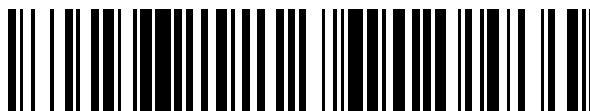


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 751**

51 Int. Cl.:

C08L 23/16 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 6/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2006 E 06718196 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1846498**

54 Título: **Mezclas y glóbulos de polímeros, y métodos para producirlos**

30 Prioridad:

31.01.2005 US 648968 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2013

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)
5200 BAYWAY DRIVE
BAYTOWN, TX 77520-2101, US**

72 Inventor/es:

**HARRINGTON, BRUCE A.;
WILLIAMS, MICHAEL GLENN;
DATTA, SUDHIN y
IYER, SRIVATSAN SRINIVAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 432 751 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

Mezclas y glóbulos de polímeros, y métodos para producirlos

5 Campo de la descripción

Esta descripción se refiere a mezclas de polímeros que comprenden unidades derivadas del propileno, a los procedimientos para producir tales mezclas de polímeros, y a glóbulos hechos de tales mezclas de polímeros.

10 Información básica

Se sabe que un experto en la técnica puede mezclar dos o más materiales poliméricos para conseguir características beneficiosas de comportamiento en la composición polimérica resultante. Un tratamiento semejante de mezcla convencional es la mezcla de materiales elastoméricos y poliméricos termoplásticos. Por ejemplo, La Patente de EE.UU. 6.642.316, a Datta et al., describe la mezcla de interpolímeros basados en etileno y propileno con polipropileno, para proporcionar una fase dispersa de polipropileno y una fase de matriz continua elastomérica. La mezcla global puede ser de naturaleza elastomérica. Los interpolímeros basados en etileno y propileno pueden ser del tipo descrito en la Patente de EE.UU. 6.525.157 a Cozewith, et al.

Se conocen diversos métodos de producción de mezclas poliméricas. La patente de EE.UU. 6.207.756 a Datta, et al., describe un procedimiento para producir una mezcla de una fase dispersa de un plástico semicristalino y una fase continua de un elastómero amorfo. Las mezclas se producen en reactores en serie produciendo un primer componente polimérico en un primer reactor y dirigiendo un efluente del primer reactor a un segundo reactor y produciendo el segundo componente polimérico en solución en el segundo reactor en presencia del primer componente polimérico.

La Patente de EE.UU. 6.319.998 a Cozewith, et al., describe también el uso de polimerizaciones en serie, en solución, para producir mezclas de polímeros. Los componentes poliméricos de las mezclas son copolímeros de etileno. La Patente de EE.UU. 6.770.714 a Ommundsen, et al., describe el uso de polimerizaciones en paralelo para producir diferentes componentes poliméricos que se mezclan luego mediante la extrusión de productos sólidos acabados, o usando otro equipo convencional de mezcla. Un componente polimérico es un homopolímero o copolímero de propileno, y el segundo componente polimérico es un copolímero de etileno.

La patente de EE.UU. 6.635.715 a Datta, et al., describe la producción de mezclas físicas de polímeros mezclando un primer componente polimérico que es un homopolímero o copolímero de propileno y un segundo componente polimérico que es un copolímero de propileno-(alfa-olefina) que incluye del 5% en peso al 25% en peso de la alfa-olefina. Los componentes poliméricos se mezclan por medios mecánicos tal como la compresión de la masa fundida.

El documento WO-A-98/02471 describe un procedimiento para producir mezclas de polímeros que implican una primera etapa de polimerización en solución para preparar un primer polímero, y una segunda etapa de polimerización en paralelo para preparar un segundo polímero, una evaporación súbita del disolvente y la formación de glóbulos.

El documento US-B-6642316 describe mezclas de homopolipropileno con un segundo copolímero de propileno que tiene un contenido de etileno inferior al 25% y un calor de fusión <75 J/g.

El documento US-B-63119998 describe la polimerización de propileno y etileno en dos reactores en serie.

El documento WO-A-9744391 se refiere a la preparación del poliisobutileno descrito.

50 Compendio de la invención

Esta descripción se refiere a mezclas de al menos dos polímeros que incorporan unidades derivadas del propileno, a procedimientos para producir tales mezclas, y a glóbulos de polímeros que incorporan las mezclas. Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento continuo para la producción de glóbulos elastoméricos que no se aglomeran, que comprenden:

(i) polimerizar, de manera continua, del 70% en peso al 98% en peso, basado en el contenido total de polímero en una primera solución, de un primer polímero que comprende al menos el 75% en peso de unidades derivadas del propileno con una triple fracción isotáctica del 65% al 99%, un calor de fusión de menos de 50 J/g y un punto de fusión pico de menos de 65°C;

(ii) polimerizar, de manera continua, del 2% en peso al 30% en peso, basado en el contenido total de polímero en una segunda solución, de un segundo polímero que comprende al menos 90% en peso de unidades derivadas del propileno que tiene una temperatura de fusión de al menos 100°C; en el que la polimerización tanto del

primero como del segundo polímero se realiza usando un catalizador de un único punto activo que comprende un átomo de un metal de transición y ligandos auxiliares quiralmente coordinantes; y
 (iii) combinar, de manera continua, la primera y la segunda solución en una disposición de flujo en serie y/o en paralelo;

5 (iv) desvolatilizar las soluciones combinadas y extruir en glóbulos el polímero desvolatilizado. El nivel de cristalinidad se refleja, generalmente, en el calor de fusión medido mediante DSC o por la dureza medida mediante Shore A. La cantidad del segundo componente polimérico se mantiene generalmente a un nivel tal que la mezcla global retiene una parte sustancial de las propiedades elastoméricas del polímero de baja cristalinidad. Las mezclas de polímeros exhiben las características de comportamiento beneficioso de los polímeros de propileno de baja cristalinidad, mientras que minimizan ciertos problemas de tratamiento y manipulación asociados con polímeros de propileno de
 10 baja cristalinidad.

El polímero de baja cristalinidad incorpora al menos un 75% en peso de unidades derivadas del propileno, en el que las unidades derivadas del propileno tienen una triple fracción isotáctica de aproximadamente el 65% al 99% y un calor de fusión mediante DSC de menos de 75 J/g. Los polímeros de alta cristalinidad incorporan al menos un 90% en peso de unidades derivadas del propileno y tiene una temperatura de fusión de al menos 100°C.

Las mezclas de polímeros se producen de una manera integrada, en polimerizaciones en fase solución, en serie y/o en paralelo.

Las mezclas de polímeros resultantes retienen la blandura del primer componente polimérico mientras que exhiben un endurecimiento más rápido y cristalización después de la producción. En particular, la formación de glóbulos con las mezclas de polímeros, a través de técnicas convencionales de acabado, proporciona glóbulos que llegan a alcanzar un alto grado de cristalización dentro de un periodo de tiempo relativamente corto, tras el enfriamiento de los glóbulos, si se compara con los glóbulos producidos a partir del primer polímero solo. Los glóbulos producidos a partir de las mezclas de polímeros exhiben reducidos problemas de almacenamiento y de manipulación, asociados con los polímeros de propileno de baja cristalinidad.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1 es una representación esquemática de sistemas, que sirven de ejemplo, para producir los polímeros de baja cristalinidad y los polímeros de alta cristalinidad descritos en la presente memoria.

35 La Figura 2 es una representación esquemática de un sistema, que sirve de ejemplo, para producir glóbulos de las mezclas de polímeros descritos en la presente memoria.

La Figura 3 es una representación gráfica de los valores de dureza Shore A en el tiempo, para glóbulos producidos según los procedimientos descritos en la presente memoria.

40 La Figura 4 es una representación gráfica de los valores de dureza Shore A en el tiempo, para hebras de mezclas de polímeros producidas según los procedimientos descritos en la presente memoria.

La Figura 5 proporciona micrografías de fuerza atómica de glóbulos de diversas mezclas de polímeros.

45 La Figura 6 representa gráficamente curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de diversas mezclas físicas poliméricas.

50 La Figura 7 representa gráficamente curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de diversas mezclas poliméricas obtenidas en un reactor.

La Figura 8 representa gráficamente de tensión frente a la cristalinidad (ΔH) de diversas mezclas de polímeros hechas bajo diversas condiciones del procedimiento.

55 La Figura 9 representa gráficamente curvas tensión-deformación de diversas mezclas de polímeros.

Descripción detallada

Esta descripción se refiere a mezclas de al menos dos polímeros que exhiben características beneficiosas de comportamiento. Al menos uno de los polímeros de la mezcla es un polímero de baja cristalinidad que incorpora unidades derivadas del propileno. Tales polímeros se pueden producir copolimerizando propileno con otras alfa-olefinas tales como etileno, buteno, hexeno, y alfa-olefinas superiores. Sin embargo, es posible producir tales polímeros que son homopolímeros del propileno a través de la interrupción controlada de la cristalinidad de la cadena principal del polímero, mediante el uso de ciertos sistemas catalizadores y condiciones de polimerización.

A efectos de esta descripción, un polímero que incluye unidades derivadas del propileno y que exhiben baja cristalinidad significará un polímero que incorpora al menos el 75%, en peso, de unidades derivadas del propileno, en el que las unidades derivadas del propileno tienen una triple fracción isotáctica del 65% al 99%, y en donde el polímero tiene un calor de fusión de menos de 75 J/g. El calor de fusión y la triple fracción isotáctica de un polímero, así como los métodos para la determinación de cada uno de ellos, están descritos en el documento WO 2002/083754 A1. Las partículas hechas a partir de polímeros de este tipo son, por lo general, blandas al tacto y pueden ser pegajosas. Mientras que estas propiedades son deseables para muchas aplicaciones de uso final, los polímeros presentan problemas de almacenamiento y manipulación. Por ejemplo, las partículas poliméricas, comúnmente conocidas en la industria como glóbulos, hechas a partir de estos polímeros, tienen una tendencia a aglomerarse (o a exhibir un flujo restringido), en particular después de un almacenamiento a largo plazo en un almacén a temperatura ambiente.

Se ha descubierto que la aglomeración de estos glóbulos resulta de la deformación de los glóbulos poliméricos durante el almacenamiento y manipulación de los glóbulos durante unas pocas primeras horas o días que siguen a la producción de los glóbulos. Específicamente, tras la producción, los glóbulos poliméricos tienen, por lo general, formas que son esféricas, cilíndricas, discoidales, u otras formas en las que la superficie exterior de los glóbulos está curvada en oposición a las superficies planas. Por lo general, los glóbulos poliméricos fluyen libremente ya que las superficies curvadas de los glóbulos tienen una mínima superficie de contacto y, por eso, se deslizan libremente unas sobre otras. Sin embargo, se ha descubierto que bajo ciertas circunstancias, las superficies curvadas de los glóbulos se pueden llegar a aplanar durante el almacenamiento como resultado de la presión de los glóbulos unos contra otros, especialmente cuando están almacenados en recipientes con dimensiones verticales significativas. Cuando se produce este aplanamiento de la superficie de los glóbulos poliméricos, el área de contacto aumenta significativamente, reduciendo la capacidad de las superficies de los glóbulos a deslizarse unas sobre otras, dando lugar a la aglomeración o al flujo restringido de las partículas en los posteriores pasos del tratamiento.

Aumentando la tasa de cristalización, es menos probable que se produzca el aplanamiento de las superficies de los glóbulos y que, en el curso de los pasos convencionales de acabado del polímero, los glóbulos puedan llegar a endurecerse para proporcionar el flujo libre de los glóbulos, incluso después de que los glóbulos estén almacenados durante largos periodos de tiempo a alta temperatura ambiente.

La resistencia de un glóbulo a aplanar sus superficies está relacionada con el nivel de cristalización de los polímeros, y se puede determinar midiendo la dureza de los glóbulos poliméricos. Por lo general, se ha determinado en una realización, que una dureza Shore A (ASTM 2240) de al menos 50, proporciona glóbulos con reducida tendencia a aglomerarse. En otra realización, una dureza Shore A de al menos 60, proporciona glóbulos con reducida tendencia a aglomerarse. En una tercera realización, una dureza Shore A de al menos 65 proporciona glóbulos con una reducida tendencia a aglomerarse. Mientras que los glóbulos hechos a partir de muchos polímeros de baja cristalinidad pueden conseguir este nivel de dureza tras la producción, pueden pasar días antes de que se alcance este nivel de dureza ya que los glóbulos cristalizan lentamente a lo largo del tiempo, en particular los polímeros y copolímeros basados en propileno, en donde se sabe que la cinética va a ser más lenta, y los polímeros y copolímeros basados en etileno. Los procedimientos descritos en la presente memoria aumentan la tasa de cristalización de los glóbulos poliméricos para proporcionar una dureza en un corto periodo de tiempo después de su producción, que hace posible que los glóbulos fluyan libremente, incluso después de largos periodos de almacenamiento.

En ciertas realizaciones de los procedimientos y mezclas descritos en la presente memoria, se mezcla un primer polímero que tiene una baja cristalinidad con un segundo polímero para producir una mezcla de polímeros que, cuando se trata para darle forma de glóbulos, conseguirá un estado de cristalización suficiente para proporcionar una dureza Shore A de al menos 50, más preferiblemente al menos 52, más preferiblemente al menos 55, más preferiblemente al menos 57, más preferiblemente al menos 60 ó 65, en un periodo de tiempo relativamente corto (es decir, dentro de los 40 minutos posteriores al enfriamiento inicial de los glóbulos, más preferiblemente dentro de los 30 minutos, más preferiblemente dentro de los 20 minutos, más preferiblemente dentro de los 15 minutos, más preferiblemente dentro de los 10 minutos, y más preferiblemente dentro de los 5 minutos), comparado con los glóbulos producidos a partir del primer polímero de baja cristalinidad solo. La dureza Shore A es de 50 a 120, o de 55 a 120. Sin estar ligado a la teoría, se cree que la mezcla de componentes funciona para acelerar la cristalización del polímero de baja cristalinidad y ayudar a alcanzar la dureza Shore A requerida. También la rápida cristalización del polímero con alta cristalinidad ayuda a conseguir la dureza Shore A requerida.

