

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 294**

51 Int. Cl.:

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2008 E 08733148 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2160419**

54 Título: **Polimerización de propileno en un sistema homogéneo en condiciones de superdisolución**

30 Prioridad:

04.06.2007 US 933007 P
07.04.2008 US 98907

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BRANT, PATRICK;
CASTY, GARY L.;
KISS, GABOR;
COOK, RAYMOND A. y
LATTNER, JAMES R.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 446 294 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

Polimerización de propileno en un sistema homogéneo en condiciones de superdisolución

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 Las realizaciones de la presente invención se refieren en general a polimerización de monómeros olefínicos que tienen tres o más átomos de carbono, en condiciones de superdisolución.

Descripción de la técnica relacionada

10 Desde mediados de los años 80 se han usado catalizadores de metalloceno en reactores de alta presión - principalmente para producir polímeros de cadena principal de etileno incluyendo copolímeros de etileno con monómeros de uno o más de propileno, buteno y hexeno, junto con otros monómeros específicos tales como 4-
metil-1,5-hexadieno. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.756.608, concedida a Langhausen et al., indica un procedimiento para polimerizar 1-alquenos C2 a C10 usando catalizadores de metalloceno de puente. La producción de polipropileno en condiciones de alta presión homogéneas se ha visto, sin embargo, como poco práctica y no viable a temperaturas muy por encima del punto crítico del propileno. Un procedimiento para producir polipropileno
15 comercialmente útil en un sistema de alta presión proporcionaría ventajas, tales como reactividad mejorada o productividad de catalizador mejorada o mayor rendimiento o menores tiempos de contacto, etc. Asimismo también hay una constante necesidad de nuevos polímeros de polipropileno para la preparación de productos nuevos y mejorados. Así, hay una necesidad en la técnica de desarrollar nuevos procedimientos capaces de mayor eficacia y fabricación de nuevos polímeros de polipropileno.

20 La patente de EE.UU. 6.084.041, concedida a Andtsjö et al., desvela polimerización de propileno supercrítica en condiciones relativamente suaves (90-100°C y presión menor que 6,89 MPa) usando catalizadores de Ziegler-Natta y de metalloceno soportados. Esta patente no se refiere a copolimerización de propileno a temperaturas o presiones mucho mayores que las descritas anteriormente. Tampoco desvela específicamente polimerización de propileno en masa usando catalizadores de metalloceno no soportados, solubles.

25 La patente de EE.UU. 5.969.062 concedida a Mole et al., describe un procedimiento para preparar copolímeros de etileno con α -olefinas en que la polimerización se realiza a una presión entre 100-350 MPa y a una temperatura de 200-280°C. El catalizador se basa en un complejo de tetrametilciclopentadieniltitanio.

30 La patente de EE.UU. 5.408.017 describe un catalizador de polimerización de olefinas para uso a temperaturas de polimerización de 140°C-160°C o mayores. Principalmente, se dice que las temperaturas que exceden de la temperatura del punto de fusión y que se acercan a la temperatura de descomposición del polímero proporcionan alta productividad.

35 La patente internacional WO 93/11171 desvela un procedimiento de producción de poliolefinas que comprende alimentar de manera continua monómero olefínico y un sistema de catalizador de metalloceno a un reactor. El monómero se polimeriza de manera continua para proporcionar una mezcla monómero-polímero. Las condiciones de polimerización mantienen esta mezcla a una presión por debajo de la presión del punto de turbidez del sistema. Estas condiciones crean una fase rica en polímero y una rica en monómero y mantienen la temperatura de la mezcla por encima del punto de fusión del polímero.

40 La patente de EE.UU. 6.355.741 desvela un procedimiento para producir poliolefinas con una distribución de peso molecular bimodal. El procedimiento comprende producir una primera fracción de poliolefina en un primer reactor en bucle. El procedimiento acopla este primer reactor en bucle a un segundo reactor en bucle que prepara una segunda fracción de poliolefina. Al menos uno de los bucles usa condiciones supercríticas.

45 La patente internacional WO 92/14766 describe un procedimiento que comprende las etapas de (a) alimentar de manera continua monómero olefínico y un sistema catalítico, con un componente de metalloceno y un componente de cocatalizador, al reactor; (b) polimerizar de manera continua ese monómero en un reactor de zona de polimerización a presión elevada; (c) retirar de manera continua la mezcla polímero/monómero del reactor; (d) separar de manera continua monómero de polímero fundido; (e) reducir la presión para formar una fase rica en monómero y una rica en polímero y (f) separar monómero del reactor.

50 La patente de EE.UU. 5.326.835 describe producción de polietileno bimodal. Esta fase del primer reactor de la invención es un reactor en bucle en que tiene lugar polimerización en un hidrocarburo de bajo punto de ebullición, inerte. Después del reactor en bucle, el sistema de polimerización pasa a un reactor de fase gaseosa donde tiene lugar polimerización de etileno en fase gaseosa. El polímero producido parece tener una distribución de peso molecular bimodal.

La patente canadiense CA 2.118.711 (equivalente a la patente alemana DE 4.130.299) describe polimerización de propileno a 149°C y 151 MPa (1.510 bar) usando complejo de dicloruro de $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{fluorenil})(\text{ciclopentadienil})-$

5 circonio, metilalumoxano y trimetilaluminio. Se refiere que la actividad catalítica es 8.380 g de PP/glc h. Se refiere que el Mp es 2.000. La patente canadiense CA 2.118.711 también describe polimerización de propileno con etileno a 190°C y 151 MPa (1.508 bar) usando complejo de dicloruro de (CH₃)₂C(fluorenil)(ciclopentadienil)circonio, metilalumoxano y trimetilaluminio. Se refiere que la actividad catalítica es 24.358 g de polímero/glc h. Se refiere que el Mp es 10.000.

Otras referencias de interés incluyen:

10 Olefin Polymerization Using Highly Congested ansa-Metallocenes under High Pressure: Formation of Superhigh Molecular Weight Polyolefins, Suzuki, et al., Macromolecules, 2.000, 33, 754-759, la patente europea EP 1 123 226, la patente internacional WO 00 12572, la patente internacional WO 00 37514, la patente europea EP 1 195 391, la patente de EE.UU. 6.355.741 y Ethylene Bis(Indenyl) Zirconocenes..., Schaverien, C. J. et al. Organometallics, ACS, Columbus Ohio, vol 20, nº 16, agosto de 2.001, pág 3.436-3.452, la patente internacional WO 96/34023, la patente internacional WO 97/11098, la patente de EE.UU. 5.084.534, la patente de EE.UU. 2.852.501, la patente internacional WO 93/ 05082, la patente europea EP 129 368 B1, la patente internacional WO 97/45434, la patente japonesa JP 96-208535 199660807, la patente de EE.UU. 5.096.867, la patente internacional WO 96/12744, la patente de EE.UU. 5.408.017, la patente de EE.UU. 5.084.534, la patente de EE.UU. 6.225.432, la patente internacional WO 02/090399, la patente europea EP 1 195 391, la patente internacional WO 02/50145, la patente de EE.UU. 2002 013440, la patente internacional WO 01/46273, la patente europea EP 1 008 607, la patente japonesa JP-1998-110003A, la patente de EE.UU. 6.562.914 y la patente japonesa JP-1998-341202B2.

Otro elemento de interés es un resumen obtenido del sitio web Borealis que afirma:

20 Barbo Loeffgren, E. Kokko, L. Huhtanen, M Lahelin, Petri Lehmus, Udo Stehling. "Metallocene-PP produced under supercritical conditions." 1ª Conferencia de Bluesky sobre Polimerización Catalítica de Olefinas, 17.-20.6.2002, Sorrento, Italia, (), 2.002. "mPP produced in bulk conditions (100% propylene), especially at elevated temperature and under supercritical conditions, shows rheological behaviour indicative for small amounts of LCB in the polymer. This is a feature that can be utilized to produce mPP with enhanced melt strength under industrially meaningful conditions."

Sumario de la invención

Se proporciona un procedimiento para polimerizar propileno según la reivindicación 1. La presente invención también proporciona procedimientos tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 que se adjuntan.

Breve descripción de los dibujos

30 La FIG. 1 representa una representación gráfica de concentración en porcentaje frente a concentración de catalizador, que muestra que la conversión aumenta al aumentar la concentración de catalizador y al aumentar la presión.

La FIG. 2 representa isotermas del punto de turbidez para Polímero Achieve™ 1635.

La FIG. 3 representa isotermas del punto de turbidez para Polímero PP 45379 disuelto en propileno volumétrico.

35 La FIG. 4 representa isotermas del punto de turbidez para Polímero PP 4062 disuelto en propileno volumétrico.

La FIG. 5 representa isopletras del punto de turbidez para Polímero Achieve™ 1635 disuelto en propileno volumétrico.

La FIG. 6 representa isopletras del punto de turbidez para Polímero PP 45379 disuelto en propileno volumétrico.

La FIG. 7 representa isopletras del punto de turbidez para Polímero PP 4062 disuelto en propileno volumétrico.

40 Definiciones

Para los fines de esta invención y las reivindicaciones a la misma.

Un sistema catalítico se define que es la combinación de un compuesto precursor catalítico y un activador.

Los fluidos se definen como fluidos en sus estados líquido o supercrítico con densidades mayores que 300 kg/m³.

El sistema de polimerización puede formar una sola fase fluida o dos fases fluidas.

45 La temperatura de transición de fase sólido-fluido se define como la temperatura a que se separa una fase polimérica sólida del sistema de polimerización que contiene polímero a una presión determinada. La temperatura de transición de fase sólido-fluido se puede determinar por reducción de la temperatura a presión constante partiendo de temperaturas a las que el polímero está completamente disuelto en el sistema de polimerización. La temperatura de transición de fase sólido-fluido se puede medir por la turbidez además de otras técnicas de medición conocidas.

- La presión de transición de fase sólido-fluido se define como la presión a que se separa una fase polimérica sólida del sistema de polimerización que contiene polímero a una temperatura determinada. La presión de transición de fase sólido-fluido se puede determinar por reducción de la presión a temperatura constante partiendo de presiones a que el polímero está completamente disuelto en el sistema de polimerización. La presión de transición de fase sólido-fluido puede ser medida por la turbidez además de otras técnicas de medición conocidas.
- El punto de turbidez es la presión por debajo de la cual, a una temperatura determinada, el sistema de polimerización que contiene polímero llega a hacerse turbio como se describe en J. Vladimir Oliveira, C. Dariva y J. C. Pinto, Ind. Eng. Chem. Res. 29, 2.000, 4.627. El punto de turbidez puede ser medido por el brillo de un láser de helio por el sistema de polimerización seleccionado en una célula de punto de turbidez en una fotocélula y registrando la presión al comienzo de la dispersión de la luz (turbidez) para una temperatura determinada.
- El uso del término "polimerización" incluye cualquier reacción de polimerización tal como homopolimerización y copolimerización. Copolimerización incluye cualquier reacción de polimerización de dos o más monómeros.
- El nuevo esquema de numeración para los Grupos del Sistema Periódico se usa como se publica en Chemical and Engineering News, 63 (5), 27 (1.985).
- Cuando un polímero se refiere como que comprende una olefina, la olefina presente en el polímero es la forma polimerizada de la olefina.
- Un oligómero se define que son composiciones que tienen 2-75 unidades mer.
- Un polímero se define que son composiciones que tienen 76 o más unidades mer.
- Una cascada de reactores en serie puede incluir dos o más reactores conectados en serie, en 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 de los reactores aguas arriba, la alimentación de cualquier reactor se puede aumentar con cualquier combinación de corrientes de alimentación frescas o recicladas de monómero, catalizador, eliminador o disolvente, adicionales. En una configuración de reactores en paralelo, el reactor o los reactores en cascada en serie que forman una rama de la configuración de reactores en paralelo se refieren como un tren de reactores.
- Para los fines de esta invención y las reivindicaciones a la misma, el término "sistema de polimerización" se define que es monómero(s) más comonomero(s) opcional(es) más producto polimérico más disolvente(s)/diluyente(s) más eliminador(es) opcional(es). Ninguna de las partes del sistema catalítico se considera que es parte del sistema de polimerización.
- Para los fines de esta invención y las reivindicaciones a la misma, las temperaturas críticas (Tc) y presiones críticas (Pc) son las que se encuentran en el Manual de Química y Física, David R. Lide, Jefe de redacción, 82ª edición 2.001-2.002, CRC Press, LLC. Nueva York, 2.001. En particular, las Tc y Pc de diversas moléculas son:

Nombre	Tc [°C (K)]	Pc (MPa)	Nombre	Tc [°C (K)]	Pc (MPa)
Hexano	234,4 (507,6)	3,025	Propano	96,6 (369,8)	4,248
Isobutano	134,6 (407,8)	3,64	Tolueno	318,6 (591,8)	4,11
Etano	32,1 (305,3)	4,872	Metano	-82,64 (190,56)	4,599
Ciclobutano	186,8 (460,0)	4,98	Butano	151,92 (425,12)	3,796
Ciclopentano	238,5 (511,7)	4,51	Etileno	9,14 (282,34)	5,041
1-buteno	146,3 (419,5)	4,02	Propileno	91,7 (364,9)	4,6
1-penteno	191,8 (464,8)	3,56	Ciclopenteno	233,3 (506,5)	4,8
Pentano	196,5 (469,7)	3,37	Isopentano	187,2 (460,4)	3,38

(continuación)

Nombre	Tc [°C (K)]	Pc (MPa)	Nombre	Tc [°C (K)]	Pc (MPa)
Benceno	288,85 (562,05)	4,895	Ciclohexano	280,6 (553,8)	4,08
1-hexeno	230,8 (504,0)	3,21	Heptano	267 (540,2)	2,74

273,2 K = 0°C.

5 Por "continuo" se quiere decir un sistema que funciona (o se desea que funcione) sin interrupción o cese. Por ejemplo, un procedimiento continuo para producir un polímero sería uno en que se introducen de manera continua los agentes reaccionantes en uno o más reactores y se retira de manera continua producto polimérico.

El término "diluyente de alto punto de ebullición" se refiere a un hidrocarburo con un punto de ebullición de 30°C o más o 50°C o más o 70°C o más, 100°C o más, 120°C o más o 150°C o más que el punto de ebullición de propileno (-47,6°C a 101 kPa (760 mm de Hg)).

Descripción detallada de la invención

10 Se proporciona un procedimiento para polimerizar propileno en un sistema homogéneo. En una o más realizaciones, el procedimiento incluye poner en contacto, en un sistema de polimerización, propileno con un catalizador, un activador, opcionalmente comonomero (preferiblemente etileno, buteno, hexeno u octeno) y opcionalmente diluyente o disolvente, a una temperatura por encima de 80°C y a una presión por encima de 13 MPa. La polimerización tiene lugar en un sistema homogéneo dentro del reactor.

15 En una o más realizaciones, se alimenta a un reactor 40% en peso a 80% en peso de monómero de propileno, basado en peso total de monómero de propileno y diluyente y 20% en peso a 60% en peso de diluyente, basado en peso total de monómero de propileno y diluyente. El monómero de propileno se polimeriza en presencia de un catalizador de metalloceno y un activador dentro del reactor a una temperatura de 80°C a 140°C y una presión de 13 MPa a 35 MPa para producir un producto polimérico en un sistema homogéneo. Está presente 28% en peso a 76%
20 en peso de monómero de propileno, basado en peso total del monómero de propileno, diluyente y producto polimérico, en el reactor en condiciones de estado estacionario. En una o más realizaciones anteriormente o en otra parte en la presente memoria, la alimentación de monómero al procedimiento puede incluir uno o más monómeros y uno o más diluyentes. En una o más realizaciones anteriormente o en otra parte en la presente memoria, la alimentación de monómero al procedimiento puede incluir monómero, comonomero y uno o más diluyentes.
25 También se pueden incluir eliminadores y co-catalizador en la alimentación de monómero.

En una o más realizaciones, la alimentación de monómero puede contener monómero oscilando desde una baja de 40% en peso, 45% en peso o 50% en peso a una alta de 70% en peso, 75% en peso u 80% en peso, basado en peso total de monómero y diluyente. En una o más realizaciones, la alimentación de monómero puede contener monómero oscilando desde 40% en peso a 75% en peso, basado en peso total de monómero y diluyente. En una o
30 más realizaciones, la alimentación de monómero puede contener monómero oscilando desde 40% en peso a 70% en peso, basado en peso total de monómero y diluyente. En una o más realizaciones, la alimentación de monómero puede contener monómero oscilando desde 40% en peso a 60% en peso, basado en peso total de monómero y diluyente. En una o más realizaciones, la alimentación de monómero contiene 20% en peso, 15% en peso o menos de uno o más comonomeros, basado en peso total de monómero de propileno, comonomero y diluyente.

