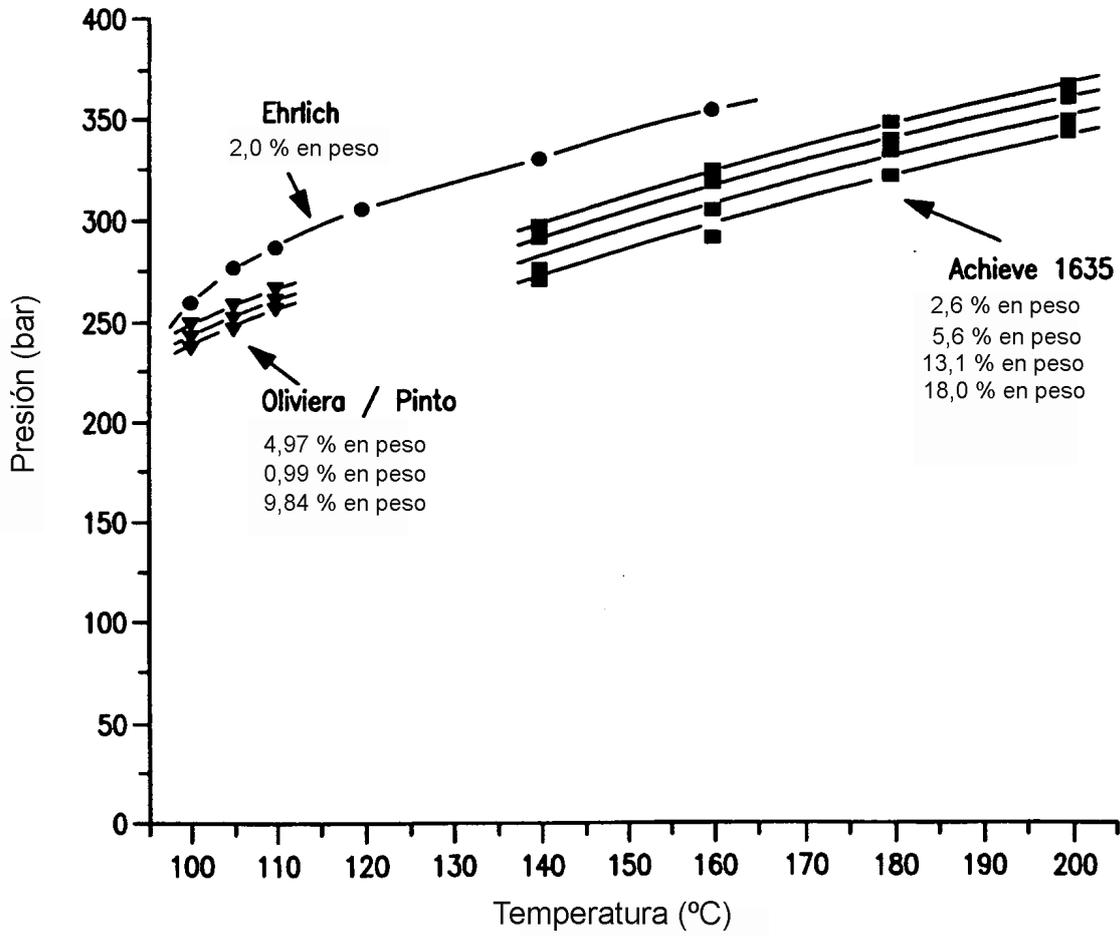


FIG. 20

Comparación de isopletas para PP 45379 y datos de bibliografía