Se ha descubierto que la tendencia a la aglomeración de los glóbulos hechos a partir de polímeros de baja cristalinidad se puede reducir, o eliminar, mezclando el polímero de baja cristalinidad con al menos un polímero de alta cristalinidad que incorpora unidades derivadas del propileno que tienen alta cristalinidad. A efectos de esta descripción, un polímero de alta cristalinidad que incorpora unidades derivadas del propileno significa un polímero que incorpora al menos 90% en peso de unidades derivadas del propileno y una temperatura de la masa fundida de al menos 100°C.

En ciertas realizaciones, a las mezclas poliméricas se les da forma de glóbulos poliméricos. En otras realizaciones los glóbulos poliméricos se espolvorean con un agente antiadherente para producir glóbulos poliméricos que exhiban propiedades únicas de comportamiento, no vistas anteriormente en los glóbulos poliméricos producidos a partir de mezclas de composiciones poliméricas.

5 En ciertas realizaciones de los procedimientos y mezclas descritos en la presente memoria, se mezclan juntas soluciones del polímero de baja cristalinidad y del polímero de alta cristalinidad, produciendo los polímeros en etapas separadas de polimerización, en serie o en paralelo. Por ejemplo, el polímero de baja cristalinidad se puede producir en un primer reactor. Un efluente procedente del primer reactor, que contiene una solución del polímero de
10 baja cristalinidad es transferido a un segundo reactor donde se ponen en contacto un catalizador y los monómeros necesarios para producir el polímero de alta cristalinidad, de manera que se produce una solución de polímero de alta cristalinidad en presencia del polímero de baja cristalinidad. Esto se denomina un procedimiento con reactores en serie.

15 Tanto el polímero de baja cristalinidad como el polímero de alta cristalinidad se pueden producir en reactores de polimerización en solución. Combinando las soluciones de los componentes poliméricos que resultan de estos procedimientos se proporciona una mezcla íntima de los polímeros de baja cristalinidad y de alta cristalinidad durante la polimerización del copolímero de alta cristalinidad. Los polímeros mezclados se retiran del segundo reactor y se tratan para dar partículas poliméricas usando equipos y técnicas convencionales de tratamiento.

20 Como alternativa, se puede producir el polímero de alta cristalinidad en el primer reactor en serie con el segundo reactor. El efluente procedente del primer reactor, que contiene una solución del polímero de alta cristalinidad, es transferido luego al segundo reactor donde se produce el polímero de baja cristalinidad en presencia del polímero de alta cristalinidad, seguido del tratamiento de los polímeros resultantes para dar glóbulos poliméricos.

25 En los procedimientos de polimerización en paralelo, el polímero de baja cristalinidad y el polímero de alta cristalinidad se producen en reactores paralelos con efluentes procedentes de cada reactor, que contienen soluciones del respectivo polímero, se dirigen a un dispositivo para mezclar los efluentes y producir una solución de componentes poliméricos mezclados. Los polímeros mezclados se recuperan luego a partir de la solución y se tratan para dar partículas poliméricas con equipos y técnicas convencionales de tratamiento.
30

La Figura 1 proporciona una representación esquemática detallada de sistemas que sirven de ejemplo para producir polímeros de baja cristalinidad y polímeros de alta cristalinidad descritos en la presente memoria. La Figura 1
35 proporciona un diagrama de flujo que ilustra ciertos procedimientos y sistemas descritos en la presente memoria, que incluyen sistemas que alternan entre flujo de reactores en serie y flujo de reactores en paralelo, así como recirculación variable. Cada caja en el diagrama de flujo representa un aparato o equipo que puede ser convencional y no necesita ser descrito con detalle. Cada una de las líneas que conecta las cajas representa corrientes o flujo de material, entendiéndose que las corrientes se pueden dirigir a través de cualquiera de la diversidad de tipos de conductos, por ejemplo tuberías, que pueden tener equipos intermedios (no mostrados) tales como, pero no limitados a, conexiones estándar, válvulas y bombas. La Solicitud de EE.UU. publicada 20040024146 A1
40 proporciona detalles adicionales relacionados con los reactores y otros componentes descritos en la Figura 1.

Un sistema global 2 incluye un primer reactor 4, en fase solución, en el que tiene lugar la polimerización de un primer componente polimérico. Se produce un segundo componente polimérico en un segundo reactor 6 en fase solución.
45 El separador 8 de fases recibe la salida de la solución polimérica de uno o de ambos reactores 4 y 6 (por ejemplo, las corrientes 10 y/o 12 de efluentes). El desvolatilizador 14 retira los componentes volátiles de la salida 16 del separador 8 de fases. Un corriente 18 que contiene monómeros y disolventes retirados de las soluciones poliméricas en el desvolatilizador 14 es dirigida al fraccionador 20, diseñado para separar monómeros y disolventes. Una corriente 22 de polímero producto es retirada del desvolatilizador 14.
50

Las polimerizaciones que se producen en los reactores 4 y 6 pueden ser puestas en práctica como polimerizaciones en serie o polimerizaciones en paralelo. Haciendo referencia a la Figura 1, se puede introducir un primer catalizador a la zona de polimerización del primer reactor 4 a través de la corriente 24, habitualmente como parte de una mezcla de catalizadores, descrita en algún lugar de la presente memoria. Los monómeros se pueden introducir en la zona
55 de polimerización del reactor 4 a través de la corriente 26. Se pueden introducir nuevos monómeros a través de la corriente 28. En la zona de polimerización del reactor 4 se produce un primer componente polimérico. Cuando se utiliza una configuración en serie, el efluente procedente del primer reactor 4, que incluye el primer componente polimérico, se dirige a través de la corriente 10 a la zona de polimerización del segundo reactor 6, donde una segunda polimerización se encarga de producir un segundo componente polimérico. El efluente 12 procedente del
60 segundo reactor 6, que incluye el primer y segundo componente polimérico, se dirige a través de la corriente 12 al separador 8 de fases donde es tratado en un proceso de separación, por ejemplo separación de fases líquido-líquido, para separar un componente rico en polímero, del componente no polimérico. El componente no polimérico incluye disolvente, monómeros sin reaccionar y catalizador. El componente rico en polímero incluye principalmente la composición de mezcla de polímeros descrita en la presente memoria que se puede describir como una mezcla
65 de componente polimérico de baja cristalinidad y componente polimérico de alta cristalinidad. Sin embargo, el

componente rico en polímero incluye también materiales tales como monómeros sin reaccionar que no han sido retirados con éxito en el separador líquido-líquido. Por consiguiente, el componente rico en polímero se introduce, a través de la corriente 16 en el desvolatilizador 14 que retira una corriente 18 de vapor y una corriente 22 de polímero líquido producto, la cual tiene una concentración de polímero más alta que la corriente polimérica 16. La corriente 18 de vapor, que incluye monómeros sin reaccionar y disolvente, se dirige a un fraccionador 20, desde el que se puede descargar cualquiera de los dos, monómeros y disolvente, a través de la corriente 30 o se pueden reintroducir a través de la corriente 32 a la corriente 34 de recirculación. El fraccionador 20 puede incluir uno o más fraccionadores mediante el cual los monómeros vaporizados, tales como el etileno, propileno y/o dienos, pueden ser retirados, por separado o en combinación. El fraccionador 20 puede incluir también un condensador que convierte el contenido en forma de vapor de la corriente 18 en líquido. La corriente 32 líquida, de salida, puede incluir disolvente y, en ciertos casos, monómeros. La corriente 32 se puede introducir en la corriente 36, o 34, de recirculación de líquidos, cuya composición se puede ajustar a voluntad, basándose en la medida o la cantidad de monómeros que se están introduciendo, para proporcionar la corriente 34 de recirculación. La corriente 34 de recirculación puede ser introducida a través de la corriente 38 de vuelta a la zona de polimerización del segundo reactor 6 y, a través de la corriente 44 se pueden añadir a la corriente 38 de entrada monómeros adicionales, como por ejemplo etileno, otras olefina, o dienos. La corriente 40 de recirculación puede ser introducida a través de la corriente 26 de vuelta a la zona de polimerización del primer reactor 4 y, a través de la corriente 28, se pueden añadir a la corriente 26 de entrada monómeros adicionales, como por ejemplo etileno, otras olefinas, o dienos. Además, se pueden usar eliminadores y añadirse a la corriente 28 o a la 44, según se desee.

Como se indicó anteriormente, los procedimientos y sistemas descritos en la Figura 1 se pueden poner en práctica como polimerizaciones en paralelo. Además, la configuración del sistema descrito en la Figura 1 proporciona la capacidad de alternar entre la propuesta en serie, anteriormente discutida, o polimerizaciones en paralelo, que se describirán ahora.

Con una propuesta de polimerización en paralelo, la corriente 10 de efluente que deja la zona de polimerización del primer reactor 4, evita entrar en la segunda zona de polimerización del segundo reactor 6, a través de la corriente bypass 42. Mientras tanto, se introducen los monómeros en la zona de polimerización del segundo reactor 6 a través de la corriente 38 de entrada que puede incluir monómeros nuevos, eliminadores, o disolvente, o a través de la corriente 44 y/o se pueden añadir monómeros como parte de la corriente 34 de recirculación. En la operación de configuración del sistema en paralelo, no se introduce un primer componente polimérico a la segunda zona de polimerización del segundo reactor 6, sino que en vez de sólo monómeros, se añade disolvente y catalizador a través de las corrientes 38 y 46. El segundo componente polimérico se forma en la zona de polimerización del segundo reactor, y un efluente que incluye el segundo componente polimérico, monómeros sin reaccionar, disolvente y catalizador, abandona el segundo reactor 6 a través de la corriente 12, y se combina con el efluente procedente del primer reactor 4, que incluye el primer componente polimérico, o bien antes de que entre en el mezclador de enfriamiento y luego en el separador de fases 8 de fases, como se describe en la Figura 1, o bien, como alternativa, a través de la corriente 42, que entra después en el separador 8 de fases (no mostrado). Como se discutió anteriormente, el efluente combinado incluye la composición polimérica que comprende el componente polimérico de baja cristalinidad y el componente polimérico de alta cristalinidad.

En realizaciones en las que el componente polimérico de baja cristalinidad se produce en la primera etapa de polimerización es, por lo general, deseable que se convierta todo cuanto sea posible de cualquier comonomero añadido a la primera etapa de polimerización. La conversión del comonomero es facilitada por flujos más altos de catalizador. Se puede usar el flujo de hidrógeno y la temperatura para controlar el peso molecular. Generalmente, es deseable un contenido de comonomero en el efluente transferido desde la primera etapa de polimerización a la segunda etapa de polimerización del 2% en peso, o menos, para evitar un contenido de comonomero indeseablemente alto en el polímero de alta cristalinidad producido en la segunda etapa de polimerización.

En realizaciones en las que el polímero de alta cristalinidad se produce en la primera etapa de polimerización, ya que es generalmente deseable un bajo contenido de comonomero en el polímero de alta cristalinidad, el comonomero adicional se añade generalmente a la segunda etapa de polimerización para producir el deseado polímero de baja cristalinidad en la segunda etapa de polimerización. Puede que se tengan que incluir pasos para reducir el contenido de comonomero en la corriente de recirculación y producir el deseado componente de alta cristalinidad, o que se tengan que incluir pasos para retirar, todo junto, el etileno de la corriente de recirculación para que sea posible hacer polipropileno isotáctico (iPP) como el componente polimérico de alta cristalinidad (CPAC).

En realizaciones que implican la configuración de reactores en paralelo, el CPAC se puede hacer en cualquiera de los dos reactores. Los dos reactores tienen temperatura, presión y controles de alimentación independientes, de manera que las propiedades de la mezcla producto se pueden diseñar de forma independiente.

Componente polimérico de baja cristalinidad ("CPBC")

Lo que sigue es una descripción de los componentes poliméricos de baja cristalinidad adecuados para usar en las mezclas poliméricas que se pueden producir en los procedimientos descritos en la presente memoria.