35 El sistema de polimerización contiene de desde 20% en peso a 60% en peso del diluyente o disolvente. En una o más realizaciones, el sistema de polimerización contiene más de 35% en peso de diluyente o disolvente. En una o más realizaciones, el sistema de polimerización contiene de desde 40% en peso a 60% en peso de diluyente o disolvente. En una o más realizaciones, el contenido en diluyente o disolvente del sistema de polimerización puede oscilar desde uno bajo de 40% en peso, 45% en peso o 50% en peso a uno alto de 60% en peso. Preferiblemente, el diluyente o disolvente es o incluye hexano. La alimentación de monómero puede contener diluyente oscilando desde una baja de aproximadamente 20% en peso, 30% en peso o 40% en peso a una alta de aproximadamente 50% en peso, 55% en peso o 60% en peso, basado en peso total de monómero y diluyente. En una o más realizaciones, la alimentación de monómero puede contener diluyente oscilando desde 20% en peso a 60% en peso, basado en peso total de monómero y diluyente. En una o más realizaciones, la alimentación de monómero puede contener diluyente oscilando desde 30% en peso a 55% en peso, basado en peso total de monómero y diluyente. En una o más
40 realizaciones, la alimentación de monómero puede contener diluyente oscilando desde 30% en peso a 50% en peso, basado en peso total de monómero y diluyente. Sin desear estar limitados por la teoría, se cree que la alta concentración de diluyente o disolvente puede mejorar la solubilidad de iPP altamente cristalino y bajar el punto de turbidez del sistema de polimerización. También se cree que el diluyente o disolvente puede bajar la presión de la
45 reacción requerida para producir productos poliméricos a base de propileno cristalizables, incluyendo polipropileno isotáctico altamente cristalino y polipropileno sindiotáctico, disminuyendo significativamente los costes de
50

construcción y operación.

5 En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es 0,3 g/cc o más. En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es 0,4 g/cc o más. En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es 0,5 g/cc o más. En una o más realizaciones, la densidad del sistema de polimerización es de desde 0,51 g/cc a 0,75 g/cc.

La conversión del monómero de propileno a producto polimérico es 5% en peso a 45% en peso del monómero de propileno (preferiblemente de 5% en peso a 35% en peso, preferiblemente 15% en peso a 35% en peso).

10 Las condiciones de polimerización son suficientes para mantener el sistema de polimerización en un estado de fluido homogéneo, único. Por ejemplo, la temperatura y la presión de la reacción se pueden seleccionar a fin de que el polímero producido y el sistema de polimerización que lo solvata, quede en una sola fase, es decir, por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización con ese polímero. El límite superior para temperatura se puede determinar por las propiedades del producto que se ven fuertemente influenciadas por la temperatura de la reacción (para un ejemplo, véase la FIG. 1). Como con frecuencia se desean polímeros con mayores pesos moleculares y/o
15 mayores puntos de fusión, en general no son ventajosas altas temperaturas de polimerización (>200°C). Las temperaturas aumentadas también pueden degradar muchos sistemas catalíticos conocidos, proporcionando otra razón para evitar excesivas temperaturas de polimerización. La FIG. 2 proporciona un ejemplo de cómo se ve afectada la actividad catalítica por aumento de la temperatura de polimerización.

20 Los límites inferiores de temperatura de la reacción se pueden determinar por las propiedades poliméricas deseadas. Las temperaturas inferiores favorecen en general mayor cristalinidad y mayor peso molecular (véase la FIG. 1). Para procedimientos de polimerización homogéneos, los límites inferiores de temperatura de la reacción también se pueden determinar por la temperatura de transición de fase sólido-fluido. Los reactores que operan por debajo de la temperatura de transición de fase sólido-fluido de la mezcla de reacción pueden conducir a problemas de funcionamiento debido a ensuciamiento. Para la producción de polipropilenos altamente cristalinos (temperaturas
25 máximas de fusión >150°C) en procedimientos de polimerización homogénea, la temperatura mínima de funcionamiento es 95-100°C. En la producción de copolímeros de fusión inferiores, tales como copolímeros de etileno-propileno y etileno-hexeno-1, se pueden usar temperaturas del reactor significativamente inferiores, por ej., 90°C o incluso inferior, sin ensuciamiento. La aplicación de ciertos disolventes inertes puede reducir además la temperatura de funcionamiento mínima del régimen de funcionamiento sin ensuciamiento, aunque, como se discutió antes, la presencia sustancial de disolventes inertes puede reducir la velocidad de polimerización, el peso molecular del producto y puede bajar la temperatura máxima de fusión.
30

35 En una o más realizaciones, la temperatura y la presión críticas de mezclas de reactor son diferentes de los valores críticos de componentes puros y así son posibles operaciones supercríticas a temperaturas menores que la temperatura crítica de monómeros puros (por ej., 92°C para propileno). En una o más realizaciones, los materiales casi amorfos con bajos puntos de fusión así como materiales amorfos se pueden producir sin ensuciamiento incluso por debajo de la temperatura crítica de las mezclas de reactor, es decir, a temperaturas que corresponden al estado líquido condensado del sistema de polimerización en el reactor. En estos casos, la temperatura de funcionamiento puede estar por debajo del punto de burbuja de la mezcla de reacción y así el reactor puede funcionar en lo que se refiere con frecuencia como condiciones de llenado de líquidos. En algunos casos, dicho modo de funcionamiento se
40 podía desear para conseguir alto peso molecular (Mp) y así bajo caudal de masa fundida (CMF), en particular en la fabricación de copolímeros, tales como copolímeros de propileno-etileno o etileno-olefina superior.

45 La temperatura de polimerización está por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización de una sola fase a la presión del reactor. Más preferiblemente, la temperatura es 2°C o más por encima del punto de turbidez del sistema de polimerización a la presión del reactor. La temperatura está entre 80 y 140°C. En otra realización, la temperatura está por encima de 80, 90, 95, 100, 110 ó 120°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es 80°C a 130°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es 80°C a 105°C. En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización es 80°C a 95°C.

50 En una o más realizaciones, la temperatura de polimerización puede estar por encima de la temperatura de transición de fase sólido-fluido del sistema de polimerización a la presión del reactor. Preferiblemente, la temperatura está al menos 5°C por encima de la temperatura de transición de la fase sólido-fluido del sistema de polimerización a la presión del reactor. Más preferiblemente, la temperatura está al menos 10°C por encima del punto de transformación de la fase sólido-fluido del sistema de polimerización a la presión del reactor.

55 La presión es 13 MPa a 35 MPa. En una o más realizaciones, la presión es 13 MPa a 28 MPa. En una o más realizaciones, la presión es 13 MPa a 20 MPa. En una o más realizaciones, la presión es 13,8 MPa.

Monómeros

El monómero es propileno.

Producto polimérico

5 En una realización preferida, se puede usar el procedimiento descrito para producir homopolímeros o copolímeros. Preferiblemente, el polímero es un homopolímero de propileno. En otra realización, el polímero es un copolímero que comprende propileno y etileno, preferiblemente el copolímero comprende menos de 40% en peso de etileno, más preferiblemente menos de 30% en peso de etileno, más preferiblemente menos de 20% en peso de etileno, más preferiblemente menos de 10% en peso de etileno y más preferiblemente menos de 5% en peso de etileno. En otra realización, el polímero es un copolímero que comprende propileno y uno o más comonómeros diolefinicos, preferiblemente una o más diolefinas no conjugadas C6 a C40, más preferiblemente α,ω -dienos C6 a C40.

10 En otra realización preferida, el polímero producido en la presente memoria es un copolímero de propileno y uno o más monómeros lineales, ramificados o cíclicos C2 o C4 a C20, preferiblemente una o más alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas C2 o C4 a C12. Preferiblemente, el polímero producido en la presente memoria es un copolímero de propileno y uno o más de etileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, dodeceno, 4-metil-penten-1, 3-metilpenteno-1 y 3,5,5-trimetilhexeno-1.

15 En otra realización preferida, el polímero producido en la presente memoria puede ser un copolímero de una o más alfa-olefinas proquirales C3 a C30 lineales o ramificadas u olefinas que contienen anillo C5 a C30 o combinaciones de las mismas capaces de polimerizarse por catalizadores estereoespecíficos y no estereoespecíficos. Proquiral, como se usa en la presente memoria, se refiere a monómeros que favorecen la formación de polímero isotáctico o sindiotáctico cuando se polimerizan usando catalizador o catalizadores estereoespecíficos.

20 En otra realización, el polímero comprende propileno presente en desde 50 a 98% en moles, preferiblemente 60 a 95% en moles, preferiblemente 70 a 95% en moles y un comonómero presente en desde 2 a 50% en moles, preferiblemente 2 a 40% en moles, más preferiblemente 5 a 30% en moles y un termonómero presente en desde 0 a 5% en moles, más preferiblemente desde 0,5 a 5% en moles, más preferiblemente 1 a 3% en moles.

25 En una realización, el comonómero comprende una o más de cualesquiera alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas C2 a C40 (siempre que esté presente etileno, si hay, en 10% en moles o menos o preferiblemente 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-trimetilhexen-1, 3-metilpenten-1,4-metilpenteno-1, ciclopentadieno y ciclohexeno.

30 En una realización, el termonómero comprende una o más de cualesquiera alfa-olefinas lineales, ramificadas o cíclicas C2 a C40, (siempre que esté presente etileno, si hay, en 5% en moles o menos), incluyendo etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, noneno, deceno, hexadeceno, butadieno, hexadieno, heptadieno, pentadieno, octadieno, nonadieno, decadieno, dodecadieno, estireno, 3,5,5-trimetilhexen-1, 3-metilpenten-1, 4-metilpenteno-1, ciclopentadieno y ciclohexeno.

35 En una realización preferida, cualquiera de los polímeros descritos anteriormente comprende además uno o más dienos en hasta 5% en peso, preferiblemente en 0,0001 a 1,0% en peso, preferiblemente 0,002 a 0,5% en peso, incluso más preferiblemente 0,003 a 0,2% en peso, basado en el peso total de la composición. En algunas realizaciones, se añaden 700 ppm en peso o menos de dieno a la alimentación de polimerización, preferiblemente 500 ppm en peso o menos, preferiblemente o 400 ppm en peso o menos. En otras realizaciones, se añaden al menos 100 ppm en peso de dieno a la polimerización o 150 ppm en peso o más o 200 ppm en peso o más.

40 En otra realización, los procedimientos descritos en la presente memoria se usan para producir copolímeros de propileno con otras unidades monoméricas, tales como etileno, otra α -olefina, diolefina α -olefínica o monómeros diolefinicos no conjugados, por ejemplo olefinas C4-C20, diolefinas C4-C20, olefinas cíclicas C4-C20, olefinas estirénicas C8-C20. Otros monómeros insaturados además de los descritos específicamente anteriormente se pueden copolimerizar usando los procedimientos de la invención, por ejemplo, estireno, estireno alquil-sustituido, etilideno norborneno, norbornadieno, dicitropentadieno, vinilciclohexano, vinilciclohexeno, acrilatos y otros monómeros olefinicamente insaturados, incluyendo otras olefinas cíclicas, tales como ciclopenteno, norborneno y norbornenos alquil-sustituidos. La copolimerización también puede incorporar macromonómeros α -olefinicos producidos in-situ o añadidos de otra fuente. Algunas realizaciones de la invención limitan la copolimerización de macromonómeros α -olefinicos a macromonómeros con 2.000 unidades mer o menos. La Patente de EE.UU. N° 6.300.451 desvela muchos comonómeros útiles. Esa descripción se refiere a comonómeros como "un segundo monómero".

45 En otra realización, 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, dicitropentadieno, norborneno, α,ω -dienos lineales o ramificados C4-C2000, C4-C200 o C4-C40; olefinas cíclicas C4-C2000, C4-C200 o C4-C40 y α -olefinas lineales o ramificadas C4-C2000, C4-C200 o C4-C40.

Sistemas catalíticos

Se puede usar cualquier catalizador de polimerización capaz de polimerizar los monómeros desvelados si el catalizador es suficientemente activo en las condiciones de polimerización desveladas en la presente memoria. Así, los metales de transición del Grupo 3-10 pueden formar catalizadores de polimerización adecuados. Un catalizador de polimerización de olefinas adecuado podrá coordinarse a, o asociarse de otro modo con, una insaturación alquénica. Los catalizadores de polimerización de olefinas ilustrativos, pero no limitantes, incluyen compuestos catalíticos de Ziegler Natta, compuestos catalíticos de metaloceno y otros compuestos catalíticos no de metaloceno. Los compuestos catalíticos de metaloceno y catalíticos no de metaloceno útiles en particular son los desvelados en los párrafos [0081] a [0111] de la patente de EE.UU. 2004/0127654 y los párrafos [0173] a [0293] de la patente de EE.UU. 2006/0025545.

Los procedimientos desvelados pueden emplear mezclas de compuestos catalíticos para seleccionar las propiedades que se deseen del polímero. Se pueden emplear sistemas catalíticos mixtos en los procedimientos de mezcla en línea para modificar o seleccionar las propiedades físicas o moleculares deseadas. Por ejemplo, los sistemas catalíticos mixtos pueden controlar la distribución de peso molecular 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 desvelados en la presente memoria, la reacción o las reacciones de polimerización se pueden conducir con dos o más compuestos catalíticos al mismo tiempo o en serie. En particular, se pueden activar dos compuestos catalíticos diferentes con los mismos o diferentes activadores e introducir en el sistema de polimerización al mismo tiempo o en momentos diferentes. Estos sistemas también se pueden usar opcionalmente, con incorporación de dieno para facilitar la ramificación de cadena larga usando sistemas catalíticos mixtos y altos niveles de polímeros terminados en vinilo.

Como se desvela en la presente memoria, se pueden usar dos o más de los compuestos catalíticos anteriores juntos. En otra forma, las combinaciones catalíticas incluyen dos o más cualesquiera de:

- dicloruro de μ -dimetilsililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circonio,
- μ -dimetilsililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circonio(y hafnio)dimetilo,
- dicloruro de 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)hafnio,
- 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)hafniodimetilo,
- dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titaniodimetilo,
- dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(ciclododecilamido)titanio,
- dicloruro de 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)hafnio,
- 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)hafniodimetilo,
- dicloruro de dimetilsililbis(indenil)hafnio,
- dimetilsililbis(indenil)hafniodimetilo,
- dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metilindenil)circonio,
- dimetilsilil-bis(2-metilindenil)circoniodimetilo,
- dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metilfluorenil)circonio,
- dimetilsilil-bis(2-metilfluorenil)circoniodimetilo,
- dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-5,7-propilindenil)circonio,
- dimetilsilil-bis(2-metil-5,7-propilindenil)circoniodimetilo,
- dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-5-fenilindenil)circonio,
- dimetilsilil-bis(2-metil-5-fenilindenil)circoniodimetilo,
- dicloruro de dimetilsilil-bis(2-etil-5-fenilindenil)circonio,
- dimetilsilil-bis(2-etil-5-fenilindenil)circoniodimetilo,
- dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-5-bifenilindenil)circonio y
- dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-5-bifenilindenil)circonio-dimetilo.

Una combinación de compuestos catalíticos incluye:

dicloruro de dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(dodecilamido)titanio y dicloruro de μ -dimetilsililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circonio. Otra combinación de compuestos catalíticos incluye: dimetilsilil(tetrametilciclopentadienil)(dodecilamido)titanio y μ -dimetilsililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circoniodimetilo. Otra combinación más de compuestos catalíticos incluye dicloruro de 1, 1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)hafnio y dicloruro de μ -dimetilsililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circonio. Otra combinación más aún de compuestos catalíticos incluye 1,1'-bis(4-trietilsililfenil)metilen-(ciclopentadienil)(2,7-di-terc-butil-9-fluorenil)hafnio-dimetilo y μ -dimetilsililbis(-2-metil, 4-fenilindenil)circoniodimetilo.