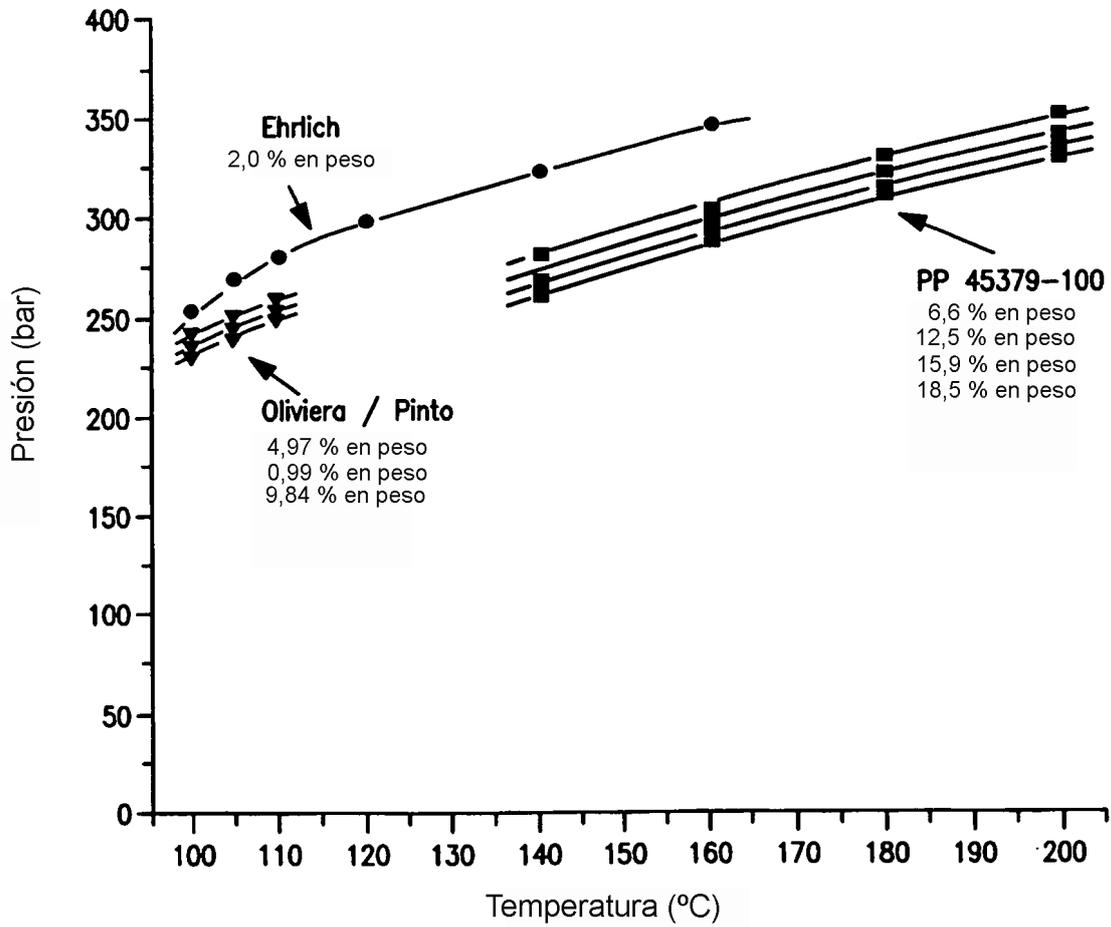


FIG. 21

Comparación de isopletras para PP 4062 y