

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 507**

51 Int. Cl.:

**B29B 9/06** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2006 PCT/JP2006/307116**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2006 WO06117963**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2006 E 06731064 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 1876000**

54 Título: **Método de granulación de resinas de poliolefina flexibles y gránulos**

30 Prioridad:

**26.04.2005 JP 2005127479**  
**08.12.2005 JP 2005354898**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.07.2017**

73 Titular/es:

**IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (100.0%)**  
**1-1 MARUNOUCHI 3-CHOME**  
**CHIYODA-KU, TOKYO 100-8321, JP**

72 Inventor/es:

**SATO, YOSHINORI y**  
**YUZAKI, SHOICHI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 622 507 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

Método de granulación de resinas de poliolefina flexibles y gránulos

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un método para granular una resina de poliolefina flexible. En particular, la invención se refiere a un método para granular una resina de poliolefina flexible con el que se puede reducir la pegajosidad de la resina de poliolefina flexible y evitar que se formen bloques de los gránulos. Asimismo, la invención se refiere a un método para granular una resina de poliolefina flexible con el que se puede evitar la refusión de los gránulos tras la granulación.

**Antecedentes**

15 El uso de resinas de poliolefina flexibles está muy extendido como materia prima para películas y similares como sustituto de las resinas de cloruro de vinilo flexibles, que tienen una gran carga ambiental. En la patente japonesa JPA-5-507116 se divulga una técnica anterior conocida.

20 Dado que la resina de poliolefina flexible contiene una gran cantidad de componentes de bajo peso molecular por naturaleza, la superficie de los gránulos fabricados de la resina puede presentar pegajosidad. Por lo tanto, cuando se granula una resina de poliolefina flexible polimerizada en gránulos con un tamaño fácilmente manejable, surge el problema de que los gránulos tienden a adherirse entre sí y forman conglomerados (bloques). Además, tras la granulación, se produce fácilmente la refusión de los gránulos.

25 Como método de granulación de una resina de poliolefina flexible, se ha divulgado por ejemplo, un método de extrusión de una resina desde un troquel de extrusión que tiene una pluralidad de salidas dirigidas hacia abajo hacia un depósito de agua de enfriamiento, el cortado de la resina extruida en microgránulos por medio de una cortadora rotatoria situada debajo de las salidas y el pulverizado con agua de enfriamiento que contiene un agente de liberación desde abajo (véase el Documento de Patente 1, por ejemplo).

30 Sin embargo, este método requiere el uso de una composición de resina concreta y la aplicación de un agente de liberación sobre la superficie de los gránulos. Por otra parte, dado que los microgránulos flotan sobre la superficie del agua en el proceso de enfriamiento tras la granulación, se obstaculiza la eficacia del enfriamiento.

35 Los autores de la presente invención descubrieron que se puede reducir el tacto pegajoso de los gránulos de una resina de poliolefina flexible fundiendo la resina y granulando la resina después de agitar y amasar la resina fundida al tiempo que se enfría la resina fundida a una temperatura por debajo del punto de fusión. Los autores de la invención registraron entonces una solicitud de patente dirigida a este hallazgo (Documento de Patente 2).

40 El documento de patente 3 describe un método de preparación de microgránulos de resina en el que se extruye una resina termoplástica desde una extrusora a una caja cortadora, se hace circular desde un refrigerador a la caja de cortado el agua para enfriar que contiene un tensioactivo, en virtud de lo cual se enfría el extrudato de la extrusora y se solidifica en la caja de cortado y se corta en microgránulos, se descargan los microgránulos junto con el agua en circulación desde la caja cortadora 3 y se separan los microgránulos del agua en circulación y se recupera con un filtro de los microgránulos.