Otra combinación de compuestos catalíticos incluye cualquiera de los catalizadores anteriores (preferiblemente dimetilsilil-bis(2,2,5,5-tetrametilciclohexilindenil)hafniodimetilo), con uno o más de dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil, 5-fenil-indenil)circonio, dibromuro de dimetilsilil-bis(2-metil,5-fenil-indenil)circonio, dimetilsilil-bis(2-metil,5-fenil-indenil)circoniodimetilo, dimetilsilil-bis(2-metil,5-fenil-indenil)-Zr(N-R)₂ donde R es metilo, etilo, butilo o hexilo.

El procedimiento de la presente invención puede usar uno o más catalizadores en cualquiera de los reactores de la sección del reactor de polimerización. Se puede emplear cualquier número de catalizadores en cualquiera de los reactores de la sección del reactor de polimerización de la presente invención. Por razones prácticas, no se prefieren más de cinco catalizadores y se prefieren más no más de tres catalizadores en cualquier reactor determinado. El procedimiento de la presente invención puede usar los mismos o diferentes catalizadores o mezclas de catalizador en los diferentes reactores individuales de la sección del reactor de la presente invención. Por razones prácticas, se prefiere el empleo de no más de diez catalizadores y se prefiere más el empleo de no más de seis catalizadores en el procedimiento de polimerización de la presente invención.

Se puede disolver de manera homogénea uno o más catalizadores empleados en el procedimiento de la presente invención en el sistema de polimerización o se puede formar una fase sólida heterogénea en el reactor. Se prefieren las operaciones con catalizadores disueltos de manera homogénea. Cuando el catalizador está presente como una fase sólida en el reactor de polimerización, puede estar soportado o no soportado. El procedimiento de la presente invención puede usar cualquier combinación de catalizadores homogéneos y heterogéneos presentes de manera simultánea en uno o más de los reactores individuales de la sección del reactor de polimerización, es decir, cualquier reactor de la sección de polimerización de la presente invención puede contener uno o más catalizadores homogéneos y uno o más catalizadores heterogéneos simultáneamente.

El procedimiento de la presente invención puede usar cualquier combinación de catalizadores homogéneos y heterogéneos empleados en la sección del reactor de polimerización de la presente invención. Estas combinaciones comprenden casos cuando algunos o todos los reactores usan un solo catalizador y casos cuando algunos o todos los reactores usan más de un catalizador. Uno o más catalizadores empleados en el procedimiento de la presente invención pueden estar soportados sobre partículas usando sílice de combustión como soporte, que se puede dispersar en el sistema de polimerización de fluido o puede estar contenido en un lecho catalítico estacionario.

Cuando se dispersan las partículas de catalizador soportado en el sistema de polimerización, se pueden dejar en el producto polimérico o se pueden separar del producto previamente a su cristalización del efluente del reactor de fluido en una etapa de separación que está aguas abajo de la sección del reactor de polimerización. Si se recuperan las partículas de catalizador, se pueden desechar o se pueden reciclar con o sin regeneración. El catalizador también puede estar soportado sobre soportes estructurados, tal como monolitos que comprenden canales rectos o tortuosos, paredes del reactor, tubos internos. Estos soportes estructurados son conocidos en la técnica de catálisis heterogénea.

Cuando el catalizador o los catalizadores están soportados, se prefiere la operación con partículas dispersadas o definidas de otro modo. Cuando el catalizador se soporta sobre partículas dispersadas, se prefieren las operaciones sin recuperación de catalizador, es decir, se deja el catalizador en el producto polimérico del procedimiento de la presente invención. Los catalizadores no soportados disueltos en el sistema de polimerización son los más preferidos. El catalizador o los catalizadores se pueden introducir en cualquier número de formas al reactor. Por ejemplo, el catalizador o los catalizadores se pueden introducir con la alimentación que contiene monómero o por separado.

Además, el catalizador o los catalizadores se pueden introducir por uno o múltiples puertos al reactor. Si se usan múltiples puertos para introducir el catalizador o los catalizadores, esos puertos se pueden poner en posiciones esencialmente iguales o en diferentes a lo largo de la longitud del reactor. Si se usan múltiples puertos para introducir el catalizador o los catalizadores, la composición y la cantidad de alimentación de catalizador por los puertos individuales pueden ser iguales o diferentes. El ajuste de las cantidades y los tipos de catalizador por los diferentes puertos permite la modulación de propiedades poliméricas, tales como distribución de peso molecular, composición, distribución de composición, cristalinidad.

Activadores y métodos de activación para compuestos catalíticos.

Los compuestos catalíticos descritos en la presente memoria se combinan con activadores para uso en la presente memoria. Un activador se define como cualquier combinación de reactivos que aumente la velocidad a que un complejo de metal polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. Un activador también puede afectar al peso molecular, grado de ramificación, contenido en comonomero u otras propiedades del polímero.

A. Activadores de aluminoxano y alquilo de aluminio.

En una forma, se utilizan uno o más aluminoxanos como un activador en los procedimientos de mezcla en línea desvelados en la presente memoria. Los aluminoxanos, denominados a veces alumoxanos en la técnica, son en general compuestos oligoméricos que contienen subunidades $-Al(R)-O-$, donde R es un grupo alquilo. Ejemplos de aluminoxanos incluyen metilaluminoxano (MAO), metilaluminoxano modificado (MMAO), etilaluminoxano e isobutilaluminoxano. Los alquilaluminoxanos y alquilaluminoxanos modificados son adecuados como activadores catalíticos, en particular cuando el ligando que se puede retirar es un haluro. También se pueden usar mezclas de diferentes aluminoxanos y aluminoxanos modificados. Para más descripciones, véanse las Patentes de EE.UU. Nos. 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 la patente europea EP 0 561 476 A1, la patente europea EP 0 279 586 B1, la patente europea EP 0 516 476 A, la patente europea EP 0 594 218 A1 y la patente internacional WO 94/10180.

Cuando el activador es un aluminoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la máxima cantidad de activador en un exceso molar de 5.000 veces Al/M sobre el compuesto catalítico (por sitio catalítico de metal). La relación molar activador-a-compuesto catalítico mínima es típicamente una 1:1.

B. Activadores de ionización

Se considera usar un activador de ionización o estequiométrico, que es neutro o iónico, tal como tetrakis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, un precursor metaloide de trisperfluorofenilboro o un precursor metaloide de trisperfluoronaftilboro, aniones de heteroborano polihalogenados (patente internacional WO 98/43983), ácido bórico (Patente de EE.UU. N° 5.942.459) o combinación de los mismos como un activador en la presente memoria. También se consideran para uso en la presente memoria activadores neutros o iónicos solos o junto con activadores de aluminoxano o de aluminoxano modificado.

Ejemplos de activadores estequiométricos neutros incluyen boro trisustituido, aluminio, galio e indio o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes se seleccionan cada uno independientemente de: alquilos, alquenos, 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 alqueno-compuestos y mezclas de los mismos, se prefieren los grupos alqueno 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). Alternativamente, los tres grupos son alquilos que tienen 1 a 4 grupos carbonados, fenilo, naftilo o mezclas de los mismos. Alternativamente, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. Alternativamente, el activador estequiométrico neutro es trisperfluorofenilboro o trisperfluoronaftilboro.

Los compuestos activadores estequiométricos iónicos pueden contener un protón activo o algún otro catión asociado a, pero no coordinado a, o sólo poco coordinado al ión restante del compuesto de ionización. Dichos compuestos se describen en las publicaciones europeas de patente EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004 y las Patentes de EE.UU. Nos. 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 de EE.UU. N° de Ser. 08/285.380, presentada el 3 de agosto de 1.994.

C. Activadores de no ionización

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

La extracción de ligandos neutros formales se puede conseguir con ácidos de Lewis que indica una afinidad por los ligandos neutros formales. Estos ácidos de Lewis están típicamente insaturados o débilmente coordinados. Ejemplos de activadores de no ionización incluyen $R_{10}(R_{11})_3$, donde 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 de no ionización también incluyen compuestos de metales de transición débilmente coordinados tales como complejos olefínicos de valencia baja.

Los ejemplos no limitantes de activadores de no ionización 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, $CuCl$, $Ni(1,5\text{-ciclooctadieno})_2$.

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 revisión por E. Y.-X. Chen y T. J. Marks, "Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships", Chem. Rev., 100, 1.391-1.434 (2.000).

- 5 Los activadores de no ionización adecuados incluyen $R^{10}(R^{11})_3$, donde R^{10} es un elemento del grupo 13 y R^{11} es un hidrógeno, un hidrocarbilo, un hidrocarbilo sustituido o un grupo funcional. En una o más realizaciones, R^{11} es un areno o un areno perfluorado.

- 10 Otros activadores de no ionización incluyen $B(R^{12})_3$, donde R^{12} es un areno o un areno perfluorado. Los activadores ilustrativos pueden incluir activadores de ionización y de no ionización basados en perfluoroarilborano y boratos de perfluoroarilo tales como $PhNMe_2H^+ B(C_6F_5)_4^-$, $(C_6H_5)_3C^+ B(C_6F_5)_4^-$ y $B(C_6F_5)_3$. Los activadores adicionales que se pueden usar se describen en la patente internacional WO 03/064433A1.

Soportes

- 15 En otra realización, las composiciones catalíticas de esta invención incluyen un material de soporte o portador. Por ejemplo, uno o más componentes catalíticos y/o uno o más activadores se pueden depositar sobre, poner en contacto con, vaporizar con, unir a o incorporar dentro de, adsorber o absorber en o sobre, uno o más soportes o portadores.

- 20 El material de soporte es cualquier material de soporte convencional. Preferiblemente, el material soportado es un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros materiales de soporte incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno y divinilbenceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico o mezclas de los mismos.

- 25 Los materiales de soporte preferidos son óxidos inorgánicos que incluyen los óxidos de metal del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que puede o puede no ser deshidratada, sílice de combustión, alúmina (patente internacional WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titanía, circonia, cloruro de magnesio (Patente de EE.UU. N° 5.965.477), montmorillonita (Patente Europea EP-B1 0 511 665), filosilicato, zeolitas, talco, arcillas (Patente de EE.UU. N° 6.034.187). Además, se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titanía. Los materiales de soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en la patente europea EP 0 767 184 B1. Otros materiales de soporte incluyen materiales nanocompuestos como se describe en la patente internacional PCT WO 99/47598, aerogeles como se describe en la patente internacional WO 99/48605, esferulitas como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.972.510 y perlas poliméricas como se describe en la patente internacional WO 99/50311.

- 35 Se prefiere que el material de soporte, lo más preferiblemente un óxido inorgánico, tenga una superficie específica en el intervalo de desde 10 a 700 m²/g, volumen de poro en el intervalo de desde 0 a 4,0 cc/g y tamaño de partícula promedio en el intervalo de desde 0,02 a 50 µm. Más preferiblemente, la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de desde 50 a 500 m²/g, volumen de poro de desde 0 a 3,5 cc/g y tamaño de partícula promedio de desde 0,02 a 20 µm. Lo más preferiblemente, la superficie específica del material de soporte está en el intervalo de 100 a 400 m²/g, volumen de poro de 0 a 3,0 cc/g y tamaño de partícula promedio de 0,02 a 10 µm.

- 40 También se pueden usar soportes no porosos como soportes en los procedimientos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en una realización preferida se pueden usar los soportes de sílice de combustión, no porosos, descritos en la patente de EE.UU. 6.590.055.

Los activadores útiles adicionales para uso en los procedimientos de esta invención incluyen arcillas que se han tratado con ácidos (tales como H₂SO₄) y después se combinan con alquilos de metal (tales como trietilaluminio) como se describe en la patente de EE.UU. 6.531.552 y la patente europea EP 1 160 261 A1.

- 45 Los activadores preferidos que pueden ser también soportes incluyen silicato estratificado de intercambio iónico con un sitio ácido de a lo sumo -8,2 pKa, la cantidad del sitio ácido es equivalente a al menos 0,05 mmoles/g de 2,6-dimetilpiridina consumidos para la neutralización. Los ejemplos preferidos incluyen silicatos del grupo esmectita tratados de manera química, silicatos del grupo esmectita tratados con ácido. Los ejemplos preferidos adicionales del silicato estratificado de intercambio iónico útiles en esta invención incluyen silicatos estratificados con 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 1.995).

- 55 Ejemplos de un silicato estratificado de intercambio iónico que comprende la capa 1:1 como la principal capa constituyente incluyen silicatos del grupo del caolín tales como dickita, nacrita, caolinita, metahalosita o halosita y silicatos del grupo de la serpentina tales como crisotilo, lizaldita o antigorita. Los ejemplos preferidos adicionales del silicato estratificado de intercambio iónico útiles en esta invención incluyen silicatos estratificados de intercambio iónico que comprenden la capa 2:2 ya que la principal capa constituyente incluye silicatos del grupo de la esmectita tales como montmorillonita, beidellita, nontronita, saponita, hectorita o estefensita, silicatos del grupo de la

5 vermiculita tales como vermiculita, silicatos de grupo de la mica tales como mica, illita, sericita o glauconita y atapulgita, sepiolita, paligorskita, bentonita, pirofilita, talco y cloritos. 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 que se tiene que introducir se denomina como un compuesto huésped. Entre estos tratamientos, el tratamiento ácido o tratamiento de sal es en particular preferible. La arcilla tratada se puede poner en contacto después con un compuesto activador, tal como TEAL y el compuesto catalítico para polimerizar olefinas.

10 En otra realización, el sistema de polimerización comprende menos de 5% en peso de especies polares, preferiblemente menos de 4% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 1.000 ppm, más preferiblemente menos de 750 ppm, más preferiblemente menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 250 ppm, más preferiblemente menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm. Las especies polares incluyen compuestos que contienen oxígeno (excepto para alumoxanos) tales como alcoholes, oxígeno, cetonas, aldehídos, ácidos, ésteres y éteres.

15 En otra realización, el sistema de polimerización comprende menos de 5% en peso de trimetilaluminio y/o trietilaluminio, preferiblemente menos de 4% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 1.000 ppm, más preferiblemente menos de 750 ppm, más preferiblemente menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 250 ppm, más preferiblemente menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm.

20 En otra realización preferida, el sistema de polimerización comprende metilalumoxano y menos de 5% en peso de trimetilaluminio y o trietilaluminio, preferiblemente menos de 4% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso, más preferiblemente menos de 1.000 ppm, más preferiblemente menos de 750 ppm, más preferiblemente menos de 500 ppm, más preferiblemente menos de 250 ppm, más preferiblemente menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 50 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm.

25 Los procedimientos de la invención preferidos pueden usar catalizadores soportados, finamente divididos, para preparar copolímeros de propileno/1-hexeno con más de 1,0% en moles de hex-1-eno. Además de soportes finamente divididos, los procedimientos de la invención pueden usar soportes de sílice de combustión en que el diámetro de partícula del soporte puede oscilar de 200 angstroms a 1.500 angstroms, suficientemente pequeño para formar un coloide con medios de reacción.

Eliminadores

30 Los compuestos que destruyen impurezas sin destruir el catalizador se refieren como eliminadores por un experto en la técnica de polimerización. Las impurezas pueden perjudicar a los catalizadores por reducción de su actividad. Los eliminadores se pueden alimentar opcionalmente al reactor o a los reactores del procedimiento desvelado en la presente memoria. Se puede definir la actividad catalítica de muchas maneras diferentes. Por ejemplo, se puede expresar la actividad catalítica como la frecuencia de recambio, es decir, el número de moles de monómeros convertidos en el producto en una unidad de tiempo por un mol de catalizador. Para un reactor determinado que funcione en el mismo tiempo de contacto, la actividad catalítica también se puede medir en términos de productividad del catalizador, expresada habitualmente como el peso de polímero preparado por una unidad de peso de catalizador.

35 Los eliminadores para uso en los procedimientos desvelados en la presente memoria pueden ser compuesto o compuestos químicos diferentes del activador catalítico. Los eliminadores ejemplares no limitantes incluyen compuestos de alquilaluminio, tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio y trioctilaluminio. El eliminador también puede ser el mismo que el activador catalítico y se aplica en general en exceso de lo que se requiere para activar completamente el catalizador. Estos eliminadores incluyen, pero no se limitan a, aluminoxanos, tales como metilaluminoxano. El eliminador también se puede introducir al reactor con la alimentación de monómero o con cualquier otra corriente de alimentación. En una realización particular, el eliminador se introduce con la alimentación que contiene monómero. El eliminador se puede disolver de manera homogénea en el sistema de polimerización o puede formar una fase sólida separada. En una realización particular, los eliminadores se disuelven en el sistema de polimerización.