datos de bibliografía

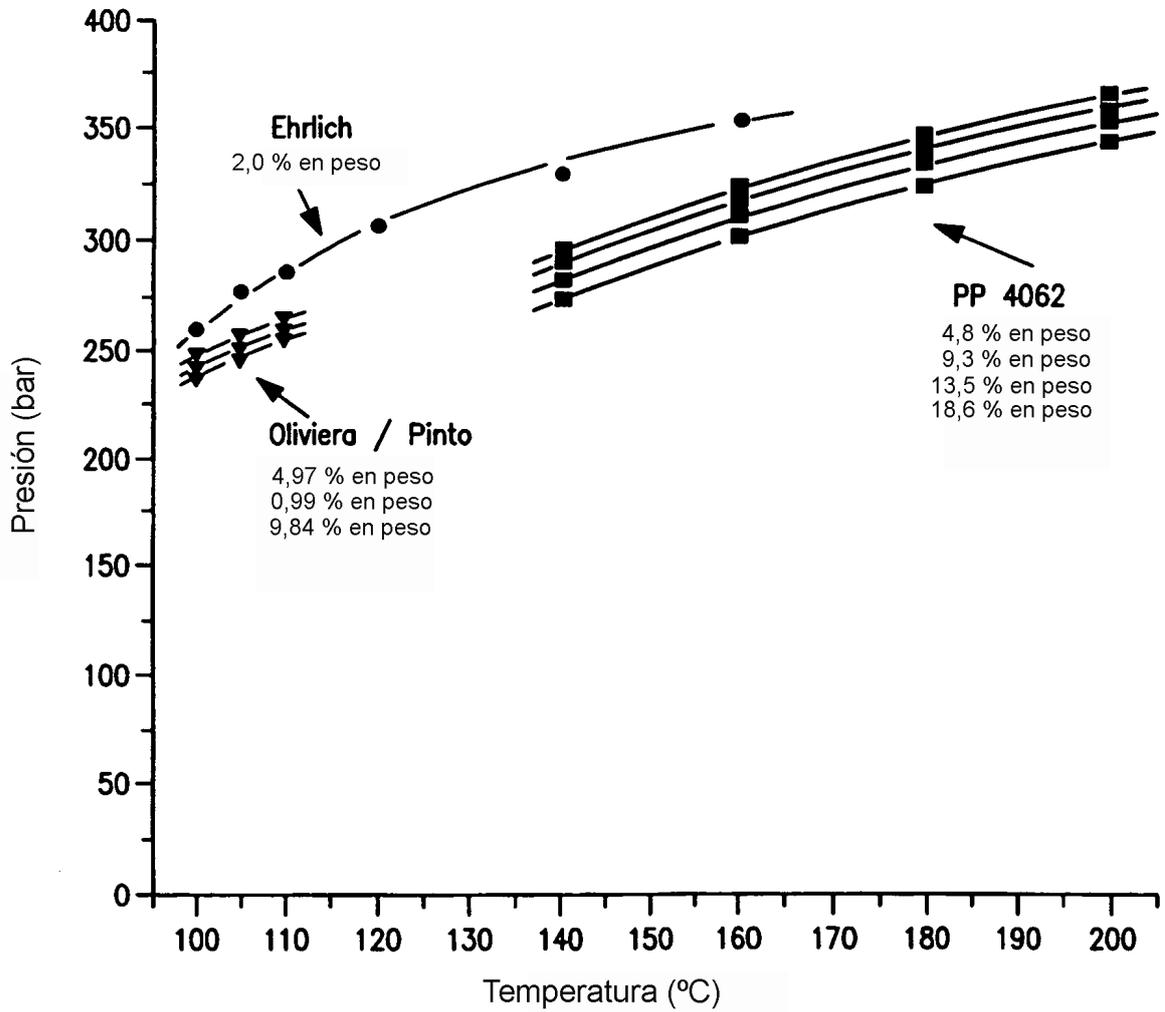
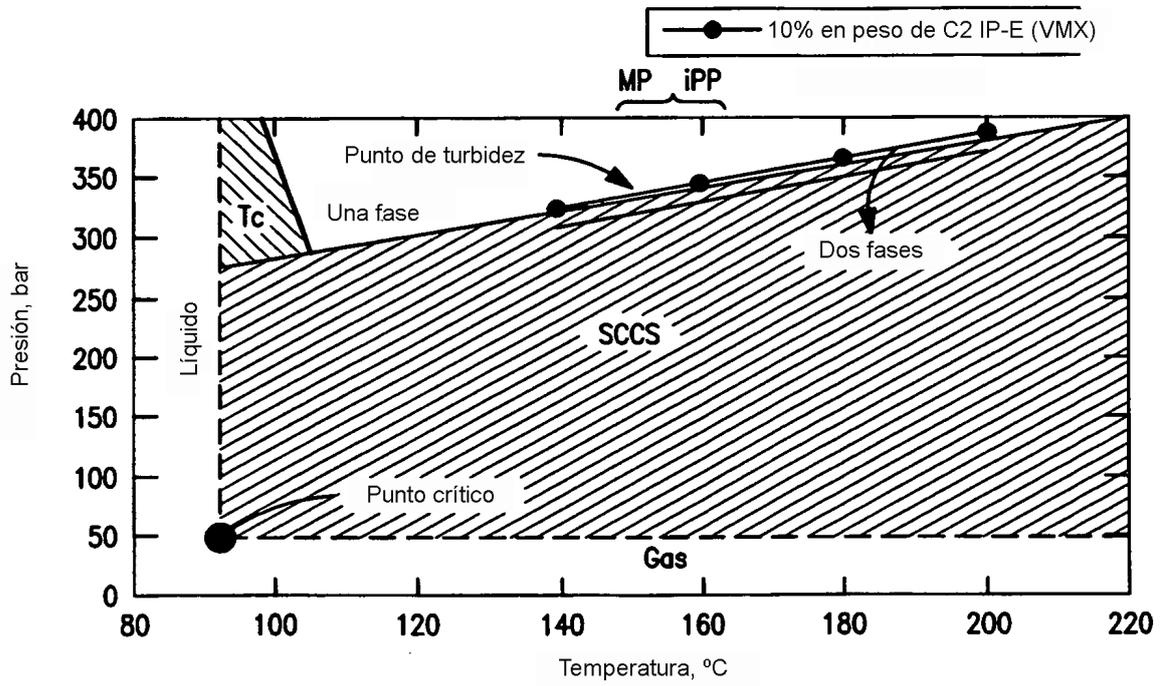