- El CPBC tiene regiones cristalinas interrumpidas por regiones no cristalinas. Las regiones no cristalinas pueden resultar de regiones de segmentos de polipropileno no cristalizables y/o de la inclusión de unidades de comonómeros. La cristalinidad y el punto de fusión del CPBC se reducen, en comparación con el polipropileno muy isotáctico, por la introducción de errores en la inserción del propileno y/o por la presencia del comonómero. En una realización, el CPBC incorpora de aproximadamente el 11% en peso al 16% en peso de unidades derivadas del etileno.
- El CPBC puede comprender al menos el 75% en peso de unidades derivadas del propileno. En otra realización, el CPBC comprende del 75% en peso al 95% en peso de unidades derivadas del propileno. En otra realización más, el CPBC comprende del 80% en peso al 90% en peso de unidades derivadas del propileno.
- El CPBC puede tener una dureza Shore A de menos de 90. En otra realización, el CPBC tiene una dureza Shore A de 45 a 90. En otra realización más, el CPBC tiene una dureza Shore A de 50 a 75.
- El CPBC puede tener un caudal de masa fundida (CMF) de aproximadamente 0,5 a 200. El CPBC puede tener un CMF de 1 a 100. El CPBC puede tener un CMF de 1 a 50.
- La cristalinidad del CPBC se puede expresar en términos de calor de fusión. En ciertas realizaciones, el CPBC tiene un calor de fusión, determinado por DSC, que varía desde un límite inferior de 1,0 J/g, o 1,5 J/g, o 3,0 J/g, o 4,0 J/g, o 6,0 J/g, o 7 J/g, hasta un límite superior de 30 J/g, o 40 J/g, o 50 J/g. Sin estar ligado a la teoría, se cree que el CPBC, descrito en la presente memoria, tiene generalmente secuencias de propileno isotáctico cristalizables, y los calores de fusión anteriormente descritos se cree que resultan de la fusión de estos segmentos cristalinos. En una realización, el CPBC tiene un calor de fusión de menos de 60 J/g. En una realización, el nivel de cristalinidad del CPBC se refleja también en un punto de fusión más bajo.
- En una realización, el CPBC tiene un peso molecular medio ponderado (M_w) dentro del intervalo que tiene un límite superior de 5.000.000 g/mol, o 1.000.000 g/mol, o 500.000 g/mol, y un límite inferior de 10.000 g/mol, o 15.000 g/mol, o 20.000 g/mol, o 80.000 g/mol, y una distribución del peso molecular M_w/M_n (MWD). A veces denominada "índice de polidispersividad" (IPD), dentro del intervalo que tiene un límite superior de 40, ó 20, ó 10, ó 5, ó 4,5, y un límite inferior de 1,5, ó 1,8, ó 1,9.
- Las unidades derivadas del propileno del CPBC tienen una temperatura pico de masa fundida de menos de 65°C. Las unidades derivadas del propileno del CPBC pueden tener una temperatura pico de masa fundida de menos de 55°C. Las unidades derivadas del propileno del CPBC tienen una temperatura pico de la masa fundida de menos de 50°C.
- En algunas realizaciones, la cristalinidad del CPBC se reduce mediante la copolimerización del propileno con cantidades limitadas de uno o más comonómeros seleccionados de etileno, alfa-olefinas C_4 - C_{20} , y polienos. En una realización, el CPBC comprende al menos un 5% en peso de unidades de comonómero de alfa-olefina. En otra realización, el CPBC comprende del 10% en peso al 20% en peso de unidades de comonómero de alfa-olefina. En otra realización, el CPBC comprende del 75% en peso a aproximadamente el 95% en peso de unidades derivadas del propileno y del 5% en peso al 25% en peso de unidades derivadas del etileno. En otra realización más, el CPBC comprende del 80% en peso al 95% en peso de unidades derivadas del propileno y del 5% en peso al 20% en peso de unidades de etileno. En una realización adicional, el CPBC comprende al menos el 70% en peso de unidades derivadas del propileno y del 5,0% en peso al 30,0% en peso de unidades derivadas del etileno.
- Las unidades opcionales de polieno pueden ser derivados de cualquier estructura hidrocarbonada que tenga al menos dos enlaces insaturados en la que al menos uno de los enlaces insaturados se puede incorporar al polímero. Por ejemplo, el polieno opcional se puede seleccionar de olefinas acíclicas de cadena lineal, tal como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; olefinas acíclicas de cadena ramificada, tal como 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, y 3,7-dimetil-1,7-octadieno; olefinas alicíclicas de un solo anillo, tal como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno, y 1,7-ciclododecadieno; olefinas alicíclicas multianillos, con anillos puente y condensados, tales como tetrahidroindeno, norbornadieno, metil-tetrahidroindeno, dicitlopentadieno, biciclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dieno, alquencil-norbornenos, alquilideno-norbornenos, cicloalquencil-norbornenos, y cicloalquilideno-norbornenos (tal como 5-metileno-2-norborneno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-propeni-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, y 5-vinil-2-norborneno); y cicloalquenos sustituidos con alquencil, tales como vinil-ciclohexeno, alil-ciclohexeno, vinil-cicloocteno, 4-vinil-ciclohexeno, alil-ciclododeceno, vinil-ciclododeceno, divinil-benceno, y tetraciclo(A-11,12)-5,8-dodeceno.
- En una realización, el CPBC incorpora de un 1% en peso a un 12% en peso de unidades derivadas de polienos, basado en el peso combinado de las unidades derivadas del propileno y de las unidades derivadas de alfa-olefinas, si hay alguna. En otra realización, el CPBC incorpora de un 1,0% en peso a un 9,0% en peso unidades derivadas de polienos, basado en el peso combinado de las unidades derivadas del propileno y de las unidades derivadas de alfa-olefinas, si hay alguna. En otra realización, el CPBC incorpora de un 2,0% en peso a un 7,0% en peso unidades derivadas de polienos, basado en el peso combinado de las unidades derivadas del propileno y de las unidades

derivadas de alfa-olefinas, si hay alguna. En otra realización más, el CPBC incorpora de un 3,0% en peso a un 5,0% en peso unidades derivadas de polienos, basado en el peso combinado de las unidades derivadas del propileno y de las unidades derivadas de alfa-olefinas, si hay alguna.

- 5 En una realización, las unidades derivadas de polienos son derivadas del 5-etilideno-2-norborneno. En otra realización, las unidades derivadas de polienos son derivadas del 5-vinil-2-norborneno. En otra realización más, las unidades derivadas de polienos son derivadas del divinil-benceno

10 Los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria no están limitados por ningún tipo de recipiente de reacción

15 En una realización, el sistema catalizador usado para producir el CPBC incluye uno o más compuestos de metales de transición, y uno o más activadores. Cuando, como activadores se usan activadores de alumoxano o de aluminio-alquilo, la relación molar del pre-catalizador respecto al activador, combinados, es de 1:5000 a 1:10. Cuando se usan activadores ionizantes, la relación molar del pre-catalizador respecto al activador, combinados, es de 10:1 a 1:10. Se pueden usar múltiples activadores, que incluye usar mezclas de alumoxano o aluminio-alquilo con activadores ionizantes. En otras realizaciones, los métodos y los sistemas catalizadores descritos en la Solicitud de Patente de EE.UU. 20040024146, publicada el 5 de febrero de 2004, se pueden usar para producir el CPBC. En otras realizaciones más, el CPBC se puede producir usando sistemas catalizadores tales como los sistemas catalizadores no metalocénicos con ligandos heteroarílicos, centrados en el metal, como se describe en la Solicitud de Patente de EE.UU. 20030204017, publicada el 30 de octubre de 2003.

20 Los ejemplos de CPBC está comercialmente disponibles de ExxonMobil Chemical, con la marca de fábrica Vistamaxx™.

25 Para más información sobre el procedimiento general adecuado para usarlo en la preparación de CPBC, véase la Patente de EE.UU. 5.001.205, y las publicaciones WO 96/33227 y WO 97/22639.

30 Componente polimérico de alta cristalinidad ("CPAC")

Lo que sigue es una descripción de componentes poliméricos de alta cristalinidad (CPAC) adecuados para usarlos en las mezclas de polímeros y los procedimientos descritos en la presente memoria.

35 Los CPAC pueden ser homopolímeros o copolímeros del propileno. El polipropileno usado en las mezclas descritas en la presente memoria puede variar ampliamente en su forma. Por ejemplo, se puede usar un homopolímero de polipropileno sustancialmente isotáctico, o el polipropileno puede estar en forma de un copolímero aleatorio que contenga menos de, o igual a, aproximadamente el 10 por ciento en peso de otro monómero, es decir, al menos 90% en peso de propileno. El CPAC puede incorporar al menos el 95% en peso de propileno. Además, el polipropileno puede estar presente en forma de un copolímero de bloque o de injerto, en el que los bloques de polipropileno tienen sustancialmente la misma regularidad estérica que el copolímero de propileno-(alfa-olefina), siempre que el copolímero de bloque o de injerto tenga un marcado punto de fusión, característico de las secuencias de propileno regulares estéricamente, que está por encima de 100°C, o por encima de 110°C, o por encima de 125°C. El CPAC es predominantemente cristalino, es decir, tiene un punto de fusión generalmente superior a 100°C o superior a 110°C, o superior a 125°C. El componente polimérico de propileno puede ser una combinación de homopolipropileno, y/o copolímeros aleatorios, y/o de bloques, como se describen en la presente memoria. Cuando el componente polimérico de propileno es un copolímero aleatorio, el porcentaje de la alfa-olefina copolimerizada en el copolímero es, en general, de hasta el 9% en peso, preferiblemente del 2% al 8% en peso, muy preferiblemente del 2% al 6% en peso. Las alfa-olefinas preferidas contienen 2, o de 4 a 12 átomos de carbono. La alfa-olefina más preferida es el etileno. Con el propileno se pueden polimerizar una, o dos o más alfa-olefinas.

50 Los ejemplos de alfa-olefinas se pueden seleccionar del grupo consistente en olefinas C₄ a C₁₂, tales como buteno-1; penteno-1; 2-metilpenteno-1; 3-metilbuteno-1, hexeno-1; 3-metil-penteno-1; 4-metilpenteno-1; 3,3-dimetil-buteno-1; hepteno-1; hexeno-1; metil-hexeno-1; dimetilpenteno-1; trimetilbuteno-1; etilpenteno-1; octeno-1; metilpenteno-1; dimetilhexeno-1; trimetilpenteno-1; etilhexeno-1; metiletilpenteno-1; dietilbuteno-1; propilpenteno-1; deceno-1; metilnoneno-1; noneno-1; dimetilocteno-1; trimetilhepteno-1; etilocteno-1; metiletilbuteno-1; dietilhexeno-1; dodeceno-1; y hexadodeceno-1.

60 La polimerización se puede llevar a cabo mediante polimerizaciones en fase solución usando una diversidad de sistemas catalizadores que incluyen sistemas catalizadores de metaloceno tales como bis-indenilo 2-sustituido o un complejo de bis-indenilo 2-sustituido que tiene más sustituciones sobre el ligando indenilo. El sistema catalizador usado es, preferiblemente, uno que tenga una alta iso-especificidad. La cristalinidad del CPAC se puede aumentar también, si es necesario, usando un catalizador diferente del usado para hacer el CPBC, en particular en el procedimiento con reactores en paralelo, donde cada reactor opera independientemente del otro.

65

Proporciones de CPBC y CPAC

En forma neta, las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden incorporar de 70% en peso a 98% en peso del primer componente de CPBC y de 2% en peso a 30% en peso de CPAC. En otra realización, en forma neta, las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria incorporan de 80% en peso a 95% en peso del CPBC, y de 5% en peso a 20% en peso de CPAC. En otras realizaciones, en forma neta, las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria incorporan de 90% en peso a 85% en peso del primer componente polimérico del CPBC y del 5% en peso al 10% en peso del CPAC. Los glóbulos poliméricos descritos en la presente memoria pueden contener también en CPBC y el CPAC en proporciones basadas en el peso combinado del CPBC y el CPAC.

Aditivos

Las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden incluir uno o más componentes aditivos además de los componentes poliméricos anteriormente descritos. Pueden estar presentes diversos aditivos para potenciar una propiedad específica o pueden estar presentes como resultado del tratamiento de los componentes individuales. Los aditivos que se pueden incorporar incluyen, pero no se limitan a, agentes ignífugos, antioxidantes, plastificantes, pigmentos, agentes para la vulcanización o el curado, aceleradores de la vulcanización o del curado, retardadores del curado, adyuvantes del tratamiento, agentes retardadores de la llama, resinas que dan pegajosidad, mejoradores del flujo, y similares. Se pueden emplear también agentes antibloqueantes, agentes colorantes, lubricantes, agentes para desmoldear, agentes nucleantes, reforzadores, y cargas (que incluyen granulares, fibrosas, o pulverulentas). Los agentes nucleantes y las cargas pueden mejorar la rigidez del artículo. La lista descrita en la presente memoria no pretende incluir todos los tipos de aditivos que se pueden emplear con la presente invención.

Se apreciará que se pueden emplear otros aditivos para potenciar las propiedades de las mezclas de polímeros. Como se comprenderá por los expertos en la técnica, la mezcla de polímeros se puede modificar para ajustar las características de la mezcla según se desee.

Las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden incorporar de 1% en peso a 25% en peso de una resina que dé pegajosidad. La mezcla de polímeros descrita en la presente memoria puede incorporar de 2% en peso a 20% en peso de una resina que dé pegajosidad o de 3% en peso a 15% en peso de una resina que dé pegajosidad.

La adición de antioxidantes a las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria puede mejorar el envejecimiento a largo plazo. Los ejemplos de antioxidante incluyen, pero no se limitan a, quinoleína, por ejemplo trimetilhidroquinoleína (TMQ); imidazol, por ejemplo cinc-mercapto-toluil-imidazol (ZMTI); y antioxidantes convencionales, tales como fenoles impedidos, lactonas, y fosfitos. La cantidad de antioxidantes usados puede estar dentro del intervalo de 0,001 a 5 pcr (por cien de resina).

Las mezclas de polímeros descritos en la presente memoria pueden incluir uno o más plastificantes no funcionalizados ("PNF"), donde el plastificante no funcionalizado tiene una viscosidad cinemática ("VC") de 0,02 cm²/s (2 cSt) o más, a 100°C. A efectos de esta descripción, si el PNF tiene un punto de evaporación súbita de menos de 100°C se define que tiene una VC, a 100°C, de menos de 0,02 cm²/s (2 cSt). En una realización, el plastificante no funcionalizado es poli(alfa-olefina), oligómeros de olefinas C₅ a C₁₄ que tienen una viscosidad cinemática de 0,1 cm²/s (10 cSt) o más, a 100°C, y un índice de viscosidad de 120 o más. En una realización, los plastificantes no funcionalizados incorporan oligómeros de olefinas C₅ a C₁₄ que tienen un índice de viscosidad de 120 o más. En otra realización, los plastificantes no funcionalizados incluyen oligómeros de olefinas C₆ a C₁₄ que tienen un índice de viscosidad de 120 o más. En otra realización más, los plastificantes no funcionalizados incluyen composiciones de hidrocarburos parafínicos lineales y/o ramificados producidos mediante uno, o más, procesos gas a líquido, que tiene peso molecular medio ponderado de 500 a 20.000. Para una información adicional referente a los plastificantes no funcionalizados, véase la solicitud publicada PCT WO 04/014998.

Las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden incorporar del 1% en peso al 95% en peso de uno o más plastificantes no funcionalizados que tienen una viscosidad cinemática ("VC") de al menos 0,02 cm²/s (2 cSt), a 100°C. Las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden incorporar del 5% en peso al 85% en peso de uno o más plastificantes no funcionalizados que tienen una viscosidad cinemática ("VC") de al menos 0,02 cm²/s (2 cSt), a 100°C. Las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden incorporar del 5% en peso al 75% en peso de uno o más plastificantes no funcionalizados que tienen una viscosidad cinemática ("VC") de al menos 0,02 cm²/s (2 cSt), a 100°C. El punto de evaporación súbita de los plastificantes no funcionalizados puede ser de al menos 200°C, o al menos 195°C, o al menos 190°C.