Disolventes/Diluyentes

40 Los disolventes/diluyentes preferidos para uso en la presente invención incluyen uno o más de alcanos C2-C24, preferiblemente propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano, n-hexano, hexanos mixtos, ciclopentano, ciclohexano, compuestos aromáticos de un solo anillo, tales como tolueno y xilenos. En algunas realizaciones preferidas, el diluyente comprende uno o más de etano, propano, butano, isobutano, isopentano y hexanos. En realizaciones preferidas, el diluyente es reciclable.

Los diluyentes preferidos también incluyen isoparafinas C4 a C150, preferiblemente isoparafinas C4 a C100, preferiblemente isoparafinas C4 a C25, más preferiblemente isoparafinas C4 a C20. Por isoparafina se quiere decir que las cadenas de parafina poseen ramificación alquílica C1 a C10 a lo largo de al menos una porción de cada cadena de parafina. Más en particular, las isoparafinas son hidrocarburos alifáticos saturados cuyas moléculas tienen al menos un átomo de carbono unido a al menos otros tres átomos de carbono o al menos una cadena lateral (es decir, una molécula que tiene uno o más átomos de carbono terciarios o cuaternarios) y preferiblemente 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 otra realización más. Diversos isómeros de cada número de carbonos estarán presentes típicamente. Las isoparafinas también pueden incluir cicloparafinas con cadenas laterales ramificadas, en general como componente minoritario de la isoparafina. Preferiblemente, la densidad (ASTM 4052, 15,6/15,6°C) de estas isoparafinas oscila de 0,65 a 0,83 g/cm³; el punto de vertido es -40°C o menor, preferiblemente -50°C o menor, la viscosidad (ASTM 445, 25°C) es de 5×10^{-7} a 2×10^{-5} m²/s (0,5 a 20 cSt) a 25°C y los pesos moleculares promedio en el intervalo de 100 a 300 g/mol. Algunas isoparafinas adecuadas están comercialmente disponibles con el nombre comercial ISOPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) y se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 6.197.285, 3.818.105 y 3.439.088 y se venden comercialmente como serie ISOPAR de isoparafinas. Otras isoparafinas adecuadas también están comercialmente disponibles con los nombres comerciales SHELLSOL (por Shell), SOLTROL (por Chevron Phillips) y SASOL (por Sasol Limited). SHELLSOL es un producto del Grupo de Compañías Royal Dutch/Shell, por ejemplo Shellsol TM (intervalo de 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, Sudáfrica), por ejemplo SASOL LPA-210, SASOL-47 (punto de ebullición = 238-274°C).

En otra realización, los diluyentes preferidos incluyen n-parafinas C4 a C25, preferiblemente n-parafinas C4 a C20, preferiblemente n-parafinas C4 a C15 que tienen menos de 0,1%, preferiblemente menos de 0,01% de compuestos aromáticos. Algunas n-parafinas adecuadas están comercialmente disponibles con el nombre comercial NORPAR (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) y se venden comercialmente como serie NORPAR de n-parafinas. En otra realización, los diluyentes preferidos incluyen hidrocarburo alifático desaromatizado que comprende una mezcla de parafinas, isoparafinas y cicloparafinas normales. Típicamente son una mezcla de parafinas, isoparafinas y cicloparafinas normales C4 a C25, preferiblemente C5 a C18, preferiblemente C5 a C12. Contienen niveles muy bajos de hidrocarburos aromáticos, preferiblemente menos de 0,1, preferiblemente menos de 0,01 de compuestos aromáticos. Los hidrocarburos alifáticos desaromatizados adecuados están comercialmente disponibles con el nombre comercial EXXSOL (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) y se venden comercialmente como serie EXXSOL de hidrocarburos alifáticos desaromatizados.

En otra realización, el diluyente comprende hasta 20% en peso de oligómeros de olefinas C6 a C14 y/u oligómeros de olefinas lineales con 6 a 14 átomos de carbono, más preferiblemente 8 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente 10 átomos de carbono con una viscosidad Cinemática de 10 o más (cuando se mide por ASTM D 445) y preferiblemente con un índice de viscosidad ("IV"), cuando se determina por ASTM D-2270 de 100 o más.

En otra realización, el diluyente comprende hasta 20% en peso de oligómeros de parafinas C20 a C1500, preferiblemente parafinas C40 a C1000, preferiblemente parafinas C50 a C750, preferiblemente parafinas C50 a C500. En otra realización, el diluyente comprende hasta 20% en peso de oligómeros hidroterminados de 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno. Dichos oligómeros están comercialmente disponibles como SHF y SuperSyn PAO's (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX). Otros oligómeros útiles incluyen los vendidos con los nombres comerciales Synfluid™ disponible en ChevronPhillips Chemical Co. en Pasedena Texas, Durasyn™ disponible en BP Amoco Chemicals en Londres Inglaterra, Nexbase™ disponible en Fortum Oil y Gas en Finlandia, Synton™ disponible en Crompton Corporation en Middlebury CN, USA, EMERY™ disponible en Cognis Corporation en Ohio, USA.

En otra realización, el diluyente comprende un hidrocarburo fluorado. Los fluorocarbonos preferidos para uso en esta invención incluyen perfluorocarbonos ("PFC" o "los PFC") y o hidrofluorocarbonos ("HFC" o "los HFC"), referidos conjuntamente como "hidrocarburos fluorados" o "fluorocarbonos" ("FC" o "los FC"). Los fluorocarbonos se define que son compuestos que consisten esencialmente en al menos un átomo de carbono y al menos un átomo de flúor y opcionalmente átomo o átomos de hidrógeno. Un perfluorocarbono es un compuesto que consiste esencialmente en átomo de carbono y átomo de flúor e incluye por ejemplo perfluoroalcanos C1 a C40 lineales, ramificados o cíclicos. Un hidrofluorocarbono es un compuesto que consiste esencialmente en carbono, flúor e hidrógeno. Los FC preferidos incluyen los representados por la fórmula: C_xH_yF_z en la que x es un número entero de 1 a 40, alternativamente de 1 a 30, alternativamente de 1 a 20, alternativamente de 1 a 10, alternativamente de 1 a 6, alternativamente de 2 a 20, alternativamente de 3 a 10, alternativamente de 3 a 6, lo más preferiblemente de 1 a 3, en la que y es un número entero mayor que o igual a 0 y z es un número entero y al menos uno, más preferiblemente, y y z son números enteros y al menos uno. Para los fines de esta invención y las reivindicaciones a la misma, los términos hidrofluorocarbono y fluorocarbono no incluyen clorofluorocarbonos.

En otra realización, se usa una mezcla de fluorocarbonos en el procedimiento de la invención, preferiblemente una mezcla de un hidrocarburo perfluorado y un hidrofluorocarbono y más preferiblemente una mezcla de un hidrofluorocarbono. En otra realización más, el hidrofluorocarbono está equilibrado o no equilibrado en el número de átomos de flúor en el HFC usado.

Además de los fluorocarbonos descritos en la presente memoria, se incluyen los fluorocarbonos descritos en Raymond Will, et. al., CEH Marketing Report, Fluorocarbons, Páginas 1-133 por the Chemical Economics Handbook -SRI International, Abril de 2.001.

5 En otra realización preferida, el fluorocarbono o los fluorocarbonos usados en el procedimiento de la invención se seleccionan del grupo que consiste en: difluorometano, trifluorometano, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano y mezclas de los mismos.

10 En una realización preferida en particular, los fluorocarbonos comercialmente disponibles útiles en el procedimiento de la invención incluyen HFC-236fa que tiene el nombre químico 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, HFC-134a que tiene el nombre químico 1,1,1,2-tetrafluoroetano, HFC-245fa que tiene el nombre químico 1,1,1,3,3-Pentafluoropropano, HFC-365mfc que tiene el nombre químico 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, R-318 que tiene el nombre químico octafluorociclobutano y HFC-43-10mee que tiene el nombre químico 2,3-dihidrodcafluoropentano.

15 En otra realización, el fluorocarbono no es un alcano C4 a C10 perfluorado. En otra realización, el fluorocarbono no es perfluorodecalina, perfluoroheptano, perfluorohexano, perfluorometilciclohexano, perfluorooctano, perfluoro-1,3-dimetilciclohexano, perfluorononano o perfluorotolueno. En otra realización, el fluorocarbono está presente en más de 1% en peso, basado en el peso del fluorocarbono y cualquier disolvente hidrocarbonado presente en el reactor, preferiblemente mayor que 3% en peso, preferiblemente mayor que 5% en peso, preferiblemente mayor que 7% en peso, preferiblemente mayor que 10% en peso, preferiblemente mayor que 15% en peso. En algunas realizaciones, los fluorocarbonos están presentes preferiblemente en el medio de reacción de la polimerización en 0 a 20% en volumen, basado en el volumen del medio, preferiblemente los fluorocarbonos están presentes en 0 a 10% en volumen, preferiblemente 0 a 5% en volumen, preferiblemente 0 a 1% en volumen.

20 Con respecto al sistema de polimerización, los diluyentes y disolventes preferidos son los que son solubles en e inertes al monómero y cualquier otro componente de polimerización a las temperaturas y presiones de polimerización usadas.

Procedimiento de polimerización

25 Se puede usar uno o más reactores en serie o en paralelo. El compuesto catalítico y el activador se pueden suministrar como una disolución o suspensión, por separado al reactor, activados en línea justo previamente al reactor o preactivados y bombeados como una disolución o suspensión activada al reactor. Una operación preferida son dos disoluciones activadas en línea. Las polimerizaciones se realizan en una operación de reactor sola, en que se añade monómero, comonomeros, catalizador/activador, eliminador y modificadores opcionales de manera continua a un solo reactor o en operación de reactores en serie, en que se añaden los componentes anteriores a cada uno de 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 los dos reactores, añadiéndose un componente a la primera reacción y otro componente a otros reactores.

35 En una o más realizaciones, tiene lugar polimerización en reactores de alta presión donde, preferiblemente, el reactor es sustancialmente no reactivo con los componentes de la reacción de polimerización y es capaz de soportar las altas presiones y temperaturas que tienen lugar durante la reacción de polimerización. Dichos reactores se conocen como reactores de alta presión para los fines de esta descripción. Oponerse a estas altas presiones y temperaturas permitirá que el reactor mantenga el sistema de polimerización en su estado homogéneo. Los recipientes de reacción adecuados incluyen los conocidos en la técnica para mantener reacciones de polimerización a alta presión. Se seleccionan reactores adecuados de autoclave, bucle o autoclave alrededor de bomba, tubulares y autoclave/ reactores tubulares, entre otros.

40 Los reactores de autoclave se pueden hacer funcionar en modo discontinuo o continuo. Para proporcionar mejor productividad y así reducir el coste de producción, se prefiere funcionamiento continuo en operaciones comerciales. Los reactores tubulares siempre operan en modo continuo. Típicamente, los reactores de autoclave tienen relaciones longitud a diámetro de 1:1 a 20:1 y están equipados con un agitador multihoja de alta velocidad (hasta 209 rad/s (2.000 RPM)). Las presiones del autoclave comerciales son típicamente mayores que 5 MPa con un máximo de típicamente menos de 20 MPa. La presión máxima de los autoclaves comerciales, sin embargo, puede aumentar con avances en ingeniería mecánica y ciencia de los materiales. Cuando el autoclave tiene una baja relación longitud a diámetro (tal como menor que cuatro), las corrientes de alimentación se inyectan típicamente en sólo una posición a lo largo de la longitud del reactor. Los reactores con grandes relaciones longitud a diámetro pueden tener múltiples puertos de inyección en casi la misma posición a lo largo de la longitud del reactor pero distribuidos de manera radial para permitir la combinación más rápida de los componentes de la alimentación con el sistema de polimerización. En el caso de reactores tipo tanque agitados, es posible y con frecuencia se prefiere la introducción separada del catalizador. Dicha introducción evita la posible formación de puntos calientes en la zona de alimentación no agitada entre el punto de mezcla y la zona agitada del reactor. Las inyecciones en dos o más posiciones a lo largo de la longitud del reactor también son posibles y a veces se prefieren. Por ejemplo, en los reactores donde la relación longitud a diámetro es alrededor de 4-20, el reactor puede contener preferiblemente hasta seis diferentes posiciones de inyección. Adicionalmente, en los autoclaves mayores, uno o más dispositivos de fijación laterales soportan el agitador de alta velocidad. Estos dispositivos de fijación también pueden dividir el

autoclave en dos o más zonas. Las hojas de mezcla en el agitador pueden diferir de zona a zona para permitir un grado diferente de flujo turbulento y retromezcla, en gran parte independientemente, en las zonas separadas. Dos o más autoclaves con una o más zonas se pueden conectar en cascada en serie para aumentar el tiempo de contacto o hacer la estructura polimérica. Una cascada de reactores en serie consiste en dos o más reactores conectados en serie, en que se alimenta el efluente de al menos un reactor aguas arriba al siguiente reactor aguas abajo en la cascada. Además del efluente del reactor o de los reactores aguas arriba, la alimentación de cualquier reactor en la cascada en serie se puede aumentar con cualquier combinación de corrientes de alimentación fresca o reciclada de monómero, catalizador o disolvente adicionales. También se pueden disponer dos o más reactores en una configuración en paralelo. Los brazos individuales de dichas disposiciones en paralelo se denominan trenes de reactores. Estos trenes de reactores a su vez pueden comprender ellos mismos un reactor o una cascada en serie de reactores creando una combinación de reactores en serie y en paralelo.

Los reactores tubulares son también aptos para uso en esta invención, preferiblemente reactores tubulares capaces de operar hasta 300 MPa. Los reactores tubulares preferidos están equipados de refrigeración externa y uno o más puntos de inyección a lo largo de la zona de reacción (tubular). Como en los autoclaves, estos puntos de inyección sirven como puntos de entrada para monómeros (tales como propileno), uno o más comonómero, catalizador o mezclas de éstos. En los reactores tubulares, la refrigeración externa permite la conversión de monómero aumentada relativa a un autoclave, donde la baja relación superficie a volumen impide cualquier eliminación de calor significativa. Los reactores tubulares tienen una válvula de salida especial que puede enviar una onda de choque de presión retrasada a lo largo del tubo. La onda de choque ayuda a sacar cualquier residuo polimérico que se haya formado sobre las paredes del reactor durante el funcionamiento. Otra forma de aplicarse a los depósitos de las paredes es para fabricar el tubo con superficies internas no pulidas, lisas. Los reactores tubulares preferidos pueden funcionar a presiones hasta 300 MPa y tienen preferiblemente longitudes de 100-2.500 metros y diámetros internos normalmente menores que 10 cm tienen así a veces relaciones longitud/diámetro por encima de 20.000.

Los trenes de reactores que aparean autoclaves con reactores tubulares también pueden servir en procedimientos de la invención. En tales casos, el autoclave típicamente precede al reactor tubular o los dos tipos de reactores forman trenes separados de una configuración de reactores en paralelo. Dichos sistemas pueden tener inyección de catalizador y/o componentes de alimentación adicionales en diversos puntos en el autoclave y más en particular a lo largo de la longitud del tubo.

En tanto autoclaves como reactores tubulares, en la inyección, las alimentaciones se refrigeran preferiblemente a cerca de temperatura normal o por debajo para proporcionar máxima refrigeración y así máxima producción de polímero dentro de los límites de máxima temperatura de funcionamiento. En operación en autoclave, funciona un precalentador al comienzo, pero no después de que la reacción alcanza el estado estacionario si la primera zona de mezcla tiene algunas características de retromezcla. En los reactores tubulares, se calienta la primera sección de tubos de doble camisa en vez de refrigerar y se hace funcionar de manera continua. Un reactor tubular bien diseñado se caracteriza como de flujo turbulento. El flujo turbulento es un patrón de flujo con mínimas diferencias de caudal radial. En tanto autoclaves como reactores tubulares multizona, se puede inyectar catalizador en la entrada, y opcionalmente en uno o más puntos a lo largo del reactor. Las alimentaciones de catalizador inyectadas en la entrada y otros puntos de inyección pueden ser iguales o diferentes en términos de contenido, densidad, concentración. Elegir diferentes alimentaciones de catalizador permite adaptar el diseño del polímero. En la válvula de salida del reactor, la presión cae a niveles por debajo de la que tiene lugar separación de fases crítica. Por lo tanto, el recipiente de separación aguas abajo contiene una fase rica en polímero y una fase pobre en polímero. El efluente del autoclave o reactor tubular se despresuriza al entrar en el separador de alta presión (HPS, por sus siglas en inglés). En polimerizaciones a base de propileno, las elecciones alternativas están abiertas al diseño relativo a la tecnología de procedimientos de polietileno de alta presión clásica.