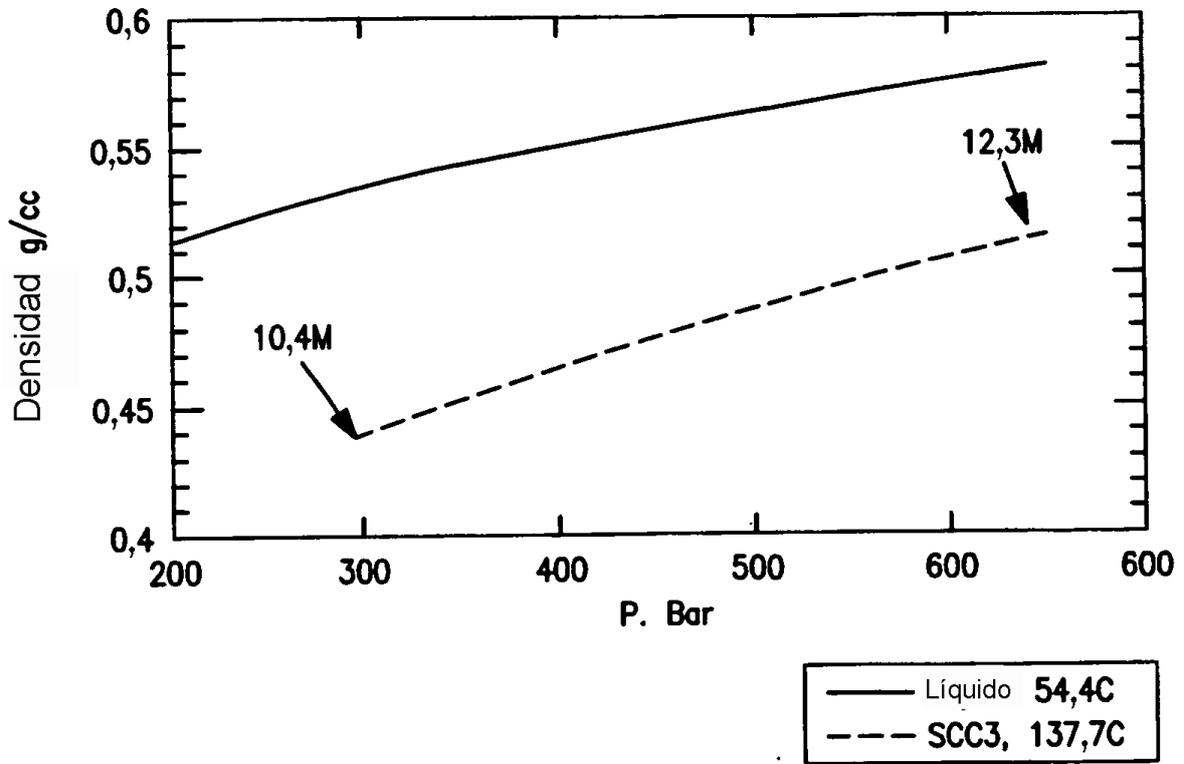
FIG. 22

Diagrama de fase básico para una mezcla de monómero propilénico con polímero



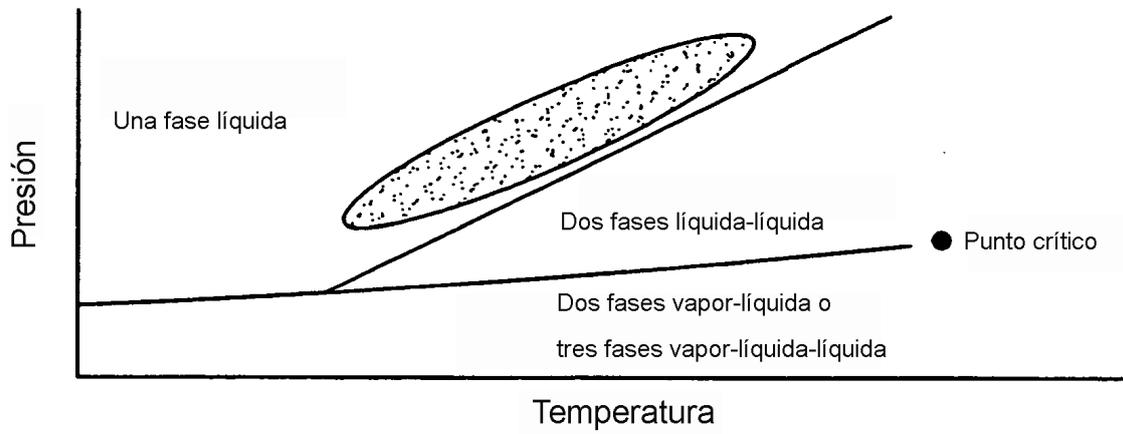
**FIG. 23**

Comparación de la densidad de propileno supercrítico con propileno líquido



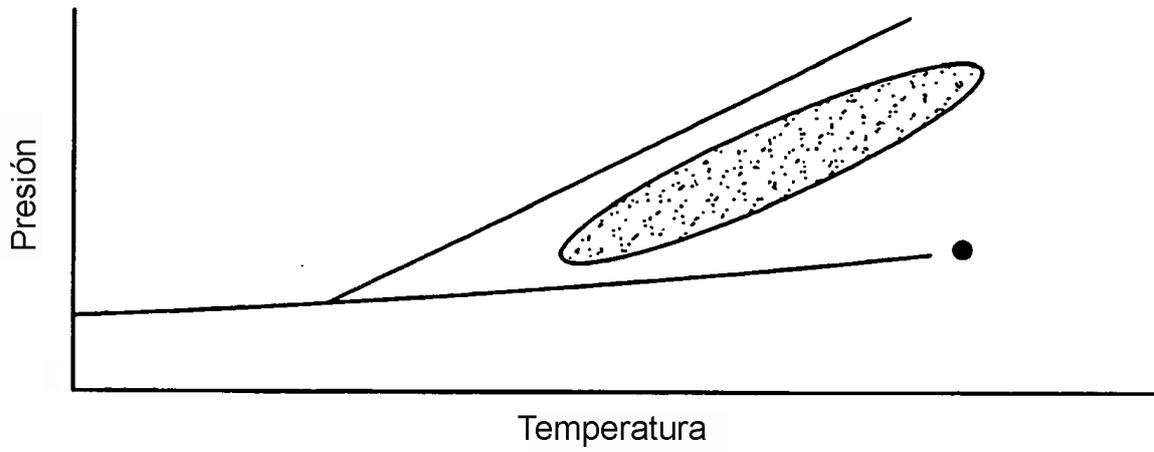