Las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden incluir de 1% en peso a 60% en peso de un aditivo seleccionado del grupo consistente en una carga, un pigmento, un agente colorante, un aceite de tratamiento, un plastificante o sus mezclas. Las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden incluir de 5% en peso a 50% en peso de un aditivo seleccionado del grupo consistente en una carga, un pigmento, un agente

colorante, un aceite de tratamiento, un plastificante o sus mezclas. Las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria pueden incluir de 10% en peso a 40% en peso de un aditivo seleccionado del grupo consistente en una carga, un pigmento, un agente colorante, un aceite de tratamiento, un plastificante o sus mezclas.

5 Mezcla de los componentes poliméricos y los aditivos

Las mezclas de polímeros descritos en la presente memoria se pueden preparar mediante los procedimientos descritos en la presente memoria, combinando soluciones de los componentes de las mezclas de polímeros. Los aditivos opcionales descritos en la presente memoria se pueden añadir a las mezclas de polímeros mediante cualquier técnica que proporcione un mezclado suficiente de las mezclas poliméricas y de los aditivos seleccionados. Generalmente, el primer paso del procedimiento es mezclar los componentes poliméricos y los aditivos opcionales usando equipos tales como, pero no limitados a, una prensa Carver para comprimir la masa fundida de los componentes juntos, mezcladoras internas tales como una mezcladora Banbury o una mezcladora Brabender para mezclar soluciones o masa fundida de los componentes, y equipos usados para procedimientos de mezclado en continuo que incluyen extrusores de uno y de dos tornillos, mezcladoras estáticas, mezcladoras de impacto, así como otras máquinas y procedimientos diseñados para dispersar los componentes. Una mezcla completa de los componentes poliméricos viene indicada por la uniformidad de la morfología de la composición. Tales procedimientos son bien conocidos.

En realizaciones en las que se desea la reticulación de los componentes poliméricos, el siguiente paso es mezclar un agente químico de curado, tal como peróxidos o compuestos de azufre, con la mezcla de polímeros, y luego fabricar la mezcla de polímeros que incluya el agente químico de curado en la forma final del artículo, y que eleve la temperatura durante un periodo prologado de tiempo para permitir que tenga lugar la reticulación. En otra realización, el siguiente paso es fabricar la mezcla de polímeros en la forma final del artículo, y exponer luego la mezcla fabricada a un agente de curado externo, tal como una radiación de alta energía, para permitir la reticulación del CPBC.

Para información adicional referente a los procedimientos de preparación de composiciones de mezclas de polímeros, que incluyan la reticulación de componentes poliméricos, véase la Solicitud de Patente de EE.UU. en tramitación conjunta, N° de serie 60/519.975, presentada el 14 de noviembre de 2003.

Producción de glóbulos de mezclas de polímeros

A efectos de esta descripción, el término "glóbulo polimérico" se refiere, por lo general, a partículas poliméricas que tienen una diversidad de formas tales como esferas, cilindros, huevos y discos. Los glóbulos poliméricos se forman habitualmente con extrusores de la masa fundida, con frecuencia extrusores de doble tornillo, que funcionan fundiendo un polímero o mezcla de polímeros, y extruyéndola a través de una matriz donde es cortada en pequeños glóbulos que tienen las formas anteriormente descritas. Generalmente, los tamaños de tales glóbulos, en una primera dimensión, oscilan entre 2 mm y 10 mm, y de 2 mm a 10 mm en una segunda dimensión. Por ejemplo, los glóbulos pueden ser esféricos con diámetros que oscilan entre 2 mm y 10 mm. Los glóbulos pueden tener forma de disco con diámetros que oscilan entre 2 mm y 10 mm, y espesores que oscilan entre 2 mm y 10 mm. Los glóbulos pueden ser cilíndricos con diámetros de 2 mm y 10 mm, y con longitudes de 2 mm a 10 mm. En general, el tamaño del glóbulo se mide mediante el peso total de 50 glóbulos. El peso de los glóbulos para las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria oscila entre 1,0 y 3,0 g/50 glóbulos. El peso de los glóbulos puede oscilar entre 1,2 y 1,8 g/50 glóbulos.

En otras realizaciones, la primera y la segunda dimensión de los glóbulos poliméricos puede oscilar entre 2 mm y 8 mm, o entre 2 mm y 5 mm.

Los glóbulos de las mezclas de polímeros descritos en la presente memoria se pueden producir mediante cualquier técnica adecuada para producir glóbulos poliméricos. La Figura 2 proporciona una representación esquemática de un sistema, que sirve de ejemplo, para producir glóbulos de mezclas poliméricas. Se añade una corriente 60 de una mezcla de soluciones poliméricas a un separador 62 de baja presión, a una presión de aproximadamente 344,7 kPa a aproximadamente 2068,4 kPa. Se añade un antioxidante 64 al separador 62 de baja presión para estabilizar la mezcla caliente 60 mientras que se retiran materiales no poliméricos, tales como disolvente y monómeros sin reaccionar, a través de la salida rápida 66. La mezcla de polímeros resultante se dirige a un aparato para retirar el disolvente, tal como un aparato 74 de retirada de disolvente mediante vacío, tal como los desvolatilizadores fabricados por LIST AG de Suiza. Habitualmente, el vacío aplicado al aparato 74 retira del polímero fundido materiales no poliméricos tales como disolvente residual y monómeros si reaccionar, a través de campanas 70 de vacío, mientras que el polímero fundido es transportado con un rotor. Cierres herméticos adecuados, envases y un manto de gas inerte bloquean el ingreso de aire a través de los soportes finales del rotor accionado por el motor 72. Se suministra aceite lubricante al área de cierre hermético.

La mezcla de polímeros resultante es retirada del aparato 74 mediante un extrusor 76 de tornillo y es forzada a pasar a través de un juego de matrices 78 mediante una bomba 80 de engranajes. Una cuchillas 82 giratorias cortan

las hebras de polímeros para dar los glóbulos. Se suministra agua fría (de aproximadamente a 0°C a aproximadamente 10°C) a través de una entrada 84 a la salida del formador de glóbulos para enfriar instantáneamente el polímero fundido que sale. El agua puede contener un anticoagulante adecuado, tal como estearato de calcio, para evitar que los glóbulos se adhieran a medida que pasan a través de una tubería 86 a una secadora 88 centrífuga mientras que se enfrían. Los glóbulos se pueden enfriar en el agua mantenida a una temperatura de 0°C a 10°C, de 2 minutos a 60 minutos, para promover la suficiente cristalización de la mezcla de polímeros de los glóbulos y proporcionar unos valores de dureza Shore A suficientes para reducir o evitar la aglomeración en la posterior manipulación y almacenamiento, como se describió anteriormente. Los glóbulos se pueden enfriar en el agua mantenida a una temperatura de 0°C a 10°C, de 2 minutos a 30 minutos, para promover la suficiente cristalización de la mezcla de polímeros de los glóbulos y proporcionar unos valores de dureza Shore A suficientes para reducir o evitar la aglomeración en la posterior manipulación y almacenamiento, como se describió anteriormente. Los glóbulos se pueden enfriar en el agua mantenida a una temperatura de 0°C a 10°C, de 2 minutos a 10 minutos, para promover la suficiente cristalización de la mezcla de polímeros de los glóbulos y proporcionar unos valores de dureza Shore A suficiente para reducir o evitar la aglomeración en la posterior manipulación y almacenamiento, como se describió anteriormente.

El enfriamiento acelera el endurecimiento de manera que se pueden conseguir valores de dureza Shore A de al menos 50, 80, ó 65, en el momento anterior a que los glóbulos son recogidos para embolsarlos o sacarlos para un proceso continuo. El progreso del endurecimiento se ilustra haciendo referencia a la Figura 4 que representa gráficamente el aumento de la dureza en las hebras de mezclas de polímeros después de un periodo de enfriamiento de 30 segundos en agua mantenida a una temperatura de aproximadamente 2°C.

En la secadora centrífuga 88 se retira la masa de agua. Los glóbulos secados son transportados a una secadora 90 de lecho fluidizado vibratorio. Aire seco y caliente seca los glóbulos y retira el agua superficial. Los glóbulos son transportados luego, si es necesario, a un espolvoreador 92 para ser espolvoreados con un agente antiaglomerante, como se describe con más detalle más adelante. Finalmente, los glóbulos espolvoreados son transportados a una estación de envasado para producir los glóbulos 94 de mezcla de polímeros acabados.

Cuando se usa un sistema compartido de separación y recirculación para el disolvente y el reactor, se puede recircular una cantidad residual de etileno a uno o más de los reactores que producen el componente polimérico con el fin de reducir la cristalinidad del polímero que se está produciendo. Como alternativa, para aumentar la cristalinidad de los componentes poliméricos usados en las mezclas de polímeros, se puede suministrar disolvente purificado y/o propileno a uno o más de los reactores que producen los componentes poliméricos para producir un componente polimérico más cristalino y usarlo en la mezcla de polímeros. El propileno procedente de la corriente de recirculación se puede purificar para retirar sustancialmente todo el etileno que hay en él y producir un homopolímero.

Espolvoreado de los glóbulos poliméricos

Los glóbulos producidos a partir de las mezclas de polímeros descritas en la presente memoria, pueden ser "espolvoreados" con un agente antiadherente que ayude a reducir la aglomeración. Un agente antiadherente es habitualmente un polvo. Los ejemplos de agentes antiadherentes se seleccionan de ceras, polietilenos, polipropilenos, talco, estearato de calcio, y sus mezclas. El nivel de agente antiadherente oscilará generalmente entre 100 partes por millón ("ppm") y 8.000 ppm, basado en el peso de la mezcla de polímeros o en el intervalo de 500 ppm a 7.000 ppm, o en el intervalo de 1.000 ppm a 5.000 ppm, o en el intervalo de 1.000 ppm a 4.000 ppm.

Evaluaciones experimentales

Como se discutió anteriormente, se ha descubierto que mezclar el CPBC y el CPAC, mientras que están en solución en corrientes procedentes de reactores en serie y en paralelo, produce una mezcla íntima de los componentes poliméricos. La siguiente Tabla I A expone las condiciones del procedimiento para producir ciertas mezcla de polímeros, puestas como ejemplos, en dos reactores en serie en los que el CPBC se produce en el primer reactor en serie y se produce un CPAC en el segundo reactor en serie. En este grupo de experimentos, el primer reactor en serie se uso para producir de 88% en peso a 92% en peso de una mezcla que es un CPBC, y el segundo reactor en serie se usó para producir de 8% en peso a 12% en peso de una mezcla polimérica que es un CPAC.

Tabla I A

Comparativo

Ensayo	R1 Rx Temp. (°C)	R2 Rx Temp. (°C)	CPBC (%) en R1	Reactor R1 etileno (% en peso)	Reactor R2 etileno (% en peso)	Globulos Etileno (% en peso)	R2 Etileno calc. (% en peso)	Irg-1076 (% en peso)	R1 CMF (230°C, 2 kg)	Globulos CMF 230°C, 2 kg, g/10 min.	R1 C2 Conv. (%)	R1 C3 Conv. (%)	Total C2 Conv. (%)	Total C3 Conv. (%)
1	85,0	80,0	88,3	16,42	15,29	15,31	6,76	0,017	15,86	18,11	79,1	38,9	82,7	39,6
2	87,1	79,7	90,45	17,1	15,68	15,39	2,23	0,024	20,44	17,7	85,0	41,3	86,9	41,0
3	85,1	78,7	88,70	14,82	15,30	14,55	19,07	0,029	19,74	16,19	82,12	39,22	85,65	39,8
4	84,8	77,3	89,59	14,98	14,35	14,26	8,93	0,032	16,88	17,85	82,47	39,38	85,09	39,5
5	84,6	70,7	91,9	15,93	15,17	15,75	6,51	0,033	25,27	15,06	82,66	40,15	86,92	41,1

La Tabla I B proporciona diversas propiedades físicas y composiciones para las mezclas de polímeros listadas en la Tabla I A y los glóbulos producidos a partir de las mezclas. Los datos demuestran que cuando se producen altas proporciones de CPBC en el primero de los reactores en serie, es difícil controlar, de forma precisa, la composición del CPAC producido en el segundo reactor en serie. La dificultad surge de la presencia de comonomero residual en el efluente transferido desde el primer reactor al segundo reactor que se puede incorporar al CPAC producido en el segundo reactor. Para más información referente a este asunto, véase la Figura 7 y la discusión que la acompaña.