En la válvula de salida del reactor, la presión cae para empezar la separación de polímero y monómero no reaccionado, co-monómeros, inertes, como etano, propano, disolventes, como hexanos, tolueno. La temperatura en este recipiente se debería mantener por encima del punto de cristalización del producto polimérico pero la presión puede estar por debajo del punto crítico, si se puede determinar un punto crítico. Solo se requiere que la presión sea suficientemente alta para que se pueda condensar el propileno contra agua de refrigeración estándar. La corriente de reciclado líquida se puede reciclar después al reactor con un sistema de bombeo líquido en vez de los hipercompresores requeridos para las unidades de polietileno. La presión relativamente baja en este separador reducirá la concentración de monómero en la fase polimérica líquida que dará como resultado una velocidad de polimerización mucho menor. Esta velocidad de polimerización puede ser suficientemente baja para que funcione este sistema sin añadir un veneno catalítico o "destructor." Si se requiere un destructor catalítico (por ej., para evitar reacciones en el reciclado a alta presión) entonces se deben hacer previsiones para retirar cualquier veneno catalítico potencial de la corriente de monómero rica en propileno reciclada por ej., por el uso de adsorbentes de lecho fijo o por eliminación con un alquilo de aluminio.

Alternativamente, se puede hacer funcionar el HPS por encima de la presión crítica del monómero o mezcla de monómeros pero dentro de la región de dos fases monómero/polímero. Este es el método económicamente preferido si se tiene que producir el polímero con una planta de polietileno de alta presión (HPPE, por sus siglas en inglés) modernizada. El destilado de cabeza del HPS reciclado se refrigera y se "desparafina" antes de que se devuelva a la succión del compresor secundario, que es típico de operación en planta HPPE.

El polímero de este compuesto intermedio o recipiente de alta presión irá después por otra etapa de reducción de presión a un separador de baja presión. La temperatura de este recipiente se mantendrá por encima del punto de fusión del polímero a fin de que el polímero de este recipiente se pueda alimentar como un líquido directamente a un extrusor o mezclador estático. La presión en este recipiente se mantendrá baja usando un compresor para recuperar los monómeros no reaccionados para el condensador y bombeando sistema referido anteriormente.

Además de reactores de autoclave, reactores tubulares o una combinación de estos reactores, los reactores tipo bucle son útiles en esta invención. En este tipo de reactor, entra monómero y sale polímero de manera continua en diferentes puntos por el bucle, mientras una bomba en línea hace circular de manera continua el contenido (líquido de reacción). Las velocidades de separación de alimentación/producto controlan el tiempo de contacto medio total. Una camisa de refrigeración retira calor de reacción del bucle.

En general, las temperaturas de entrada de la alimentación están en general próximas a o por debajo de las temperaturas normales para proporcionar refrigeración a la reacción exotérmica en el funcionamiento del reactor por encima de la temperatura de cristalización del producto polimérico.

Los procedimientos descritos en la presente memoria pueden tener tiempos de contacto tan cortos como 0,5 segundos y tan largos como una hora. En realizaciones preferidas, los tiempos de contacto son de 10 segundos a 60 minutos, preferiblemente de 15 segundos a 30 minutos, más preferiblemente de 30 segundos a 30 minutos, más preferiblemente de 2 minutos a 30 minutos. En algunas realizaciones, el tiempo de contacto puede ser seleccionado de 10, 30, 45, 50 segundos, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 y 60 minutos. Los tiempos de contacto máximos prácticos se pueden seleccionar de 5, 10, 15, 30, 60 minutos. En general, los procedimientos de la invención eligen tiempos de contacto de desde 1 minuto a 60 minutos; más en particular 2 minutos a 30 minutos.

Dividir la cantidad total de polímero que se recoge durante el tiempo de reacción por la cantidad de monómero añadida a la reacción proporciona el índice de conversión. El índice de conversión de monómero-a-polímero para los procedimientos descritos puede ser tan alto como 90%. Por razones prácticas, por ejemplo para limitar la viscosidad, se podían preferir conversiones inferiores. Además, por razones prácticas, por ejemplo para limitar el coste de reciclado de monómero, se podían preferir conversiones mínimas. Así, el procedimiento se puede realizar a índices de conversión prácticos de 80, 60 o menos por ciento, 3-80, 5-80, 10-70, 15-70, 20-70, 25-60, 3-60, 5-60, 10-60, 15-60, 20-60, 10-50, 5-40, 10-40, 40-50, 15-40, 20-40 o 30-40 por ciento de conversión, preferiblemente mayor que 10 o mayor que 20 por ciento de conversión.

Las productividades catalíticas oscilan de 100 a 500.000 kg de PP/ (kg de catalizador h). Estos altos niveles de productividad catalítica pueden dar como resultado bajo residuo de cenizas en el producto polimérico. Se prefiere un residuo de cenizas total de menor que 0,5% en peso, en particular menor que 0,3% en peso, más en particular menor que 0,1% en peso.

Comonómeros, dobles catalizadores y estructura polimérica.

En reactores con múltiples puntos de inyección para catalizador y alimentación, existe la posibilidad de adaptar el diseño polimérico. El uso de más de un catalizador con diferente peso molecular y capacidades estructurales permite una amplia variedad de composiciones de producto (por ej., bimodal, mezclado lineal con ramificado de cadena larga). Las diversas olefinas tendrán relaciones de reactividad diferenciadas para un catalizador determinado así un funcionamiento en flujo turbulento permitirá una disminución gradual composicional si por ejemplo no se inyectan alimentaciones abajo del reactor o compensación de la disminución gradual si se inyecta el monómero más reactivo preferentemente a lo largo del tubo. Un reactor de autoclave de retromezcla ideal de una sola zona no permitirá la disminución gradual de composición polimérica pero el uso de múltiples catalizadores aún es aplicable. El funcionamiento de dos de dichos autoclaves en serie o en paralelo puede permitir el uso de adaptación por modificación de la composición de alimentación fresca al segundo reactor.

Cuando se usan múltiples reactores, es posible la producción de mezclas poliméricas. En una realización, las mezclas de homopolímero y copolímero se hacen usando al menos dos reactores en paralelo o en serie. Los homopolímeros podían ser polipropileno, polibuteno, polihexeno, polioctano. En una realización preferida, el homopolímero comprende polipropileno, polibutileno, polihexeno y poliestireno. En una realización más preferida, el homopolímero es polipropileno. Los copolímeros podían ser cualquier combinación de dos o tres componentes de etileno, propileno, buteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, estireno, norborneno, 1,5-hexadieno y 1,7-octadieno. En una realización más preferida, los copolímeros se hacen 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 preferida, el copolímero es un copolímero de etileno-propileno, propileno-buteno-1, propileno-hexeno-1, propileno-buteno-1, etileno-buteno-1, etileno-hexeno-1, etileno-octeno-1. Cuando las mezclas poliméricas se hacen en una cascada de reactores en serie, se alimenta uno o más reactores aguas arriba con una sola alimentación que contiene monómero, mientras la alimentación de uno o más reactores aguas abajo se aumenta con una corriente de alimentación de comonómero. Puesto que controlar la proporción del homo- y copolímero es difícil en una configuración de reactores en cascada en serie, se prefiere configuración de reactores en paralelo en la producción

de mezclas poliméricas.

Separación de producto y tratamiento aguas abajo.

5 Los efluentes del reactor se pueden despresurizar a una presión intermedia significativamente por debajo de la presión del punto de turbidez. Esto permite la separación de una fase rica en polímero para más purificación y una fase rica en monómero para compresión de reciclado de vuelta al reactor o a los reactores. Los efluentes del reactor se pueden calentar opcionalmente antes de que baje la presión para evitar la separación de una fase polimérica sólida, que cause ensuciamiento de los separadores y tuberías de presión reducida asociadas. La separación de la fase rica en polímero y la fase rica en monómero en los procedimientos desvelados en la presente memoria se realiza en un recipiente conocido como separador de alta presión (también referido como un HPS, separador o
10 recipiente de separación).

15 La fase rica en polímero del separador - mezclador se puede transferir después a un separador de baja presión (LPS, por sus siglas en inglés) que funciona a justo por encima de la presión atmosférica para una evaporación súbita simple de componentes ligeros, agentes reaccionantes y oligómeros de los mismos, para el único fin de producir una masa fundida polimérica que contiene poco contenido en componentes volátiles que entre en el extrusor de acabado o mezclador estático.

20 En una realización, se realiza polimerización en la presente memoria por encima del punto de turbidez para el sistema de polimerización. Después, las mezclas de polímero-monómero se transfieren a un recipiente de separación - mezcla, donde se permite que caiga la presión por debajo del punto de turbidez. Esto da como resultado ventajosamente la separación de la fase rica en polímero, más densa, de la fase rica en monómero más ligera. Como pueden apreciar los expertos en la materia, puede ser necesario opcionalmente aumentar la temperatura en el recipiente de separación para evitar la formación de una fase polimérica sólida a medida que el polímero llega a estar más concentrado. Después se separa la fase rica en monómero y se recicla a los reactores mientras se alimenta la fase rica en polímero a un desvolatilizador acoplado - tal como un secador de LIST (DTB) o extrusor para desvolatilización.

25 El reciclado circula por un separador de baja presión, donde la presión depende de la relación presión-temperatura existente dentro del reactor. Por ejemplo, se puede llevar a cabo polimerización con agitación en la región de una sola fase en el reactor a 40 - 200 MPa y 95 - 180°C (véase la FIG 3). Al salir del reactor, la mezcla de productos se descarga a un recipiente de separación de baja presión, donde se hace caer la presión a un nivel de 25 MPa bar o menor, en cuyo caso, la mezcla está por debajo de su punto de turbidez, mientras el monómero aún no se ha separado por evaporación súbita (de nuevo, véase la FIG. 3). En dichas condiciones, se esperaría de Radosz et al., Ind. Eng. Chem. Res. 1.997, 36, 5.520-5.525 y Loos et al., Fluid Phase Equil. 158-160, 1.999, 835-846 que la fase
30 rica en monómero comprendiera menos de 0,1% en peso de polímero de bajo peso molecular y tuviera una densidad de aproximadamente 0,3-0,4 g/ml (véase la FIG. 4). Se esperaría que la fase rica en polímero tuviera una densidad de aproximadamente 0,6 - 0,7 g/ml.

35 Asumiendo que se deja caer la presión suficientemente rápido, por ejemplo, mayor que o igual a 6 MPa/s, las fases se separarán rápidamente, permitiendo el reciclado de la fase rica en monómero como líquido, sin la cuestión de tener la fase rica en monómero devuelta a la fase gaseosa. Como pueden apreciar los expertos en la materia, esto elimina la necesidad de las etapas de compresión y condensación de alto coste en energía.

40 La fase rica en polímero se envía directamente a un desvolatilizador acoplado. Se pueden obtener desvolatilizadores adecuados, por ejemplo, de LIST USA Inc., de Charlotte, Carolina del Norte. La desvolatilización es un procedimiento de separación para separar los componentes volátiles restantes del polímero final, eliminando la necesidad de arrastre de vapor. Trabajando a bajo vacío, la disolución polimérica se evapora de manera súbita en el desvolatilizador, sale de la unidad y se transfiere después para tratamiento adicional, tal como peletización.

45 Todo polímero de peso molecular bajo o muy bajo presente en la fase rica en monómero que se tenga que reciclar se puede retirar opcionalmente por puntos de "eliminación", soporte físico estándar en sistemas de reactores o dejar en la corriente devuelta dependiendo de los requerimientos del producto y la concentración de estado estacionario de la fracción de polímero de bajo peso molecular en el producto.

50 En procedimientos de reactor en disolución, las prácticas presentes empleadas por los expertos en la materia efectúan típicamente separación por evaporación súbita de monómero y disolvente o accediendo al punto de turbidez a alta temperatura.

En otra forma, la polimerización se realiza en condiciones por debajo del punto de turbidez, con la mezcla de polímero-monómero transportada a un recipiente de separación gravimétrica, donde la presión se podía reducir además si se deseaba para mejorar la separación de fases de las fases rica en polímero y rica en monómero. En cualquiera de las formas descritas en la presente memoria, el monómero, por ejemplo, propileno, se recicla mientras

permanece en un estado tipo líquido (homogéneo o líquido volumétrico) de densidad relativamente alta. Una vez más, se puede emplear uno o más puntos de eliminación o tamices para ayudar en la eliminación de polímero de bajo peso molecular de la corriente de reciclado.

5 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, por sus siglas en inglés). Haciendo referencia ahora a la FIG. 5, para reactores que operan en un régimen de única fase líquida, una posible región para funcionamiento es justo por encima de las curvas de la LCST y presión de vapor (PV). La región óptima (mostrada dentro del óvalo sombreado) para la operación tiene lugar a temperaturas justo por encima del punto final crítico inferior (LCEP, por sus siglas en inglés) y a presiones ligeramente por encima de la curva de la LCST.

10 Haciendo referencia ahora a la FIG. 6, para reactores que operan dentro de un régimen fluido-fluido de dos fases, la posible región para el funcionamiento tiene lugar básicamente en cualquier parte por debajo de la curva de la LCST. La región óptima (de nuevo, mostrada dentro del óvalo sombreado) tiene lugar justo por debajo de la LCST y por encima de la curva de PV, aunque, como se puede apreciar, muchos factores podían tener un soporte sobre el que en realidad es óptima, tal como las propiedades finales del producto deseado. Como reconocerán los expertos en la materia, el régimen líquido-líquido de dos fases es el método económicamente preferido si se tiene que producir polipropileno con una planta HPPE modernizada.

15 Haciendo referencia ahora a la FIG. 7, para el caso en que se realiza polimerización en condiciones por debajo del punto de turbidez y se transporta la mezcla polímero-monomero a un separador de LCST gravimétrico, la posible región de funcionamiento es cualquier parte por debajo de la curva de la LCST y por encima de la curva de PV. La región óptima (de nuevo, mostrada dentro del óvalo sombreado) tiene lugar dentro de esa porción que está por debajo de la presión espinoidal, pero no demasiado baja, como se muestra. Operar en este régimen asegura que se optimice el uso de la energía. También es deseable evitar el funcionamiento en la región entre las curvas de la LCST y espinoidal para obtener buena realización de sedimentación por gravedad. Por otra parte, es deseable que la separación se efectúe a temperaturas suficientemente altas, a fin de que no tenga lugar 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 en los reactores.

Ventajosamente, se puede reciclar la corriente de reciclado rica en monómero líquida al reactor usando un sistema de bombeo líquido en vez de un hiper-compresor, requerido para unidades de polietileno convencionales.

Destrucción catalítica y separación de producto.

30 El efluente del reactor se despresuriza a una presión intermedia significativamente por debajo de la presión del punto de turbidez. Esto permite la separación de una fase rica en polímero para más purificación y una fase rica en propileno para compresión de reciclado de vuelta al reactor. A veces, es necesario calentar el efluente del reactor antes de que caiga la presión para evitar la separación de una fase polimérica sólida causando ensuciamiento.

35 Esta separación se realiza en un recipiente conocido como un separador de alta presión (HPS, por sus siglas en inglés). Puesto que este recipiente tiene también un tiempo de contacto significativo, se destruye la actividad catalítica por adición de una especie polar tal como agua, alcohol o estearato de sodio/calcio. La elección y la cantidad de agente destructor dependerá de los requerimientos para limpiar el propileno y comonomeros del reciclado así como las propiedades del producto, si el agente destructor tiene baja volatilidad.

40 Alternativamente, la separación de compuestos intermedios se puede hacer a presiones muy por debajo del punto crítico a fin de que la concentración de monómero y por lo tanto la reactividad en el separador de alta presión sea relativamente baja. La cantidad relativamente baja de polimerización continuada en este recipiente no puede ser un problema así que se puede evitar la adición de compuestos de desactivación del catalizador como se hace en los procedimientos de PE presumiendo que no tengan lugar reacciones no deseadas en el sistema de reciclado de presión alta o intermedia. Si no se añaden compuestos destructores entonces se puede eliminar la etapa de eliminación de agente destructor.

Elección de la pureza de la alimentación de propileno.