**FIG. 24**

Régimen de operación con procedimiento descrito para un reactor que opera en una única fase fluida



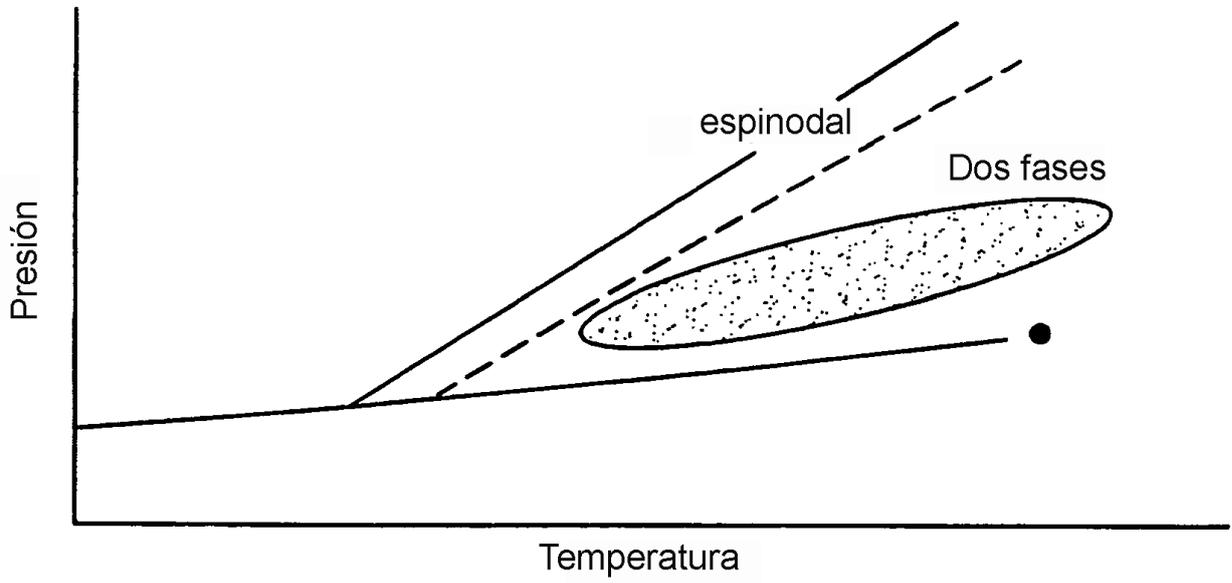
**FIG. 25**

Régimen de operación con procedimiento descrito para un reactor que opera en una fase fluida-fluida



**FIG. 26**

Régimen de operación con procedimiento descrito aquí para un separador por gravedad



**FIG. 27**