Tabla I B
Propiedades de la mezcla 90:10 en los reactores en serie

ID	Unidades	Comparativo					Mezcla física comparativa (10%)
		1	2	3	4	5	
Módulo al 100% de elongación	MPa	1,6	1,7	2	2	1,7	2,3
Módulo al 300% de elongación	MPa	2	2,1	2,4	2,4	2,1	3,2
Resistencia a tracción @ Deformación máx.	MPa	7,5	7,7	8,8	8,6	8,1	10,0
Energía @ Deformación máx.	J	42,1	44,1	49,5	50,2	45,0	
Módulo de flexión 1% secante	MPa	14,38	14,86	15,56	15,57	16,47	18,62
Temperatura ablandamiento, ViCat	°C	47,3	47,8	49,8	50,4	48,2	46
Temperatura pico 1ª masa fundida, DSC	°C	45,1	45,6	45,91	45,6	45,6	44,9
Calor de fusión ΔH pico 1ª masa fundida, DSC	J/g	13,2	14	14,9	16,5	14,5	18,6
Temperatura pico 2ª masa fundida, DSC	°C	n.a.	n.a.	58,7	58,4	59,6	37,4
Temperatura máx. de la 2ª masa fundida, DSC	°C	n.a.	n.a.	.78	82	63	170
Calor de fusión ΔH pico 2ª masa fundida, DSC	J/g	n.a.	n.a.	5,3	5,6	0,6	11,7
Transición vítrea Tg, DSC	°C	-30,2	-29,2	-28,2	-28,8	-30,1	-28,1
GPC Mn DRI	g/mol	75137	74316	75878	71395	79853	69421
GPC Mw DRI	g/mol	143970	139875	142054	139669	143526	132349
GPC Mn 3D	g/mol	83098	83043	85671	78832	87877	81042
GPC Mw 3D	g/mol	151472	147108	151156	144564	150891	141526
GPC Mz 3D	g/mol	227293	218865	226022	218699	222749	228443
Mw/Mn (3D/DRI)		2,02	1,98	1,99	2,02	1,89	2,04
Mz/Mw (3D/3D)		1,50	1,49	1,50	1,51	1,48	1,61
Densidad ASTM (7 días)	g/cm ³	0,8613	0,8614	0,8628	0,863	0,8613	
Cantidad CPBC	%	88,3	90,45	88,7	89,59	91,9	10
Contenido calculado de etileno del CPAC	% en peso	6,76	2,23	19,07	8,93	6,51	0
Contenido de etileno del CPAC	% en peso	16,42	17,1	14,82	14,98	15,93	15
Caudal masa fundida del CPBC (230°C, 2 kg)	g/10 min.	15,86	20,44	19,74	16,88	25,27	22
Caudal masa fundida glóbulo (230°C, 2 kg)	g/10 min.	18,11	17,7	16,19	20,35	15,06	18

La siguiente Tabla II A expone las condiciones del procedimiento para producir ciertas mezclas de polímeros, que sirven de ejemplo, en dos reactores en serie en los que se produce del 5% en peso al 11% en peso de un componente de mezcla CPAC en el primer reactor en serie y del 89% en peso al 95% en peso de un componente de mezcla CPBC se produce en el segundo reactor en serie.

Tabla II A
Según la invención

Ensayo	R1 Rx Temp. (°C)	R2 Rx Temp. (°C)	CPAC (%) en R1	Reactor R1 etileno (% en peso)	Reactor R2 etileno (% en peso)	Globulos Etileno (% en peso)	R2 Etileno calc. (% en peso)	Irg-1076 (% en peso)	R1 CMF (230°C, 2 kg)	R2 CMF (230°C, 2 kg)	Globulos CMF 230°C, 2 kg, g/10 min.	R1 C2 Conv. (%)	R1 C3 Conv. (%)	Total C2 Conv. (%)	Total C3 Conv. (%)
6	69,0	86,1	5,97	4,73	15,04	16,55	15,69%	0,043	28,23	16,85	18,40	100	49,11	85,0	41,3
7	70,7	86,5	6,66	3,41	15,49	16,43	16,35%	0,044	37,32	22,64	17,28	100	70,72	91,25	44,4
8	65,6	87,8	5,24	6,13	16,56	16,57	17,14%	0,037	31,02	21,64	18,34	95,4	41,92	81,23	39,5
9	65,3	87,7	5,07	6,05	14,84	16,24	15,31%	0,024	20,14	28,44	15,35	94,0	41,1	82,37	36,9
10	64,5	87,4	11,21	3,00	14,42	15,24	15,86%	0,028	23,19	21,34	17,67	100	48,25	92,1	42,3

ES 2 432 751 T3

La siguiente Tabla III A expone las condiciones del procedimiento para producir ciertas mezclas de polímeros, que sirven de ejemplo, en dos reactores en paralelo en los que se produce del 5% en peso al 10% en peso de un componente de mezcla CPAC en el primer reactor en paralelo y del 90% en peso al 95% en peso de un componente de mezcla CPBC se produce en el segundo reactor en paralelo.

Tabla III A
Ejemplos 11 – 14 según la invención

Ensayo	R1 Rx Temp. (°C)	R2 Rx Temp. (°C)	CPAC (%) en R1	Reactor R1 etileno (% en peso)	Reactor R2 etileno (% en peso)	Globulos Etileno (% en peso)	R2 Etileno calc. (% en peso)	Irg-1076 (% en peso)	R1 CMF (230°C, 2 kg)	R2 CMF (230°C, 2 kg)	Globulos CMF 230°C, 2 kg, g/10 min.	R1 C2 Conv. (%)	R1 C3 Conv. (%)	Total C2 Conv. (%)	Total C3 Conv. (%)
11	63,8	91,6	4,7	4,23	14,51	14,66	n.a.	0,048	14,87	20,91	18,07	60,61	37,13	82,47	36,75
12	66,7	90,6	4,93	3,84	15,29	14,24	n.a.	0,046	20,49	17,66	19,55	53,84	38,01	83,62	35,46
13	68,4	88,6	4,82	3,9	15,23	14,92	n.a.	0,037	5,05	14,65	18,5	48,17	26,46	84,68	36,01
14	62	91,1	5,19	5,76	15,77	14,72	n.a.	0,034	6,41	21,37	21,43	46,64	29,08	84,58	36,41
15	73,6	87,5	10,12	6,16	15,66	14,43	n.a.	0,052	14,58	17,05	21,37	51,06	32,35	83,18	34,81
16	68,4	88,9	10,12	5,36	15,43	14,8	n.a.	0,05	11,46	19,53	18,72	51,06	32,35	83,18	34,81

La Tabla III B proporciona diversas propiedades físicas y composiciones para las mezclas listadas en la Tabla III A y glóbulos producidos a partir de las mezclas.

Tabla III B
Propiedades de la mezcla 5:95 y 10:90 en los reactores en paralelo

ID	Unidades	Según la invención						Mezcla física comparativa (5%)	Mezcla física comparativa (10%)
		11	12	13	14	15	16		
Módulo al 100% de elongación	MPa	2,1	2,1	2,2	2,1	2,4	2,5	2,0	2,3
Módulo al 300% de elongación	MPa	2,5	2,5	2,6	2,5	2,7	2,9	2,6	3,2
Resistencia a tracción @ Deformación máx.	MPa	8,9	8,9	9,3	9	9,3	9,6	9,7	10,0
Energía @ Deformación máx.	J	51,8	51	51,1	50,4	56,3	58,6		
Módulo de flexión 1% secante	MPa	16,4	16,3	15	16,5	19,6	20,9	13,5	18,6
Temperatura ablandamiento, ViCat	°C	51,3	52,1	54,0	52,9	59,7	60,2	47	46
Temperatura pico 1ª masa fundida, DSC	°C	42,7	42,7	42,9	43,9	42,7	43,2	44,9	44,9
Temperatura máx. de la 1ª masa fundida, DSC	°C	122,0	125,0	112,0	105,0	115,0	112,0	170	175
Calor de fusión ΔH pico 1ª masa fundida, DSC	J/g	23,4	24,9	28,9	22,0	27,7	17,0	13,2	18,6
Temperatura pico 2ª masa fundida, DSC	°C	45,4	45,0	52,8	52,9	67,4	52,9	40,5	37,4
Calor de fusión ΔH pico 2ª masa fundida, DSC	J/g	17,5	1,8	6,8	5,2	13,1	18,8	6,1	11,7
Transición vítrea Tg, DSC	°C	-28,9	-29,2	-29,2	-28,5	-28,8	-29,6	-29,3	-28,1
GPC Mn DRI	g/mol	70850	71330	76148	70457	72942	76478	69332	89421
GPC Mw DRI	g/mol	143618	141634	150558	136606	151464	151406	132992	132349
GPC Mn 3D	g/mol	80368	81029	84012	78272	82185	90041	79165	81042
GPC Mw 3D	g/mol	149472	147359	156535	143677	155048	161182	136437	141526
GPC Mz 3D	g/mol	224444	221982	241406	221086	229840	246473	204597	228443
Mw/Mn (DRI/DRI)		2,03	1,99	1,98	1,94	2,08	1,98	1,92	1,91
Mw/Mn (3D/DRI)		2,11	2,07	2,06	2,04	2,13	2,11	1,97	2,04
Mz/Mw (3D/3D)		1,50	1,51	1,54	1,54	1,48	1,53	1,50	1,61
Densidad ASTM (7 días)	g/cm ³	0,864	0,864	0,8639	0,8639	0,8658	0,8663		
Cantidad CPAC	%	4,7	4,93	4,82	5,19	10,12	10,12	5	10
Contenido de etileno del CPAC	% peso	4,23	3,84	3,9	5,76	6,16	5,36	0	0
Caudal masa fundida del CPAC (230°C, 2 kg)	g/10 min.	14,9	20,49	5,05	6,41	14,58	11,46		
Contenido de etileno del CPBC	% peso	14,5	15,29	15,23	15,77	15,66	15,43	15	15
Caudal masa fundida del CPBC (230°C, 2 kg)	g/10 min.	20,9	17,7	14,65	21,37	17,05	19,53	22	22
Caudal masa fundida glóbulo (230°C, 2 kg)	g/10 min.	18,1	19,55	18,5	21,43	21,37	18,72	18	18

Se observó entre los diversos métodos para producir las mezclas de polímeros, que la producción de los componentes poliméricos en reactores en paralelo proporcionaba el mayor control sobre la composición de los componentes poliméricos. Por supuesto, esto debería esperarse ya que los componentes poliméricos fueron producidos independientemente unos de otros. Con respecto a la producción de los componentes poliméricos en los reactores en serie, la producción del CPBC en el segundo reactor en serie proporcionó el mayor control sobre las composiciones de los componentes poliméricos. Cuando se produjo en CPBC en el segundo reactor en serie, se pudieron producir de forma fiable mezclas de polímeros que incorporaban hasta un 95% en peso de CPBC, y las composiciones y los pesos moleculares de los componentes fueron fácilmente controlados.

La Figura 3 representa gráficamente valores de la dureza Shore A a lo largo del tiempo, para glóbulos producidos según los procedimientos de las Tablas I A, II A, y III A. La Figura 3 incluye también valores de dureza Shore A a lo largo del tiempo para una mezcla de polímeros comparativa, en la que el CPBC estaba mezclado físicamente con 10% de PP isotáctico. Se sabe que esta mezcla física tiene buena estabilidad en forma de glóbulos, y se usa aquí como una referencia para definir un nivel mínimo de dureza requerido para impartir una estabilidad razonable a los glóbulos en las mezclas de los reactores de esta invención. Las muestras de ensayo cuyos datos se presentan en la Figura 3 se produjeron comprimiendo las mezclas de polímeros a 176,6°C, a una presión de 137,8 MPa, durante 3 minutos, para producir placas de 2 mm de espesor. Las placas se enfriaron sumergiéndolas rápidamente en un baño de agua con hielo durante 30 a 60 segundos antes de medir el valor inicial de la dureza Shore A.

Revisando los datos presentados en la Figura 3, se ve que las placas producidas en la configuración del procedimiento con reactores en paralelo, como se describe en la presente memoria, exhiben propiedades de dureza

Shore A iguales o mayores que las propiedades de dureza Shore A de las placas comparativas mezcladas físicamente. Sorprendentemente, se ha hallado que las mezclas de reactor hechas con una configuración en serie no llegan a ser tan duras como las mezclas de reactor hechas con una configuración de reactores en paralelo o tan duras como las mezclas físicas comparativas. De hecho, incluso cuando se da un tiempo más que suficiente para desarrollar completamente toda la cristalinidad esperada, las mezclas hechas en reactores en serie nunca consiguen una dureza Shore A equivalente a las mezclas hechas en reactores en paralelo. Sin esperar que esté ligado a la teoría, esto puede ser debido a una compatibilidad mejorada entre el CPAC y el CPBC cuando se producen en configuraciones de reactores en serie. Las mezclas de reactor producidas en configuraciones de reactores en paralelo pueden hacer un CPAC que empiece a cristalizar antes de entrar en contacto con el CPBC, o durante el tiempo que está en presencia del CPBC y puede actuar como un agente nucleante para promover la cristalización del CPBC.

Sin embargo, en cada una de las mezclas producto del reactor puestas como ejemplo, los valores iniciales de dureza Shore A fueron, al menos, de 50 después del enfriamiento y, por eso, fueron muy similares al valor de la mezcla física comparativa. Esta mejora de la dureza sugiere que el CPAC potencia el desarrollo de la cristalinidad del CPBC y, por ello, proporciona suficiente dureza para impartir estabilidad a los glóbulos. Esto es cierto tanto para las mezclas producto de reactores en serie y mezclas producto de reactores en paralelo.

Para comprender el desarrollo de la dureza Shore A en los primeros pocos minutos, e imitar mejor un procedimiento comercial típico, se prepararon muestras por extrusión de las mezclas de reactor usando un extrusor de doble tornillo, se enfrió rápidamente el producto extruido en un baño enfriado a una temperatura de aproximadamente 2°C, durante 30 segundos, se cortaron las hebras enfriadas a unos 12,7 cm (5 pulgadas) antes de la formación de los glóbulos y se midió inmediatamente la dureza Shore A del segmento de la hebra extruida usando un durómetro manual de dureza Shore A.

La Figura 4 representa gráficamente valores de dureza Shore A a lo largo del tiempo para hebras extruidas según los procedimientos de las Tablas I A, II A, y III A. La muestra nº 16 es representativa de una mezcla producto de un reactor, hecha en una configuración de reactores en paralelo, y la muestra n 10 es representativa de un producto de una mezcla de reactor, hecha en una configuración de reactores en serie. Además, la Figura 4 representa gráficamente valores de dureza Shore A a lo largo del tiempo para la hebra extruida de CPBC solo, así como una mezcla física comparativa de CPBC y 10% en peso de iPP. Como la mezcla física del CPBC y el iPP, todas las muestras de las mezclas de reactor hechas tanto a partir de la configuración de reactores en paralelo como de la configuración de reactores en serie desarrollan una dureza Shore A de al menos 50 después del enfriamiento. Por el contrario, la hebra extruida producida a partir del CPBC solo exhibió una dureza Shore A inicial de menos de 30. Transcurrieron casi 20 minutos durante el enfriamiento al aire a 23°C antes de que el CPBC consiguiera un valor de dureza Shore A de al menos 50.