50 El propileno está comercialmente disponible en dos niveles de pureza – calidad polimérica a 99,5% y calidad química a 93 a 95%. La elección de alimentación fijará el nivel de purga requerido del reciclado para evitar más dilución de la alimentación por propano inerte. La presencia de propano en el reactor y HPS aumentará la presión de la curva del punto de turbidez para una temperatura determinada pero disminuirá la eficacia de la polimerización debido a una disminución en concentraciones de propileno (y otra olefina) en el reactor. La elevación de la presión del punto de turbidez debido a propano ampliará la ventana de funcionamiento del HPS. En las copolimerizaciones de propileno con cantidades limitadas de etileno, se observará un efecto similar en la elevación de la presión del punto de turbidez debido a la presencia de niveles bajos de etileno en el HPS.

Productos poliméricos

Los polímeros producidos por los procedimientos de la invención pueden estar en cualquier estructura incluyendo bloque, lineal, radial, estrella, ramificada y combinaciones de éstas.

5 Algunas realizaciones de la invención producen polipropileno y copolímeros de polipropileno con una única microestructura. El procedimiento de la invención se puede practicar de manera que se preparen nuevas composiciones isotácticas y sindiotácticas. En otras realizaciones, los procedimientos de la invención hacen polímeros cristalinos.

10 El procedimiento produce productos poliméricos con 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 400.000 ó 35.000 a 350.000. El punto de fusión del producto polimérico es 110°C a 160°C. En una o más realizaciones, el punto de fusión del producto polimérico es 120°C a 155°C. En una o más realizaciones, el punto de fusión del producto polimérico es 130°C o más. En una o más realizaciones, el punto de fusión del producto polimérico es 140°C o más. En una o más realizaciones, el punto de fusión del producto polimérico es 150°C o más. En una o más realizaciones, el punto de fusión del producto polimérico es 155°C o más.

15 Los procedimientos de la invención producen polímero con un calor de fusión, ΔH_f , de 1-30 J/g, 2-20 J/g o 3-10 J/g. En otra realización, el procedimiento de esta invención, produce polímeros con un ΔH_f de hasta 110 J/g, preferiblemente 40 a 110 J/g y más preferiblemente 50 a 100 J/g.

20 Los procedimientos descritos en la presente memoria pueden producir polímeros que tienen poca o ninguna ceniza o residuo de catalizador o soportes. En una realización preferida, los polímeros producidos en la presente memoria comprenden menos de 1% en peso de sílice, preferiblemente menos de 0,1% en peso de sílice, preferiblemente menos de 100 ppm en peso de sílice, preferiblemente menos de 10 ppm en peso.

Se pueden usar dienos como comonomero para aumentar el peso molecular del polímero resultante y crear ramificación de cadena larga. Se puede usar cloruro de vinilo como comonomero para aumentar el grado de terminación en vinilo en el polímero.

25 Los procedimientos de la invención pueden producir polipropileno ramificado con cadenas largas. Se puede conseguir ramificación de cadena larga usando procedimiento de la invención sin tener en cuenta si se usa α,ω -dieno u otro dieno tal como vinilnorborneno. En una realización preferida, se usa menos de 0,5% en peso de dieno. Alternativamente, realizaciones con menos de 0,4% en peso, 0,3% en peso, 0,2% en peso, 1.000 ppm en peso, 500 ppm en peso, 200 ppm en peso o 100 ppm en peso.

30 En algunas realizaciones, la presente invención implica usar como comonomero un α,ω -dieno y los copolímeros de olefina/ α,ω -dieno que resultan de ese uso. Adicionalmente, la presente invención implica una reacción de copolimerización de monómeros olefínicos, en la que la reacción incluye copolimerización de propileno y etileno con un α,ω -dieno y los copolímeros que se preparan. Estos copolímeros se pueden emplear en una variedad de artículos incluyendo, por ejemplo, películas, fibras, tales como fibras hiladas y termoadheridas y fundido-sopladas, tejidos, tales como tejidos no tejidos y artículos moldeados. Más en particular, estos artículos incluyen, por ejemplo, películas fundidas, películas orientadas, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, artículos espumados, materiales laminares de espuma y artículos termoconformados.

35 Se debería observar que mientras se prefieren α,ω -dienos lineales, también se podían emplear otros dienos para preparar polímeros de esta invención. Estos incluirían α,ω -dienos sustituidos, ramificados, tales como 2-metil-1,9-decadieno; dienos cíclicos, tales como vinilnorborneno o tipos aromáticos, tales como divinilbenceno.

40 Las realizaciones de la presente invención incluyen copolímeros que tienen de 98 a 99,999 por ciento en peso de unidades de olefina y de 0,001 a 2.000 por ciento en peso de unidades de α,ω -dieno. Las realizaciones de copolímero pueden tener un peso molecular medio ponderal de 30.000 a 2.000.000, temperaturas de cristalización de 50°C a 140°C y un caudal de masa fundida (CMF) de 0,1 dg/min a >5.000 dg/min. Obsérvese que estas realizaciones indican altas temperaturas de cristalización intrínsecamente; no hay necesidad de agentes de nucleación añadidos de manera externa.

45 En otras realizaciones, el copolímero incluye de 90 a 99,999 por ciento en peso de unidades de propileno, de 0,000 a 8 por ciento en peso de unidades de olefina distintas de unidades de propileno y de 0,001 a 2 por ciento en peso de unidades de α,ω -dieno. Las realizaciones de copolímero pueden tener pesos moleculares medios ponderales de 20.000 a 2.000.000, temperaturas de cristalización (sin la adición de agentes de nucleación externos) de 85°C a 135°C y los CMF de 0,1 dg/min a mayor que 5.000 dg/min. La olefina adjunta puede ser cualquiera de α -olefinas C2-C20, diolefinas (con una olefina interna) y sus mezclas de las mismas. Más específicamente, las olefinas incluyen

50

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. Los copolímeros de polipropileno isotáctico preparados en condiciones homogéneas incluyen etileno y comonómeros C₄-C₁₂ tales como buteno, 3-metilpenteno, hexeno, 4-metilpenteno y octeno.

- 5 En una realización preferida, los polímeros tienen una cantidad de sólido residual de menor que 0,5% en peso, en particular menor que 0,3% en peso o se prefiere más en particular menor que 0,1% en peso de residuo de sólidos totales.

10 Los polímeros de propileno preferidos producidos típicamente comprenden 0 a 40% en peso de un comonómero, preferiblemente 1 a 40% en peso, preferiblemente 2 a 30% en peso, preferiblemente 4 a 20% en peso, preferiblemente 5 a 15% en peso, preferiblemente 5 a 10% en peso y/o tienen uno o más de:

1. un calor de fusión (ΔH_f) de 30 J/g o más, preferiblemente 50 J/g o más, preferiblemente 60 J/g o más, preferiblemente 70 J/g o más, preferiblemente 80 J/g o más, preferiblemente 90 J/g o más, preferiblemente 95 J/g o más, preferiblemente 100 J/g o más, preferiblemente 105 J/g o más o un ΔH_f de 30 J/g o menor, más preferiblemente 20 J/g o menor preferiblemente 0;
- 15 2. un peso molecular promedio ponderal (cuando se mide por GPC DRI) de 20.000 o más, preferiblemente 30.000 a 2.000.000, preferiblemente 60.000 a 1.000.000, preferiblemente 100.000 a 900.000, preferiblemente 160.000 a 700.000;
3. un caudal de masa fundida de 0,1 dg/min o más, preferiblemente 0,5 dg/min o más, preferiblemente 1,0 dg/min o más, preferiblemente entre 0,1 y 5.000 dg/min;
- 20 4. una temperatura de fusión de 85°C o más, preferiblemente 120°C o más, preferiblemente 150°C o más, preferiblemente entre 155 y 160°C;
5. una temperatura de cristalización de 25°C o más, preferiblemente 45°C o más, preferiblemente 65°C o más, preferiblemente 100°C o más y
6. una Mp/Mn (cuando se mide por GPC DRI) de 1 a 20, preferiblemente 1,5 a 8, preferiblemente 2 a 4.

- 25 En otra realización, los polímeros producidos en la presente memoria tienen una viscosidad del fundido de menor que 10 MPa.s (10.000 centipoises) a 180°C cuando se mide en un viscosímetro Brookfield, preferiblemente entre 1 y 3 MPa.s (1.000 y 3.000 cps) para algunas realizaciones (tales como envasado y adhesivos) y preferiblemente entre 5 y 10 (5.000 y 10.000) para otras aplicaciones.

Formulaciones

- 30 En algunas realizaciones, el polímero producido por esta invención se puede mezclar con otro u otros polímeros más, incluyendo pero no limitado a, polímero o polímeros termoplásticos y/o elastómero(s).

35 Un "polímero o polímeros termoplásticos" es un polímero que se puede fundir por calor y enfriar después sin cambio apreciable de propiedades. Los polímeros termoplásticos incluyen típicamente, pero no se limitan a, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliacetales, polilactonas, resinas de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), resinas de estireno-acrilonitrilo, estireno anhídrido maleico, poliimididas, policetonas aromáticas o mezclas de dos o más de lo anterior. Las poliolefinas preferidas incluyen, pero no se limitan a, polímeros que comprenden una o más olefinas C₂ a C₄₀ lineales, ramificadas o cíclicas, preferiblemente polímeros que comprenden propileno copolimerizado con una o más olefinas C₂ o C₄ a C₄₀, preferiblemente una alfa olefina C₃ a C₂₀, más preferiblemente α -olefinas C₃ a C₁₀. Las poliolefinas más preferidas incluyen, pero no se limitan a, polímeros que comprenden etileno incluyendo pero no limitado a etileno copolimerizado con una olefina C₃ a C₄₀, preferiblemente una alfa olefina C₃ a C₂₀, más preferiblemente propileno y o buteno.

45 "Elastómeros" incluye todos los cauchos naturales y sintéticos, incluyendo los definidos en ASTM D1566). Ejemplos de elastómeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, caucho de etileno y propileno, caucho de monómero de etileno, propileno y dieno, cauchos de copolímero de bloque estirénicos (incluyendo SI, SIS, SB, SBS y SEBS, donde S=estireno, I=isobutileno y B=butadieno), caucho de butilo, caucho de halobutilo, copolímeros de isobutileno y para-alquilestireno, copolímeros halogenados de isobutileno y para-alquilestireno, caucho natural, poliisopreno, copolímeros de butadieno con acrilonitrilo, policloropreno, caucho de acrilato de alquilo, caucho de isopreno clorado, caucho de isopreno clorado y acrilonitrilo, caucho de polibutadieno (tanto cis como trans).

En otra realización, el polímero producido por esta invención se combina con uno o más de polipropileno isotáctico, polipropileno altamente isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero aleatorio de propileno y etileno y/o buteno y/o hexeno, polibuteno, etileno - acetato de vinilo, polietileno de baja densidad (densidad 0,915 a menor que 0,935 g/cm³) polietileno de baja densidad lineal, polietileno de densidad ultrabaja (densidad 0,86 a menor que 0,90 g/cm³), polietileno de densidad muy baja (densidad 0,90 a menor que 0,915 g/cm³), polietileno de densidad media (densidad 0,935 a menor que 0,945 g/cm³), polietileno de alta densidad (densidad 0,945 a 0,98 g/cm³), etileno y acetato de vinilo, etileno y acrilato de metilo, copolímeros de ácido acrílico, poli(metacrilato de metilo) o cualquier otro polímero polimerizable por un procedimiento de radicales libres a alta presión, poli(cloruro de vinilo), polibuteno-1, polibuteno isotáctico, resinas ABS, caucho de etileno-propileno (EPR), EPR vulcanizado, EPDM, copolímero de bloque, copolímeros de bloque estirénicos, poliamidas, policarbonatos, resinas PET, polietileno reticulado, polímeros que son un producto de hidrólisis de EVA que equivalen a un copolímero de etileno y alcohol vinílico, polímeros de monómeros aromáticos tales como poliestireno, poli-1 ésteres, poliacetal, poli(fluoruro de vinilidina), polietilenglicoles y/o poliisobutileno.

En otra realización, se mezclan elastómeros con el polímero producido por esta invención para formar composiciones endurecidas de caucho. En algunas realizaciones preferidas en particular, la composición endurecida de caucho es un sistema de dos (o más) fases donde el elastómero es una fase discontinua y el polímero producido por esta invención es una fase continua. Esta mezcla se puede combinar con agentes de pegajosidad y/u otros aditivos como se describe en la presente memoria.

En otra realización, el polímero producido por esta invención se puede mezclar con elastómeros u otros polímeros blandos para formar copolímeros de impacto. En algunas realizaciones, la mezcla es un sistema de dos (o más) fases donde el elastómero o polímero blando es una fase discontinua y el polímero producido por esta invención es una fase continua. Esta mezcla se puede combinar con agentes de pegajosidad y/u otros aditivos como se describe en la presente memoria.

En algunas realizaciones, los polímeros de la invención descritos anteriormente se combinan con polietilenos de metaloceno (los mPE) o polipropilenos de metaloceno (los mPP). Los homopolímeros o copolímeros de mPE y mPP se producen típicamente usando catalizadores de metales de transición de mono- o bis-ciclopentadienilo junto con un activador de alumoxano y/o un anión de no coordinación en disolución, suspensión, alta presión o fase gas. El catalizador y activador pueden estar soportados o no soportados y los anillos de ciclopentadienilo pueden estar sustituidos o no sustituidos. Diversos productos comerciales producidos con dichas combinaciones de catalizador/activador están comercialmente disponibles en ExxonMobil Chemical Company en Baytown, Texas con los nombres comerciales EXCEED™, ACHIEVE™ y EXACT™. Para más información sobre los métodos y catalizadores/activadores para producir dichos homopolímeros y copolímeros, véanse la patente internacional WO 94/26816; la patente internacional WO 94/03506; la patente europea EPA 277.003; la patente europea EPA 277.004; la patente de EE.UU. N° 5.153.157; la patente de EE.UU. N° 5.198.401; la patente de EE.UU. N° 5.240.894; la patente de EE.UU. N° 5.017.714; la patente canadiense CA 1.268.753; la patente de EE.UU. N° 5.324.800; la patente europea EPA 129.368; la patente de EE.UU. N° 5.264.405; la patente europea EPA 520.732; la patente internacional WO 92 00333; la patente de EE.UU. N° 5.096.867; la patente de EE.UU. N° 5.507.475; la patente europea EPA 426 637; la patente europea EPA 573 403; la patente europea EPA 520 732; la patente europea EPA 495 375; la patente europea EPA 500 944; la patente europea EPA 570 982; la patente internacional WO 91/09882; la patente internacional WO 94/03506 y la patente de EE.UU. N° 5.055.438.

En algunas realizaciones, el polímero de esta invención está presente en las mezclas anteriores, a de 10 a 99% en peso, basado en el peso de los polímeros en la mezcla, preferiblemente 20 a 95% en peso, incluso más preferiblemente al menos 30 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 40 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 50 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 60 a 90% en peso, incluso más preferiblemente al menos 70 a 90% en peso.

Las mezclas descritas anteriormente se pueden producir por: (a) mezcla de los polímeros de la invención con uno o más polímeros (como se describió anteriormente), (b) poniendo en contacto reactores juntos en serie para hacer mezclas de reactor in situ o (c) usando más de un catalizador en el mismo reactor para producir múltiples especies de polímeros. Los polímeros se pueden mezclar juntos previamente a ponerse en el extrusor o se pueden mezclar en un extrusor.

Cualquiera de los polímeros anteriores se puede funcionalizar. Funcionalizado significa que el polímero se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Los ácidos o anhídridos insaturados preferidos incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contenga 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. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo (-C=O). Ejemplos incluyen los ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, alfa-metilcrotónico y cinámico así como sus anhídridos, ésteres y derivados de sales. Se prefiere en particular anhídrido maleico. El ácido o anhídrido insaturado está presente preferiblemente a 0,1% en peso a 5% en peso, preferiblemente a 0,5% en peso a 4% en peso, incluso más preferiblemente a 1 a 3% en peso, basado en el peso de la resina hidrocarbonada y el

ácido o anhídrido insaturado.