En una realización, los glóbulos que surgen después de la desvolatilización y el corte, se enfrían para acelerar su endurecimiento y resistencia frente a la deformación permanente después de la compresión, como cuando se envasan en una bolsa, una caja o un supersaco. La Figura 3 y la Figura 4 demuestran que el efecto del endurecimiento es pronunciado especialmente cuando el CPBC y el CPAC se hacen en reactores en paralelo, y están ausentes especies poliméricas híbridas tales como las posiblemente hechas parcialmente en el primer reactor de polimerización y que luego se incorporan parcialmente al segundo reactor de polimerización de una configuración de reactores en serie.

Durante la realización de la mezcla a partir de la solución se obtiene una mezcla íntima, a nivel molecular, del primer y segundo polímero. Después de la volatilización, cuando el disolvente ha sido retirado, los componentes poliméricos CPBC y CPAC permanecen íntimamente mezclados y se pueden formar glóbulos o, de los contrario, se puede finalizar como una mezcla íntima. El enfriamiento rápido de los glóbulos de mezclas poliméricas pueden ayudar a conservar esa mezcla íntima y a postergar la formación de oclusiones dispersas de CPAC cristalizados, como segundo polímero, en una matriz formada por CPBC más elastomérico como primer polímero,

La morfología de las fases de las mezclas de polímeros se puede distinguir usando microscopía de fuerza atómica, que mide el módulo de un material, y puede producir una imagen mediante cambios contrastantes en el módulo. La Figura 5A ilustra una micrografía de fuerza atómica de un corte transversal de un glóbulo de la muestra de la mezcla física comparativa producida mediante el procedimiento de enfriamiento rápido. Como se puede ver a partir de la falta de características en la micrografía, los dos componentes de la mezcla parecen miscibles, o están tan finamente dispersos que no se puede hacer distinción entre las dos fases. Por otro lado, la Figura 5B muestra claramente el producto con fases separadas obtenido al usar el mismo material calentado (recocido) a una temperatura de 180°C, durante 15 minutos. En este ejemplo, los islotes más luminosos de material son bolsitas de iPP que se han aglomerado en la matriz del CPBC más oscura.

La Figura 5C muestra una mezcla producto representativa, de reactores en serie y la Figura 5D muestra una mezcla producto representativa, de reactores en paralelo, recocidas bajo condiciones idénticas. Las mezclas de estos reactores no muestran la clara separación de fases vista anteriormente y está claro que el CPAC en las mezclas de los reactores es algo más compatible con el CPBC que el iPP de la mezcla física comparativa. Sin embargo,

mientras que la mezcla producto de los reactores en serie está completamente carente de rasgos característicos, la mezcla producto de los reactores en paralelo presentan algo más de granulosidad, y esto puede ser indicativo de una dispersión muy fina de dominios de fases separadas del CPAC. Si los CPAC de las mezclas de los reactores en paralelo son menos compatibles, pueden proporcionar una mejor nucleación superficial y, por ello, promover el crecimiento cristalino y la dureza en las mezclas de los reactores en paralelo respecto a las mezclas de los reactores en serie.

Se pueden dar otros efectos como resultado de la desvolatilización y de las condiciones de endurecimiento de los glóbulos empleadas. La Figura 6 y la Figura 7 representan gráficamente curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de ciertas mezclas poliméricas descritas en la presente memoria. La única Tg vista en estas mezclas es inferior a la que sería de esperar para el CPAC solo y asociado con el CPBC. Esto se aplica a ambos materiales mezclados físicamente, así como a materiales hechos en esquemas de dobles reactores dispuestos en serie y en paralelo, como los descritos en la presente memoria. En cuanto al comportamiento de la fusión, las curvas DSC indican que el marcado alto punto de fusión del CPAC se conserva en las mezclas físicas que no se producen según los procedimientos descritos en la presente memoria.

La Figura 6 proporciona curvas DSC de las mezclas comparativas producidas mezclando físicamente un CPBC y polipropileno isotáctico. La curva superior representa una mezcla de polímeros producida mezclando físicamente 95% en peso de un CPBC y un 5% en peso de un CPAC, donde el CPAC es polipropileno isotáctico. La temperatura de transición vítrea asociada al CPBC se ve claramente alrededor de -29°C , la Tf del CPBC se ve alrededor de 45°C y la Tf del CPAC se ve alrededor de 161°C .

La curva de en medio representa el CPBC en forma pura.

La curva del fondo representa una mezcla producida mezclando físicamente un CPBC y un 10% en peso de un CPAC, donde el CPAC es polipropileno isotáctico. La temperatura de transición vítrea asociada al CPBC se ve claramente alrededor de $-28,5^{\circ}\text{C}$, la Tf del CPBC se ve alrededor de 45°C y la Tf del CPAC se ve alrededor de 163°C .

La Figura 7 proporciona curvas DSC de mezclas de polímeros producidas en reactores como los descritos en la presente memoria. Las mezclas de polímeros producidas en la configuración de reactores en serie como las descritas en la presente memoria, donde el CPAC se hace en el segundo reactor, no tienen temperaturas de fusión claramente definidas asociadas con el CPAC debido al comonomero residual, como se discutió anteriormente, véase la curva 7A. Sin embargo, las mezclas en la configuración de reactores en serie, como las descritas en la presente memoria, donde el CPAC se hace en el primer reactor, tiene temperaturas de fusión claramente definidas, asociadas con el CPAC, véanse las curvas 7B y 7C. Estas temperaturas han cambiado a valores más bajos respecto a las mezclas físicas comparativas, como se esperaba para el CPAC que contiene algún comonomero. Los productos hechos en configuraciones de reactores en paralelo, como los descritos en la presente memoria, tienen transiciones de fusión que están mejor dispersas sobre un amplio intervalo de temperaturas y, como resultado, la temperatura pico asociada con el CPAC está menos definida, pero se cree que la única forma de mezcla del producto de los reactores en paralelo puede ser la razón del por qué el producto muestra un superior comportamiento en términos de endurecimiento después del enfriamiento que, a su vez, da como resultado una mejorada estabilidad de los glóbulos.

La curva 7A es el ejemplo nº 1, una mezcla hecha en reactores en serie, donde el 90% en peso de la mezcla es CPBC hecho en el primer reactor y el 10% en peso de la mezcla está hecha en el segundo reactor. El comonomero residual procedente del primer reactor dio lugar a que al CPAC hubiera que retirarlo mediante lavado en esta configuración de los reactores. El calor de fusión es de $14,5 \text{ J/g}$.

La curva 7B es el ejemplo nº 9, una mezcla hecha en reactores en serie, donde el 5% en peso de la mezcla es CPAC hecho en el primer reactor y el 95% en peso de la mezcla es CPBC hecho en el segundo reactor. Es evidente una pequeña transición de fusión asociada con el CPAC alrededor de 115°C . El calor de fusión es de $10,2 \text{ J/g}$.

La curva 7C es el ejemplo nº 10, una mezcla hecha en reactores en serie, donde el 10% en peso de la mezcla es CPAC hecho en el primer reactor y el 90% en peso de la mezcla es CPBC hecho en el segundo reactor. Se ve una transición de fusión más grande asociada con el CPAC alrededor de 120°C . El calor de fusión es de $14,3 \text{ J/g}$.

La curva 7D es el ejemplo nº 4, una mezcla hecha en reactores en paralelo, donde el 95% en peso de la mezcla es CPBC hecho en un reactor y el 5% en peso de la mezcla es CPAC hecho en el otro reactor. El calor de fusión es de $22,0 \text{ J/g}$.

La curva 7E es el ejemplo nº 15, una mezcla hecha en reactores en paralelo, donde el 90% en peso de la mezcla es CPBC hecho en un reactor y el 10% en peso de la mezcla es CPAC hecho en el otro reactor. El calor de fusión es de $27,7 \text{ J/g}$.

Por consiguiente, en vez de una temperatura de fusión con un “pico” bien marcado asociado con el CPAC, las mezclas hechas en los reactores en paralelo tienen una distribución más dispersa de cristalitas que funden en un intervalo de temperaturas más amplio y continuo.

5 Para demostrar la resistencia aumentada a un nivel dado de cristalinidad de las mezclas hechas en reactores en paralelo, se representó gráficamente la tensión a una deformación del 100% como una función de la cristalinidad total medida por el calor de fusión (ΔH) a partir de DSC. La Figura 8 presenta los resultados que comparan las mezclas hechas en reactores en paralelo y las mezclas hechas en reactores en serie. Las mezclas hechas en reactores en paralelo muestran una relación lineal en un intervalo de cristalinidad que es significativamente más alto
10 que los valores vistos para las mezclas hechas en reactores en serie. Estos datos sugieren, sorprendentemente, que el procedimiento de los reactores en paralelo promueve la formación de cristalitas. Por eso, en aplicaciones donde es importante la resistencia, y se puede sacrificar el endurecimiento permanente, un procedimiento con los reactores en paralelo tiene ventajas excepcionales. En aplicaciones donde la elasticidad es un atributo importante, un procedimiento con reactores en serie tiene ventajas excepcionales.

15 La excepcionalidad de las mezclas producidas en reactores en paralelo también se pone de relieve por el comportamiento tensión-deformación de las mezclas mostradas en la Figura 9. Se comparan ejemplos representativos tanto de mezclas producidas en reactores en paralelo como en reactores en serie, respecto a las mezclas físicas y respecto al CPBC solo. Las mezclas hechas en reactores en paralelo muestran una tensión inicial o resistencia al alargamiento más alta y una tensión global más alta, a una deformación dada, respecto a las mezclas hechas en reactores en serie y a las mezclas físicas. Esto es debido, en parte, al nivel más alto de cristalinidad global hallada en las mezclas hechas en los reactores en paralelo, si se compara con las mezclas hechas en los reactores en serie, para composiciones similares, y con las mezclas físicas de similar composición.

25 Determinación de la aglomeración

Como se discutió anteriormente, los glóbulos producidos a partir de las composiciones poliméricas proporcionadas en la presente memoria, exhiben reducidas tendencias a la aglomeración si se compara con los glóbulos producidos a partir de composiciones poliméricas convencionales. Un método para medir la reducida tendencia a aglomerarse es llenar un recipiente con forma de cono que tiene un diámetro de 7,62 cm en la parte superior, un diámetro de 2,54 cm en el fondo y un volumen suficiente para mantener 500 gramos de glóbulos poliméricos, con glóbulos poliméricos de tamaño muy parecido. Los glóbulos deberán tener un tamaño muy parecido y con un peso entre 1 y 2 g por cada 50 glóbulos. El extremo estrecho del cilindro se cierra herméticamente con una válvula de compuerta deslizante y el cilindro se llena con 500 g de glóbulos. El montaje se sitúa en un horno a 50°C durante 7 días. Después de lo cual se
30 retira el cilindro, se abre rápidamente la válvula de compuerta, y se registra el tiempo requerido para que los glóbulos fluyan hacia fuera. Después de 5 minutos, y si es necesario, se realiza un sondeo del recipiente de los glóbulos para que se inicie el flujo de los glóbulos. Si el flujo comienza después de realizar el sondeo, se registra el tiempo requerido para vaciar el recipiente. Si los glóbulos no fluyen después de realizar el sondeo, se suspende el ensayo. Generalmente, si los glóbulos poliméricos fluyen hacia fuera del recipiente en 60 segundos o menos, al usar este método de ensayo, se considera que los glóbulos poliméricos fluyen libremente y no están afectados por la aglomeración. Sin embargo, periodos de tiempo de más de 5 minutos se consideran fallos.

Para verificar el ensayo de aglomeración, se cerraron herméticamente y se almacenaron tambores de fibra que contenían hasta 90 kg de glóbulos de los ejemplos número 10, 12 y 16, en un almacén en Houston, Texas, durante
45 los meses de verano de julio, agosto y septiembre de 2004. Estas muestras se abrieron y se halló que los glóbulos fluían libremente y podían ser vertidos de un recipiente a otro sin ayuda.

Se ha determinado que las composiciones poliméricas descritas en la presente memoria proporcionan glóbulos que cuando están provistos de polvo antiadherente exhiben propiedades de aglomeración que son comunes a las de los polímeros de mucha más alta densidad.
50

Sorprendentemente, los procedimientos descritos en la presente memoria permiten la producción, el almacenamiento y el uso de glóbulos de mezclas de polímeros que habitualmente se producirían y se consignarían en fardos, debido a las tendencias a la aglomeración. La manipulación y uso de glóbulos poliméricos proporcionan un significativo ahorro de coste si se compara con la manipulación y uso de fardos de polímeros. Como se demuestra en la presente memoria descriptiva, estos resultados beneficiosos se pueden conseguir con concentraciones sorprendentemente bajas de CPAC en las mezclas poliméricas.
55

Con respecto a los diversos intervalos expuestos en la presente memoria descriptiva, cualquier límite superior citado puede, por supuesto, combinarse con cualquier límite inferior para sub-intervalos seleccionados.
60

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento en continuo para la producción de glóbulos elastoméricos que no se aglomeran, que comprende.
- (i) polimerizar, de forma continua, del 70% en peso al 98% en peso, basado en el peso total del contenido de polímeros en una primera solución, de un primer polímero que comprende al menos 75% en unidades derivadas del propileno con una triple fracción isotáctica del 65% al 99%, un calor de fusión de menos de 50 J/g y un punto de fusión pico de menos de 65°C;
- 10 (ii) polimerizar, de manera continua, del 2% en peso al 30% en peso, basado en el contenido total de polímero en una segunda solución de un segundo polímero que comprende al menos 90% en peso de unidades derivadas del propileno que tienen una temperatura de fusión de al menos 100°C; en el que la polimerización tanto del primero como del segundo polímero se realiza usando un catalizador de un único punto activo que comprende un átomo de un metal de transición y ligandos auxiliares quiralmemente coordinantes; y
- 15 (iii) combinar, de manera continua, la primera y la segunda solución en una disposición de flujo en serie y/o en paralelo;
- (iv) desvolatilizar las soluciones combinadas y extruir el polímero desvolatilizado en glóbulos.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer polímero comprende al menos 5% en peso de unidades derivadas del etileno y que, preferiblemente, tiene un calor de fusión, determinado por DSC, cuando se extrae y se desvolatiliza por separado, de menos de 40 J/g.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el primer polímero comprende del 75% en peso al 95% en peso del polímero total.
- 25 4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el segundo polímero tiene un punto de fusión de al menos 120°C, cuando se extrae y se desvolatiliza por separado y, preferiblemente, tiene un contenido de etileno, o de alfa-olefina de 4 a 10 átomos de carbono, de menos del 10% en peso.
- 30 5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla desvolatilizada tiene una única Tg, determinada por DSC.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla desvolatilizada tiene una dureza Shore A de al menos 50.
- 35 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de un único punto activo es un metaloceno.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente y el monómero sin reaccionar, separados en la desvolatilización, se recirculan de manera continua, y son sometidos a la separación de otro monómero sin reaccionar distintos al propileno, y el propileno residual es suministrado para producir un segundo polímero, y se prepara el otro monómero distinto al propileno y, opcionalmente, el monómero de propileno se suministra para producir el primer polímero.
- 40 9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente y el monómero sin reaccionar, separados en la desvolatilización, se recirculan de manera continua, y son sometidos a una purificación y recirculación, y el propileno que contiene menos del 2% en peso de monómero distinto al propileno se suministra para producir sustancialmente un homo-polipropileno como segundo polímero.
- 45 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las soluciones combinadas son sometidas a un paso de matar el catalizador, y luego son sometidas a un primer paso de desvolatilización en forma de una separación de fases líquido-líquido a una temperatura por encima de la temperatura de polimerización.
- 50 11. Un procedimiento según la reivindicación 9, en el que el producto procedente del primer paso de desvolatilización es sometido a un paso adicional de desvolatilización para retirar el disolvente residual y el monómero sin reaccionar, mediante vacío, por encima del punto de fusión del primer y segundo polímero combinados.
- 55 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los glóbulos se enfrían mediante un fluido a una temperatura de menos 20°C a 30°C, durante un periodo de 2 segundos a 30 minutos.
- 60 13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los glóbulos se mezclan en el fluido refrigerante con un agente antiadherente a una concentración de 500 ppm a 7.000 ppm de agente antiadherente, basado en el peso de los glóbulos secos.
- 65

14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el paso de tratar la solución de la mezcla de polímeros para producir la mezcla de polímeros comprende conformar la mezcla de polímeros en una pluralidad de glóbulos que tienen un peso de glóbulo de 1,0 a 3,0 g/50 glóbulos.

5

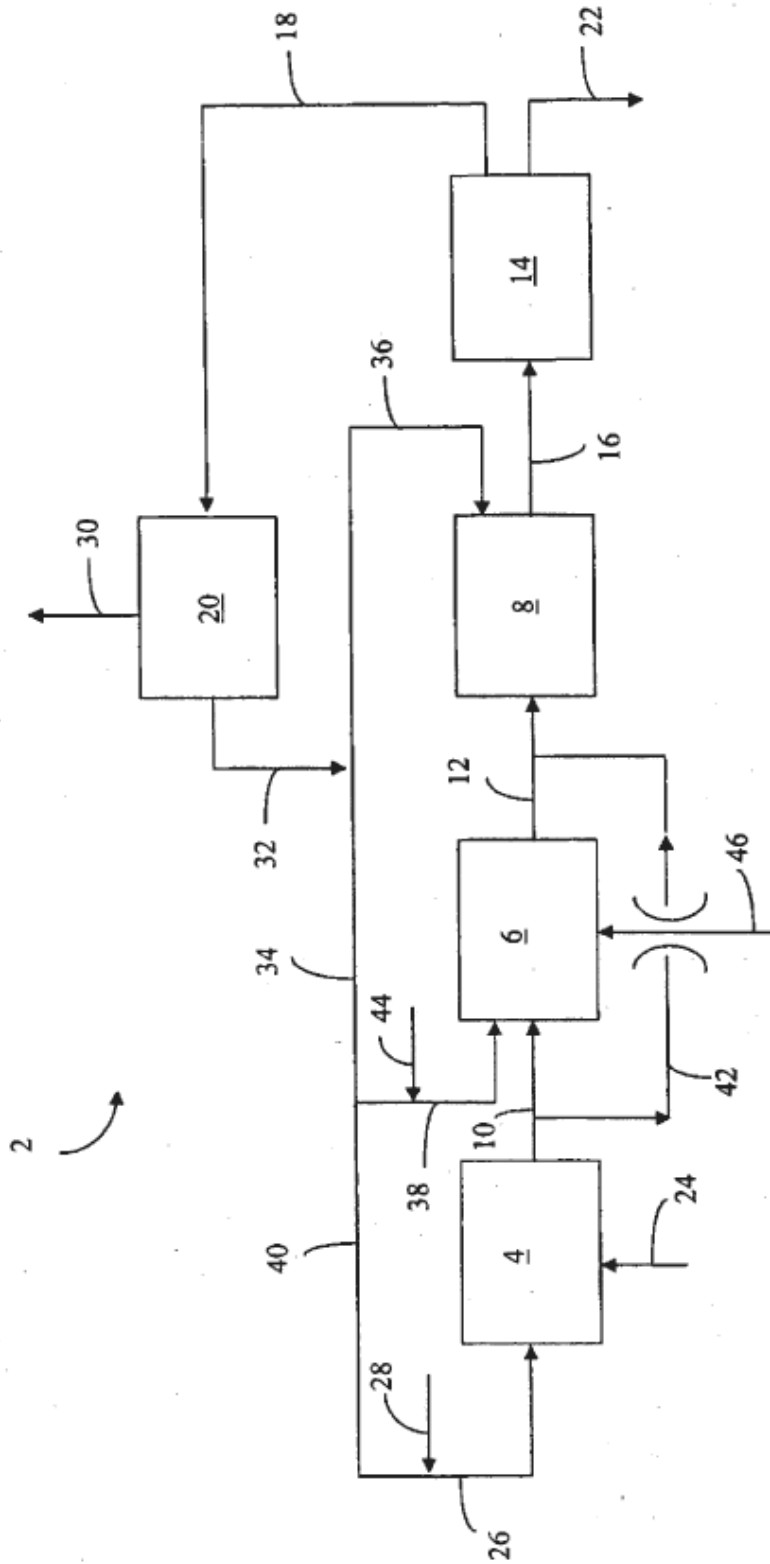


Fig. 1

Fig. 2

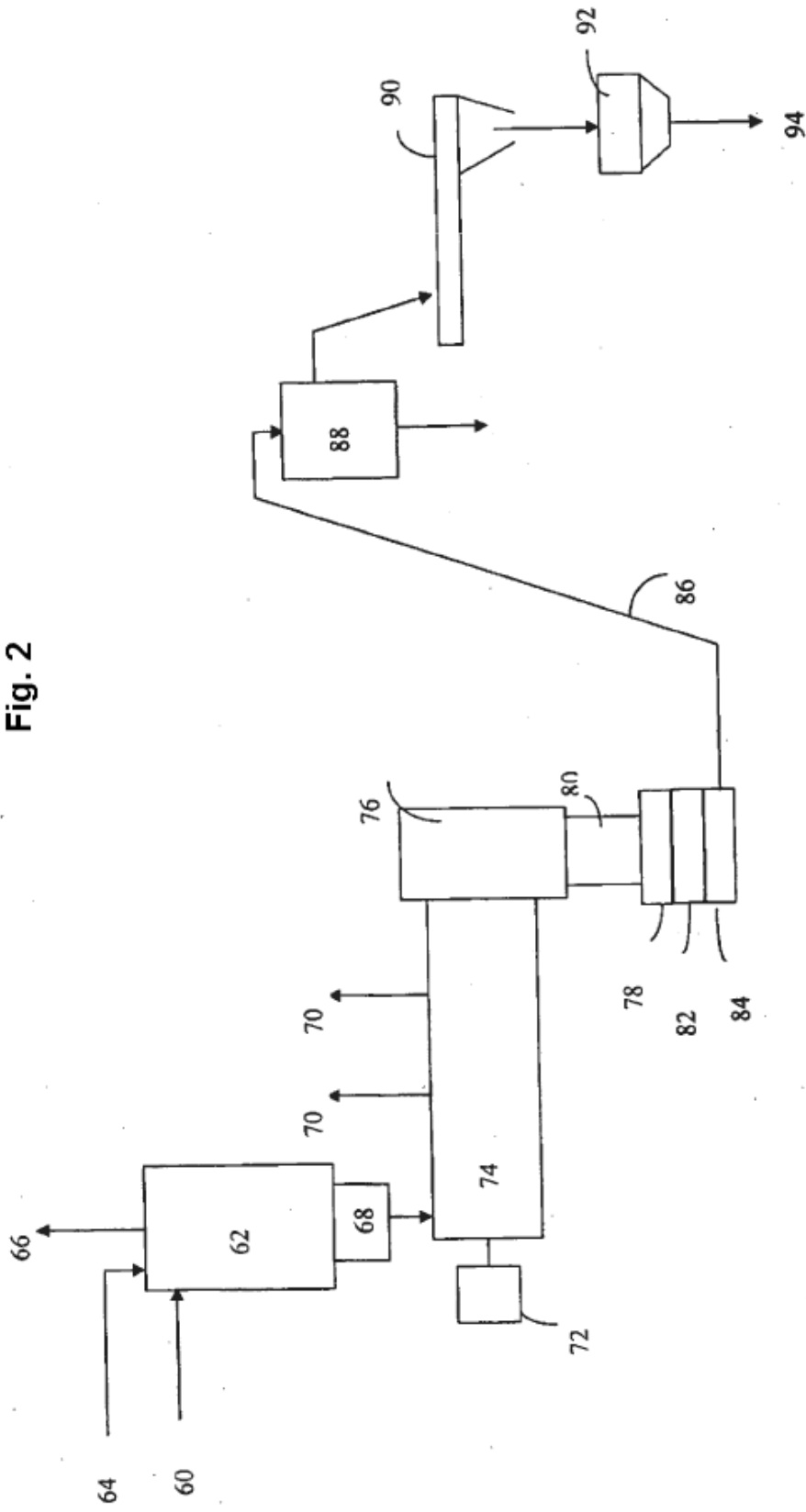


Fig. 3

Dureza Shore A, muestras con masa fundida homogeneizada, enfriadas con hielo, 60 s
Únicamente polifraciones 10:90