Los agentes de pegajosidad se pueden mezclar con los polímeros de esta invención y/o con mezclas del polímero producido por esta invención (como se describió anteriormente). Ejemplos de agentes de pegajosidad útiles incluyen, pero no se limitan a, resinas hidrocarbonadas alifáticas, resinas hidrocarbonadas alifáticas modificadas aromáticas, resinas de policiclopentadieno hidrogenadas, resinas de policiclopentadieno, colofonias de miera, ésteres de colofonias de miera, colofonias de madera, ésteres de colofonias de madera, colofonias de resina de lejías celulósicas, ésteres de colofonias de resina de lejías celulósicas, politerpenos, politerpenos modificados aromáticos, compuestos fenólicos de terpeno, resinas de policiclopentadieno hidrogenado modificadas con aromáticos, resina alifática hidrogenada, resinas aromáticas alifáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados y terpenos modificados y ésteres de colofonias hidrogenadas. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad está hidrogenado. En otras realizaciones, el agente de pegajosidad es no polar. (Los agentes de pegajosidad no polares están sustancialmente exentos de monómeros con grupos polares. Preferiblemente, los grupos polares no están presentes; sin embargo, si hay, no están presentes preferiblemente en más de 5% en peso, preferiblemente no más de 2% en peso, incluso más preferiblemente no más de 0,5% en peso). En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad tiene un punto de ablandamiento (Método de Anillo y Bola, cuando se mide por ASTM E-28) de 80°C a 140°C, preferiblemente 100°C a 130°C. En algunas realizaciones, el agente de pegajosidad está funcionalizado. Por funcionalizado se quiere decir que la resina hidrocarbonada se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Los ácidos o anhídridos insaturados preferidos incluyen cualquier compuesto orgánico insaturado que contenga 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. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo (-C=O). Los ejemplos incluyen los ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, alfa-metilcrotónico y cinámico así como sus anhídridos, ésteres y derivados de sales. El anhídrido maleico se prefiere en particular. El ácido o anhídrido insaturado está presente preferiblemente en 0,1% en peso a 10% en peso, preferiblemente a 0,5% en peso a 7% en peso, incluso más preferiblemente a 1 a 4% en peso, basado en el peso de la resina hidrocarbonada y el ácido o anhídrido insaturado.

El agente de pegajosidad, si hay, está presente típicamente en 1% en peso a 50% en peso, basado en el peso de la mezcla, más preferiblemente 10% en peso a 40% en peso, incluso más preferiblemente 20% en peso a 40% en peso. Preferiblemente sin embargo, el agente de pegajosidad no está presente o si hay, está presente en menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente en menos de 1% en peso.

En otra realización, los polímeros de esta invención y/o mezclas de los mismos, comprenden además un agente de reticulación. Los agentes reticulantes preferidos incluyen los que tienen grupos funcionales que pueden reaccionar con el grupo ácido o anhídrido. Los agentes reticulantes preferidos incluyen alcoholes, multioles, aminas, diaminas y/o triaminas. Ejemplos de agentes reticulantes útiles en esta invención incluyen poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, hexametildiamina, dietilaniinopropilamina y/o mentanodiamina.

En otra realización, los polímeros de esta invención y/o mezclas de los mismos, comprenden además aditivos típicos conocidos en la técnica tales como cargas, agentes de cavitación, antioxidantes, tensioactivos, adyuvantes, plastificantes, bloque, antibloque, mezclas maestras de color, pigmentos, colorantes, agentes auxiliares de elaboración, estabilizantes UV, neutralizantes, lubricantes, ceras y/o agentes de nucleación. Los aditivos pueden estar presentes en las cantidades típicamente eficaces conocidas en la técnica, tales como 0,001% en peso a 10% en peso.

Las cargas, agentes de cavitación y/o agentes de nucleación, preferidos, incluyen dióxido de titanio, carbonato de calcio, sulfato de bario, sílice, dióxido de silicio, negro de carbón, arena, perlas de vidrio, agregados de minerales, talco y arcilla.

Los antioxidantes preferidos incluyen antioxidantes fenólicos, tales como Irganox 1010, Irganox, 1076 ambos disponibles en Ciba-Geigy. Los aceites preferidos incluyen aceites parafínicos y nafténicos tales como Primol 352 o Primol 876 disponibles en ExxonMobil Chemical France, S.A. en Paris, Francia. Aceites más preferidos incluyen aceites nafténicos alifáticos o aceites blancos.

Los plastificantes y/o adyuvantes preferidos incluyen aceites de parafina, polibutenos y ftalatos. Los plastificantes preferidos en particular incluyen ftalatos tales como (por sus siglas en inglés) ftalato de diisoundecilo (DIUP), ftalato de diisononilo (DINP), ftalatos de dioctilo (DOP) y polibutenos, tales como Parapol 950 y Parapol 1300 disponibles en ExxonMobil Chemical Company en Houston Texas. Los plastificantes preferidos adicionales incluyen los desvelados en la patente internacional WO 0118109A1 y la patente de EE.UU. N° Ser. 10/640.435.

Los agentes auxiliares de elaboración, lubricantes, ceras y/o aceites, preferidos, incluyen productos de bajo peso molecular tales como cera, aceite o polímero de bajo Mn, (significando bajo por debajo de Mn de 5.000, preferiblemente por debajo de 4.000, más preferiblemente por debajo de 3.000, incluso más preferiblemente por

debajo de 2.500). Las ceras preferidas incluyen ceras polares o no polares, ceras funcionalizadas, ceras de polipropileno, ceras de polietileno y modificadores de ceras.

Las ceras funcionalizadas preferidas incluyen las modificadas con un alcohol, un ácido o una cetona. Funcionalizado significa que el polímero se ha puesto en contacto con un ácido o anhídrido insaturado. Los ácidos o anhídridos insaturados preferidos 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. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo ($-C=O$). Los ejemplos incluyen los ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, alfa-metilcrotónico y cinámico así como sus anhídridos, ésteres y derivados de sales. El anhídrido maleico se prefiere en particular. El ácido o anhídrido insaturado está presente preferiblemente a 0,1% en peso a 10% en peso, preferiblemente a 0,5% en peso a 7% en peso, incluso más preferiblemente a 1 a 4% en peso, basado en el peso de la resina hidrocarbonada y el ácido o anhídrido insaturado. Ejemplos preferidos incluyen ceras modificadas por metilcetona, anhídrido maleico o ácido maleico. Los polímeros de bajo Mn preferidos incluyen polímeros de alfa olefinas inferiores tales como propileno, buteno, penteno y hexeno. Un polímero preferido en particular incluye polibuteno con un Mn menor que 1.000. Un ejemplo de dicho polímero está disponible con el nombre comercial PARAPOL™ 950 de ExxonMobil Chemical Company. PARAPOL™ 950 es un polímero de polibuteno líquido con un Mn de 950 y una viscosidad cinemática de $2,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (220 cSt) a 100°C, cuando se mide por ASTM D 445.

Los estabilizantes UV y o antioxidantes preferidos incluyen Irganox 1010.

20 Aplicaciones

Los polímeros de esta invención (y mezclas de los mismos como se describió anteriormente) formados in situ o por mezcla física se usan preferiblemente en cualquier aplicación de termoplásticos o elastómeros conocida. Los ejemplos incluyen usos en partes moldeadas, películas, cintas, láminas, tubos, tubo flexible, revestimiento, hilo y recubrimiento de cable, adhesivos, suelas de zapato, parachoques, juntas, fuelle, películas, fibras, fibras elásticas, no tejidos, fibras hiladas y termoaderidas, materiales de sellado, vestimentas quirúrgicas y dispositivos médicos.

Ejemplos

La discusión anterior se puede describir además con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Se proporcionan seis muestras (Ejemplos 1-6) según una o más realizaciones de la presente invención.

En cada ejemplo, un reactor de autoclave de acero inoxidable de 37 cc provisto de barra agitadora magnética se calentó a 120°C durante una hora en una corriente de nitrógeno seco para secar el reactor. Se dejó enfriar el reactor y con posterioridad se cargó con hexano (5 ml, 3,295 g, 38,2 mmoles) y tri-n-octilaluminio (0,029 mmoles; añadidos en una disolución de 1,5 ml de hexano) como eliminador. La cantidad total de tri-n-octilaluminio utilizada se ajustó para conseguir una relación molar Al:M fijada como objetivo (donde M = Zr o Hf) no mayor que 300:1. El reactor se purgó con gas propileno (pureza >99%, Airgas Corporation) y después se selló para mantener una atmósfera de propileno. Se calentó el reactor a 75°C, momento en que se añadió más propileno líquido (29,5 ml; 15,104 g) vía bomba de inyección para llevar la presión hasta 600 psi (4,1 MPa). Finalmente, se calentó el reactor a la temperatura de reacción deseada (105°C) para generar una presión del reactor de 1.500 psi (10,4 MPa) y se agitó el contenido.

Por separado, en una Caja de Guantes purgada con nitrógeno, se prepararon una disolución de tolueno de rac-dimetilsilil[bis(indenil)]hafniodimetilo (1 mg/ml) ("metaloceno") y una disolución de tolueno de [tetrakis(heptafluoronaftil)borato] de [N,N-dimetilanilinio] (1 mg/ml) ("activador").

Utilizando estas mezclas, se combinaron rac-dimetilsilil[bis(indenil)]hafniodimetilo (1.238 μl , 1,238 mg; 0,0025 mmoles) y [tetrakis(heptafluoronaftil)borato] de [N,N-dimetilanilinio] (3.435 μl ; 3,435 mg; 0,003 mmoles) con 8,131 ml de tolueno desgaseado seco con agitación. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 15 minutos. Después, en la caja seca, se cargaron 5,5 ml de esta disolución a una bomba de inyección secada previamente, se selló y se unió al reactor de 35 cc. La disolución de tolueno de catalizador activado (1 ml; 0,00025 mmoles) se introdujo sobrepresurizando la tubería de alimentación por bomba de inyección (2.000 psi; 13,8 MPa) por encima de la presión del reactor (1.500 psi; 10,4 MPa).

Después de adición de catalizador, se añadió propileno para mantener una presión de 2.000 psi (13,8 MPa). El reactor se mantuvo a la temperatura y presión durante 30 minutos. Se añadió propileno adicional para mantener la presión del reactor. Se terminó la reacción por ventilación del contenido en un recipiente de recogida de ventilación unido a la tubería de ventilación del reactor.

Después de refrigeración, se recogió producto del colector de ventilación y el reactor. Se secó el producto en una estufa de vacío durante aproximadamente 12 horas y se caracterizó el producto por cromatografía de permeación en

gel (GPC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La Tabla 1 a continuación resume algunas condiciones de polimerización y propiedades del producto.

TABLA 1

Catalizador A (micromol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Temp. Reacción (°C)	105	105	105	105	105	105
Exoterma (°C)	11	3	3	12	12	5
Pres. Reacción, [MPa (psi)]	14 (2.000)	14 (2.000)	14 (2.000)	14 (2.000)	14 (2.000)	14 (2.000)
Propileno en alimentación (% en peso)	74	74	74	74	74	74
Diluyente (% en peso)	26	26	26	26	26	26
Activador D9 (mmol)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
TNOA1 (mmol)	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029
Relación molar Al:Hf	115	115	115	115	115	115
Tiempo de Cont. (Min)	30	30	30	30	30	30
Rendimiento (g)	2,299	1,357	1,109	1,733	2,14	1,78
Mp (g/mol)	84.918	92.264	113.151	85.886	87.272	101.371
Mp/Mn	1,94	1,92	1,89	1,93	1,95	1,9
Tm (°C. 2ª Fusión)	128,8	129,1	130,8	129,2	129,5	130,1

5 La temperatura exotérmica es la elevación de la temperatura inicial (°C) debido a la introducción del sistema catalítico. La elevación de la temperatura exotérmica se midió por un termopar situado en el interior del reactor.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para polimerizar propileno, que comprende: alimentar de 40% en peso a 80% en peso de monómero de propileno, basado en peso total de monómero de propileno y diluyente, y de 20% en peso a 60% en peso de diluyente, basado en peso total de monómero de propileno y diluyente, en un reactor; polimerizar el monómero de propileno en presencia de un catalizador, opcionalmente un catalizador de metalloceno y/u opcionalmente un catalizador de un solo sitio y un activador dentro del reactor a una temperatura de 80°C a 140°C y una presión de 13 MPa a 35 MPa, en el que la temperatura y presión se seleccionan de manera que el sistema de polimerización, que se define que es monómero(s) más comonómero(s) opcional(es) más producto polimérico más diluyente(s) más eliminador(es) opcional(es), queda por encima de su punto de turbidez, para producir un producto polimérico en un sistema homogéneo, en el que el 28% en peso a 76% en peso de dicho monómero de propileno, basado en peso total del monómero de propileno, diluyente y producto polimérico, está presente en el reactor en condiciones de estado estacionario, la conversión del monómero de propileno a producto polimérico es 5% en peso a 45% en peso del monómero de propileno y el diluyente tiene un punto de ebullición que es 50°C o más mayor que el punto de ebullición de propileno, en el que el producto polimérico tiene una temperatura de fusión de 110°C a 160°C.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además alimentar 20% en peso o menos de uno o más comonómeros, basado en peso total de monómero de propileno, comonómero y diluyente.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además alimentar 15% en peso o menos de uno o más comonómeros, basado en peso total de monómero de propileno, comonómero y diluyente.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el diluyente tiene un punto de ebullición que es 75°C o más mayor que el punto de ebullición de propileno.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el diluyente tiene un punto de ebullición que es 100°C o más mayor que el punto de ebullición de propileno.