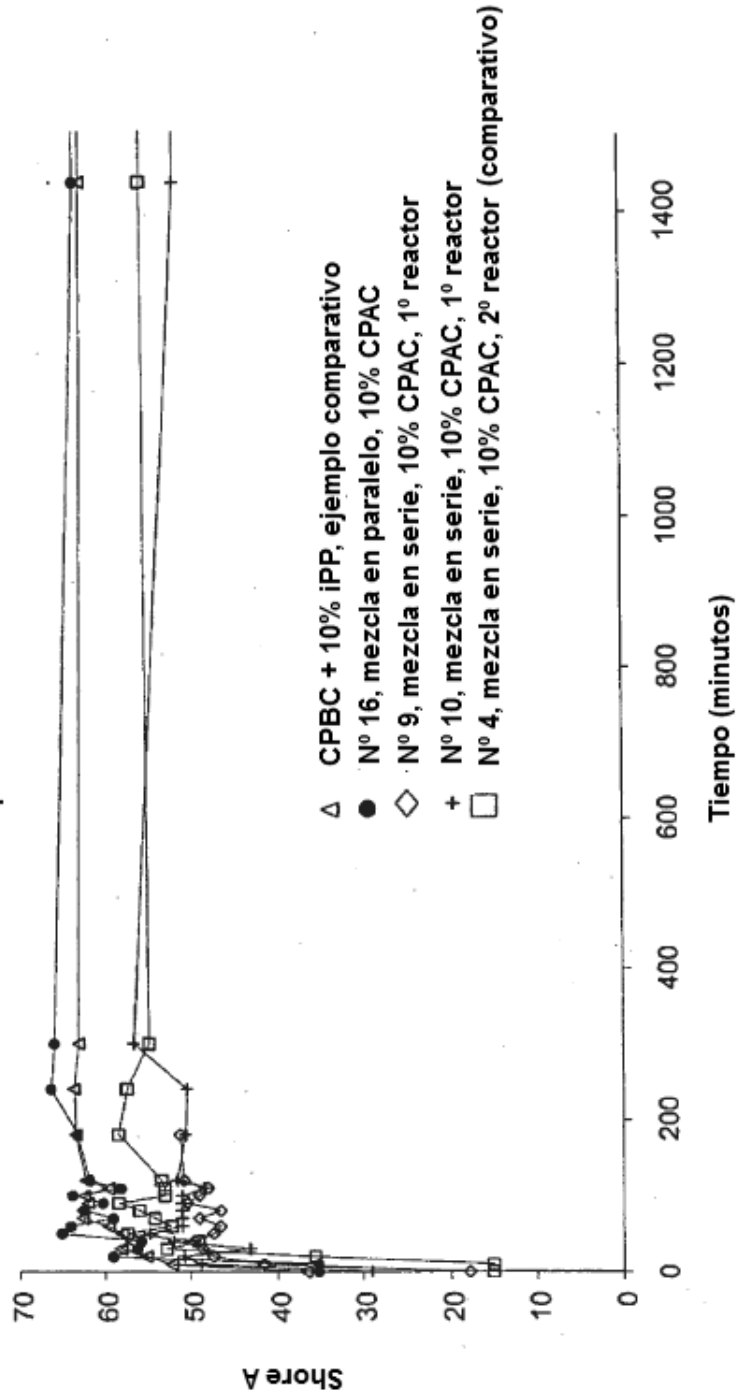


Fig. 4

Dureza Shore A de productos extruidos enfriados

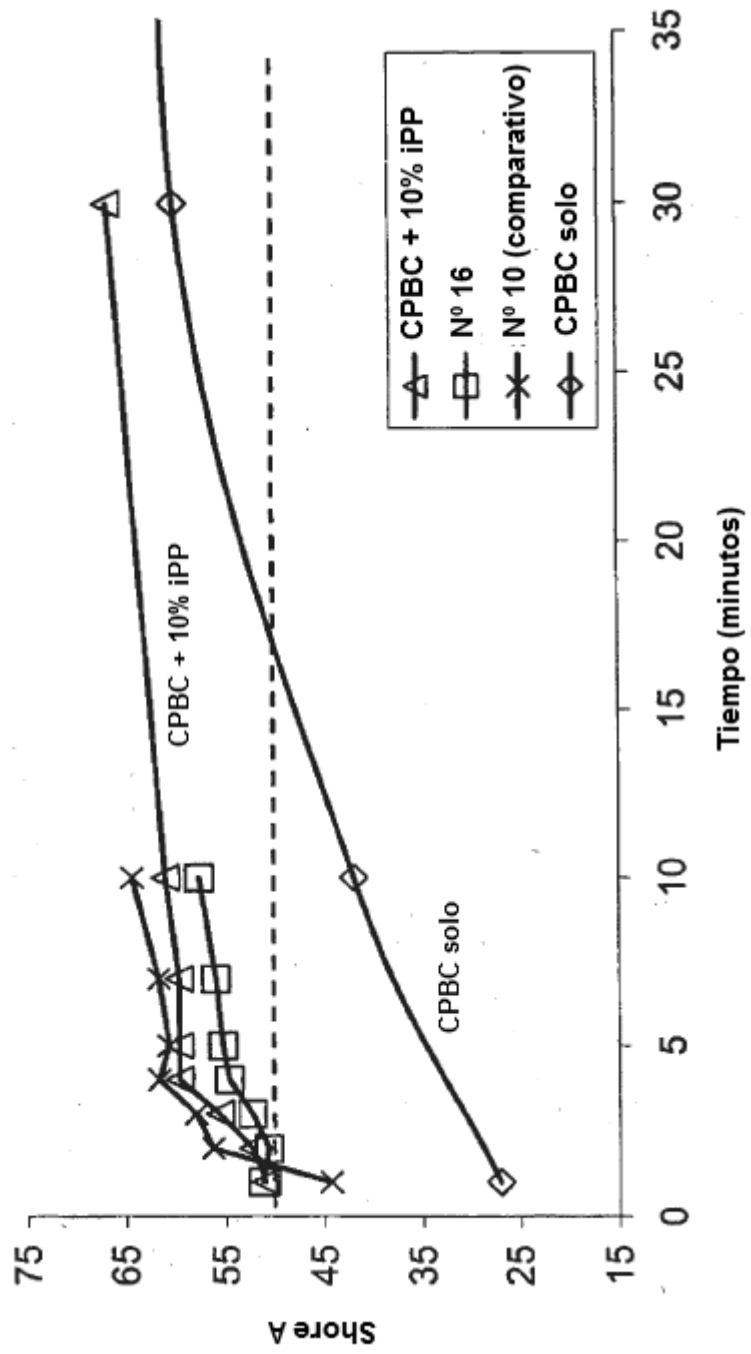


Fig. 5

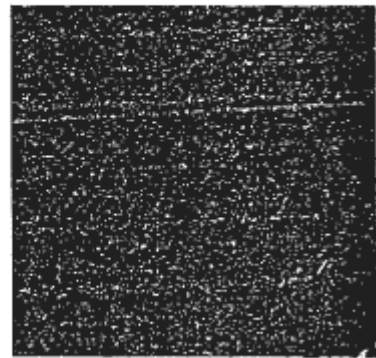


Fig. 5A Mezcla física comparativa, no recocida

Fig. 5C Mezcla en reactores en serie / recocida

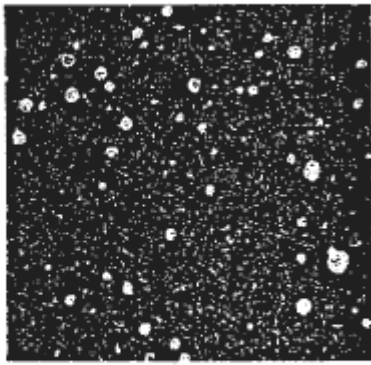


Fig. 5B Mezcla física comparativa, recocida

Fig. 5D Mezcla en reactores en paralelo / recocida

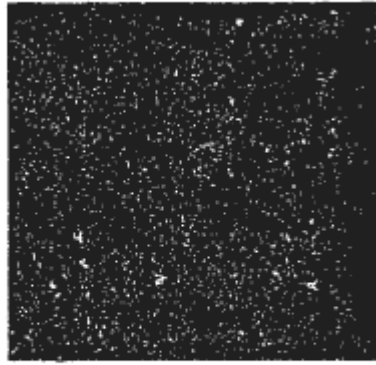


Fig. 6

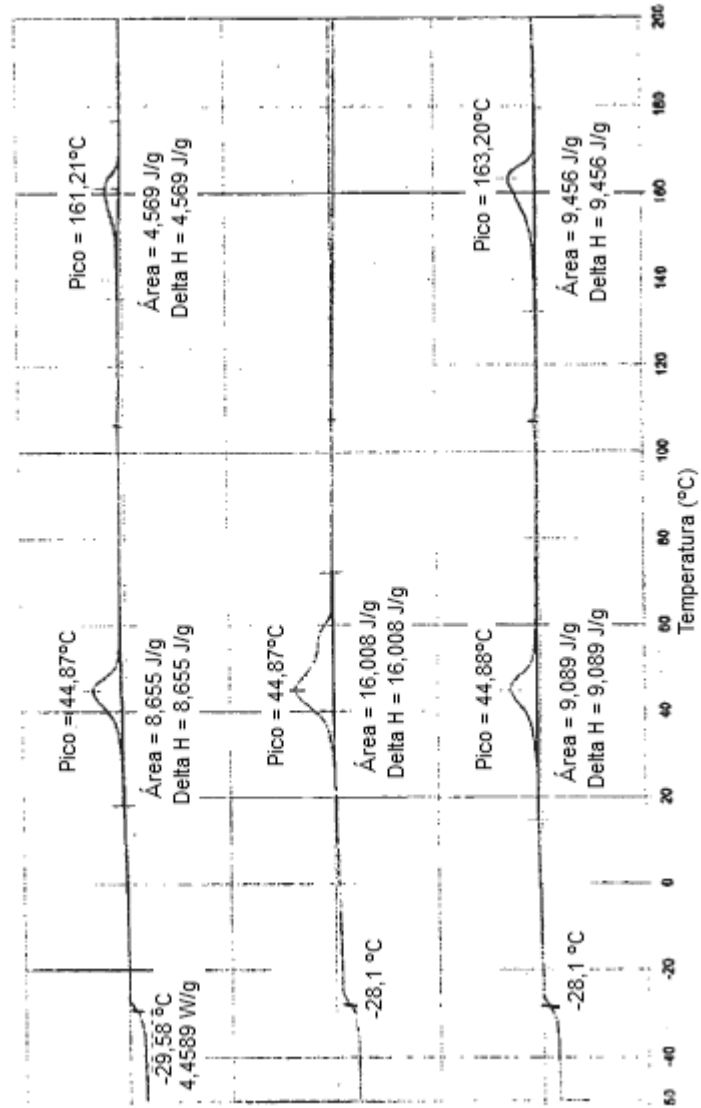
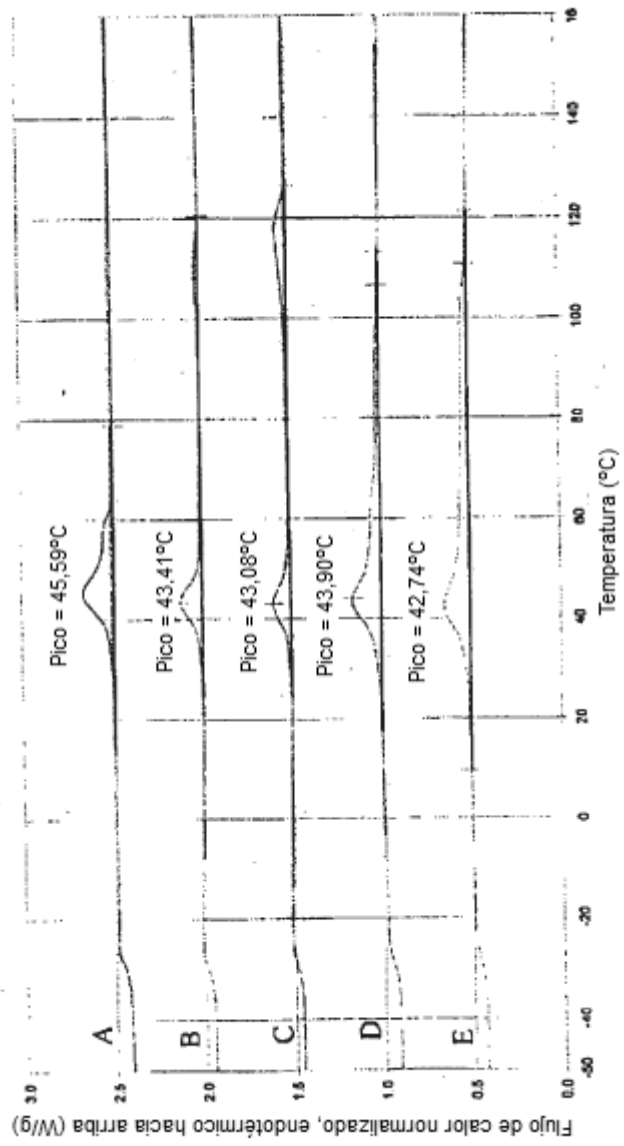


Fig. 7



A - C son comparativos

Fig. 8

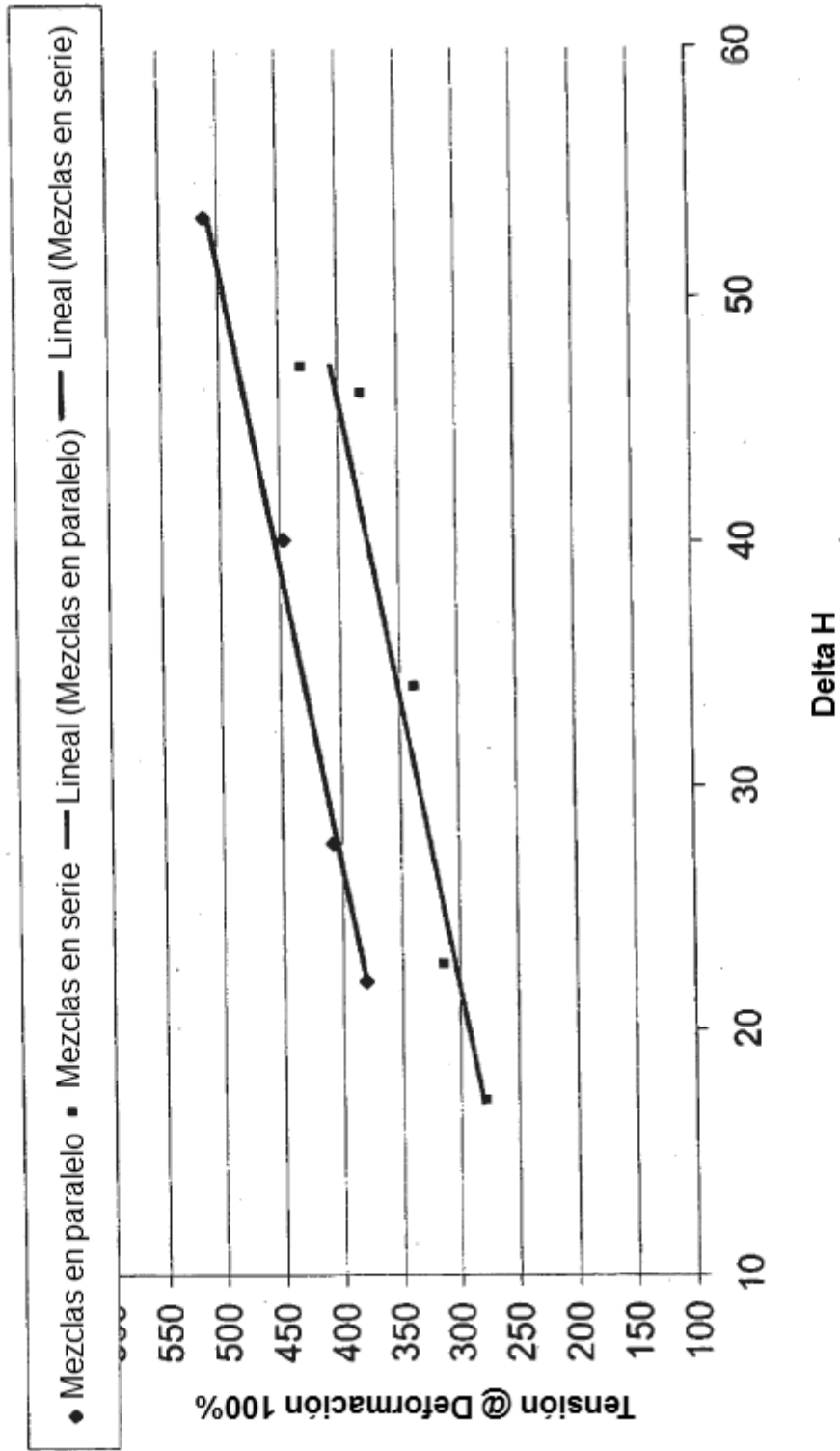


Fig. 9

Curvas Tensión - Deformación para ejemplos representativos de las mezclas del reactor y ejemplos comparativos de las mezclas físicas