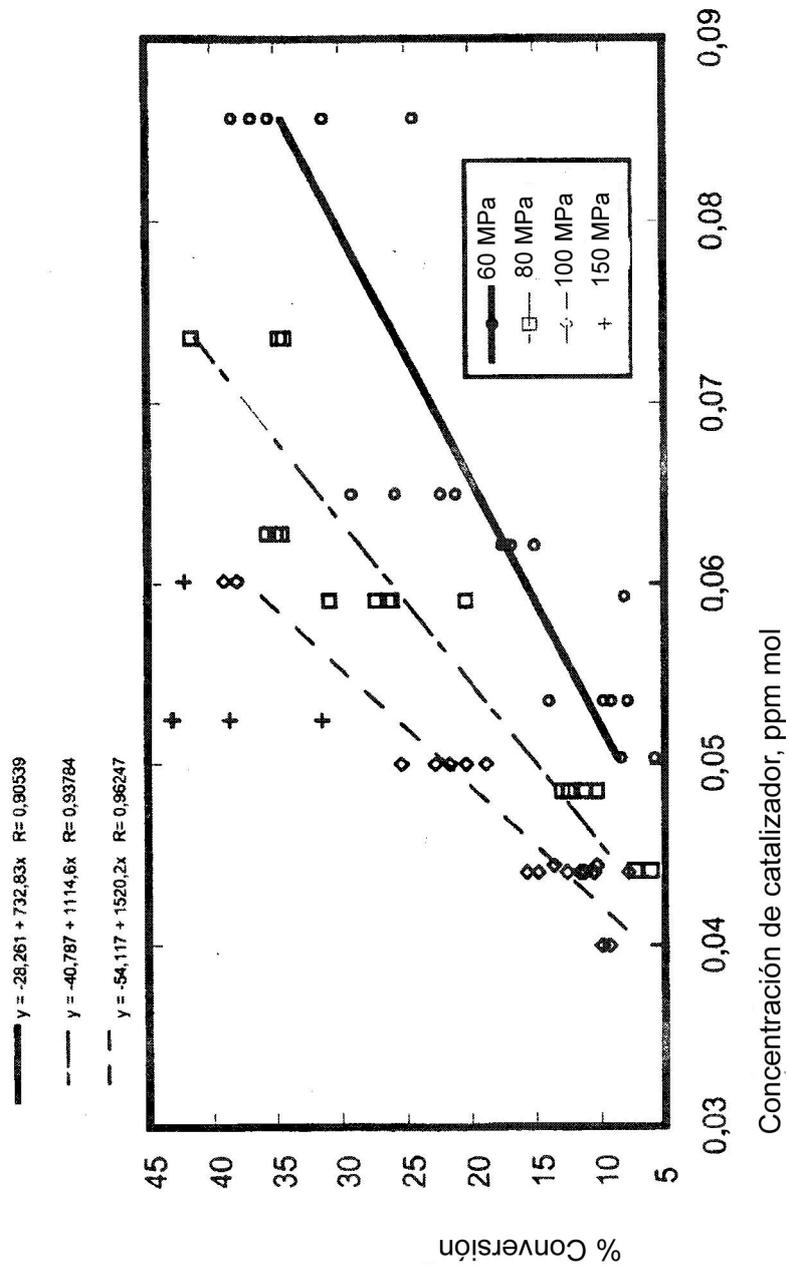


Figura 1

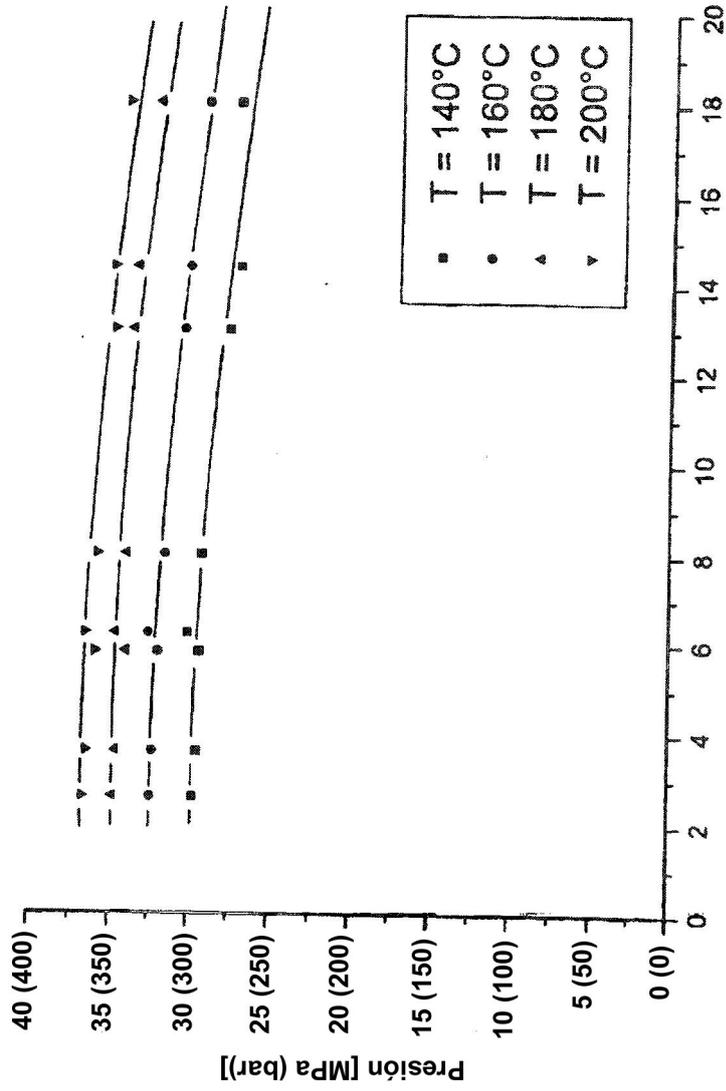


Fig. 2 Isothermas de punto de turbidez, Polímero Achieve 1635

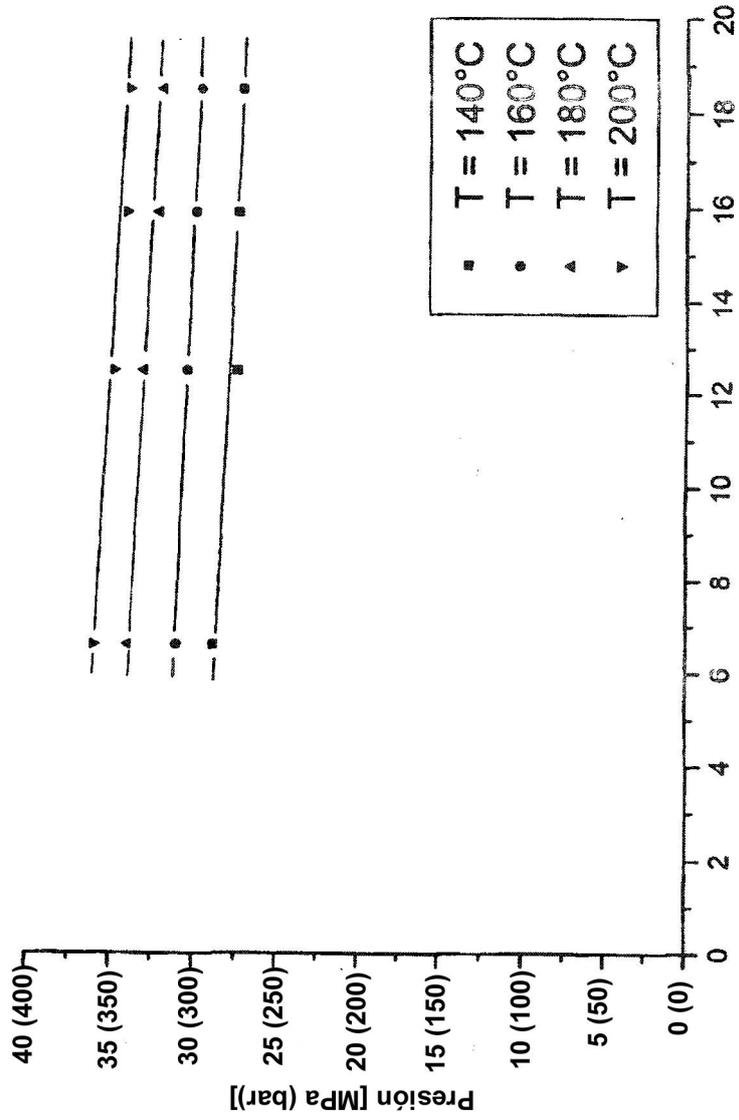


Fig. 3 Isothermas de punto de turbidez, Polímero PP 45379

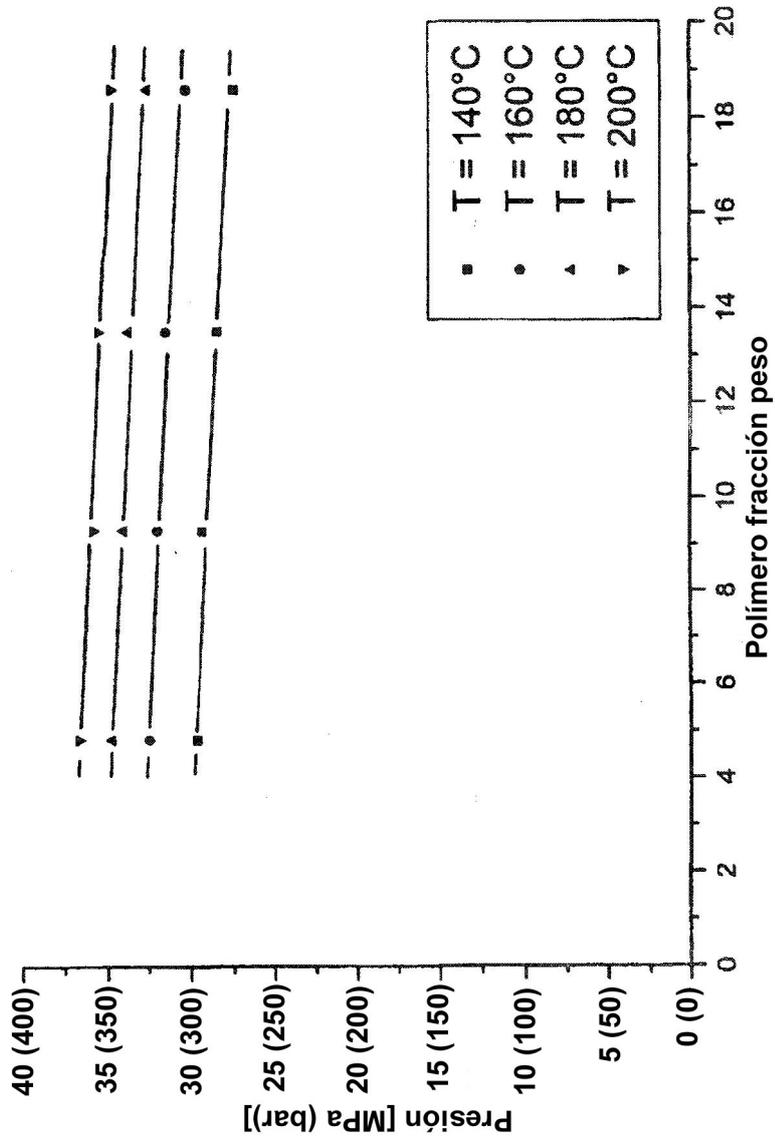


Fig. 4 Isothermas punto de turbidez, Polímero PP 4062

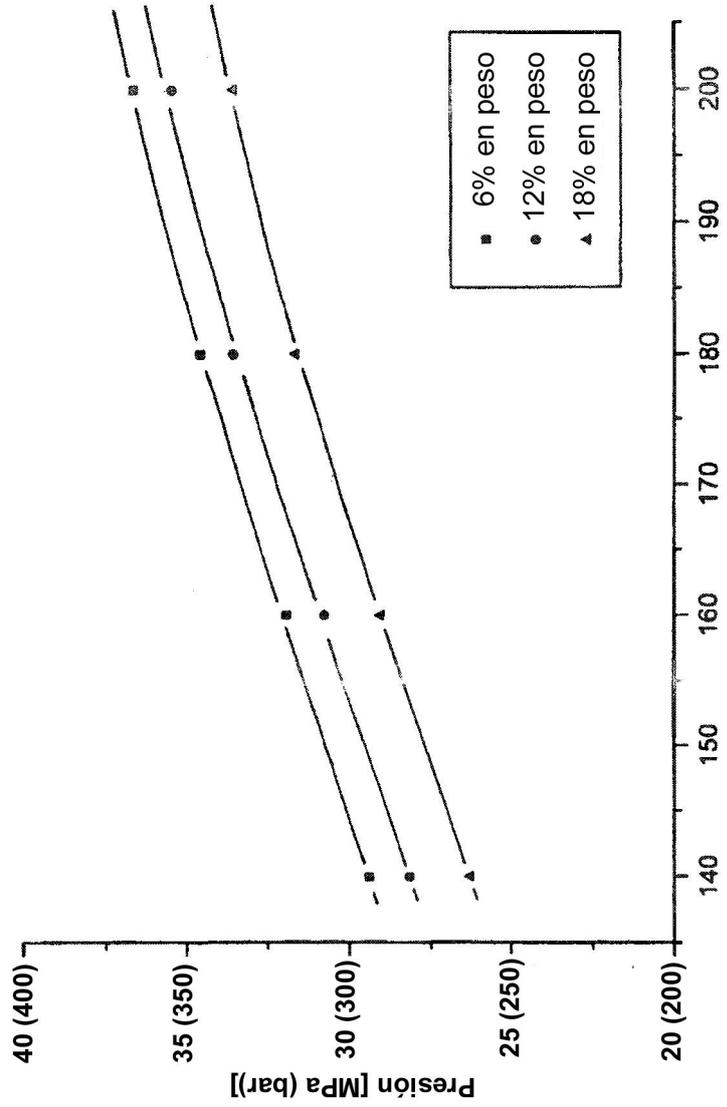


Fig. 5 Isopletas de punto de turbidez, Polímero Achieve 1635

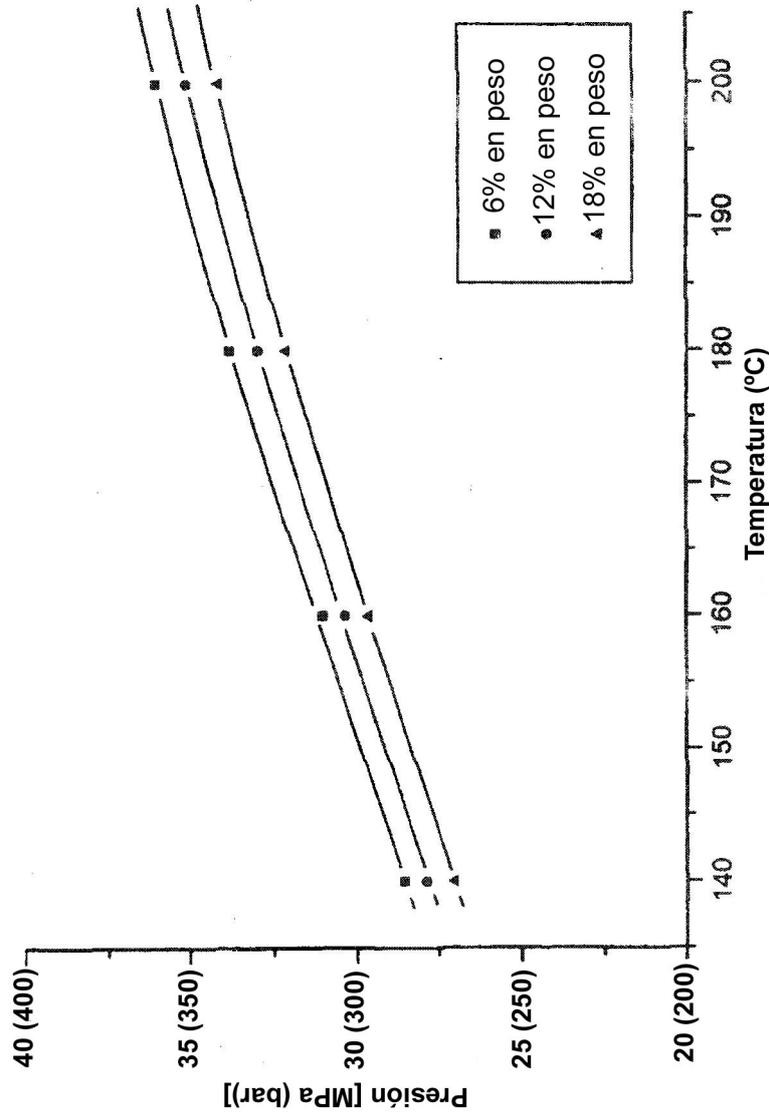


Fig. 6 Isopletas de punto de turbidez, Polimero PP 45379

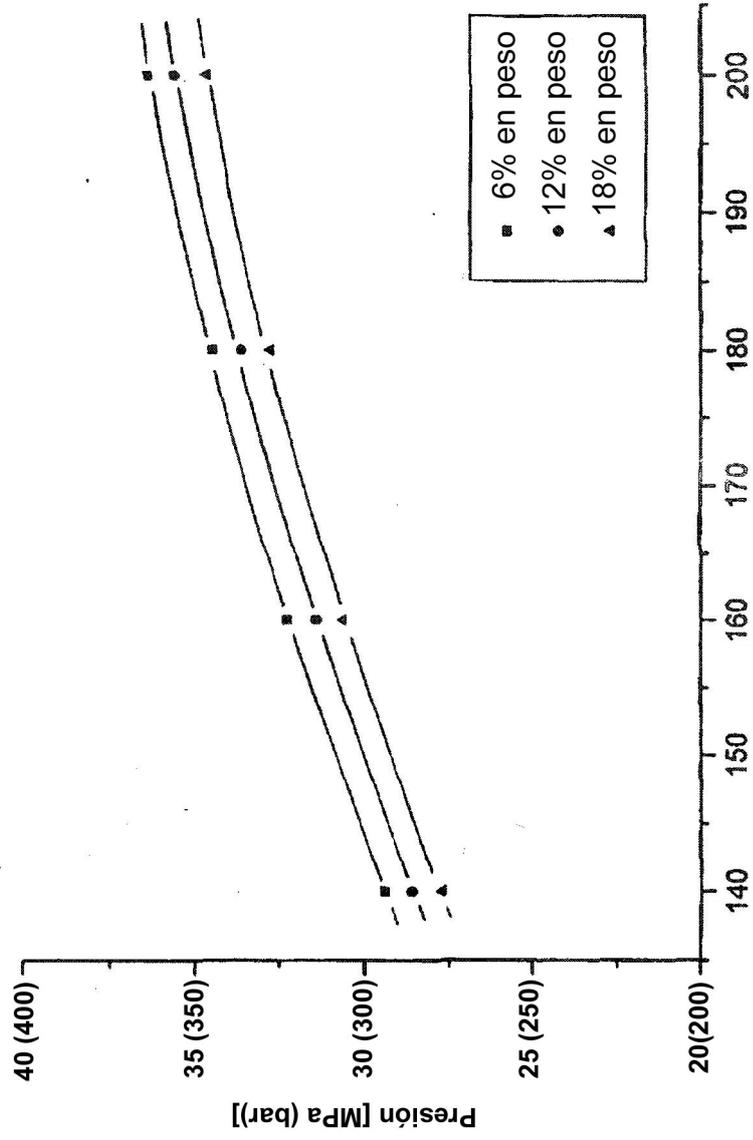


Fig. 7 Isopletras de punto de turbidez, Polímero PP 4062