Documento de Patente 1: JP-A-H7-88839

Documento de Patente 2: JP-A-2005-179556

Documento de Patente 3: JP-A-S58-38117

50 Sin embargo, en el método del Documento de Patente 2, se enfría las resinas polimerizadas y, a continuación, se vuelve a calentar las resinas para fundirlas, con el resultado de una baja productividad. Por lo tanto, es deseable mejorar dicho método. Asimismo, el método del Documento de Patente 2 requiere unas instalaciones caras, tales como una amasadora para agitar y amasar la resina fundida al mismo tiempo que se enfría la resina fundida después de fundir resina. Por otra parte, dado que los microgránulos flotan en el depósito de agua de enfriamiento en algunos de los métodos de granulación, se obstaculiza la eficacia del enfriamiento del método del Documento de Patente 2. Por consiguiente, es necesaria una mayor mejora para una mayor productividad de gránulos.

60 A la vista de los problemas mencionados, un objetivo de la invención es proporcionar un método para granular eficientemente una resina de poliolefina flexible.

Un objetivo de la invención es proporcionar un método de granulación eficiente sin que se refundan los gránulos después de la granulación.

**Sumario de la invención**

Como resultado de un exhaustivo estudio para resolver estas cuestiones, los autores de la invención han descubierto que se puede reducir la pegajosidad de los gránulos de resina de poliolefina flexible enfriando una resina de poliolefina fundida tras la polimerización y volatilización a cierta temperatura y granulando a continuación la resina en a través de un método de granulación bajo el agua. Los autores de la invención han descubierto que se puede mejorar la eficiencia del enfriado ya que se puede enfriar también la resina cuando se transporta hacia un proceso posterior a la granulación (proceso de deshidratación).

Por otra parte, los autores de la invención han descubierto que es posible evitar la refusión de los gránulos sometiendo la resina de poliolefina flexible obtenida a través de un proceso de granulación a un tratamiento de residencia a un intervalo de temperatura específico durante un período de tiempo específico. Estos hallazgos han llevado a completar la presente invención.

De acuerdo con la invención, se proporciona el método de acuerdo con la invención 1. Las reivindicaciones dependientes definen otros modos de realización.

Dado que en el método para granular una resina de poliolefina flexible de la invención se utiliza el calor de un proceso de volatilización e implica un método de granulación bajo el agua, con una excelente eficiencia de enfriamiento, el método tiene una alta productividad. El método de la invención tiene una alta eficiencia de enfriamiento en la granulación, lo que supone una reducción del tamaño de las instalaciones.

Además, el método de la invención mejora el valor de utilidad del producto gracias a la ausencia de refusión de los gránulos tras la granulación.

**Breve descripción de los dibujos**

La Fig. 1 Es un diagrama de flujo para ilustrar el método de granulación de la invención.

La Fig.2 es un dibujo esquemático para ilustrar un método de granulación bajo el agua.

**Mejor modo de realización de la invención**

A continuación, se describirá el método de granulación de la invención.

La Fig. 1 es un diagrama de flujo para ilustrar el método de granulación de la invención.

Se somete a una polimerización conocida, como por ejemplo polimerización en solución y polimerización en fase de vapor, un monómero de olefina, que es una materia prima, para obtener una resina de poliolefina flexible. Se calienta y se volatiliza la resina de poliolefina flexible obtenida para eliminar de la misma el disolvente, los componentes de monómeros sin reaccionar y similares. Dado que la temperatura del proceso de volatilización es normalmente de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 250 °C, la resina se encuentra en estado fundido. En la invención, se transporta directamente la resina fundida a un proceso de enfriamiento. Éste elimina la necesidad de procesos de recalentamiento de la resina, gracias a lo cual se puede mejorar la productividad.

El proceso de volatilización se puede llevar a cabo con los aparatos habituales, tales como un recipiente de fundición. Se puede transportar la resina fundida a través de conductos de tubería con medios de transporte como bombas de engranaje.

En la invención, se enfría la resina de poliolefina flexible fundida a una temperatura dentro del intervalo del punto de fusión de la resina  $(T_m-D) \pm 50$  °C, preferiblemente  $(T_m-D) \pm 20$  °C, seguido de la granulación. Esto reduce el tacto pegajoso de la resina en la granulación. Por consiguiente, se puede evitar que se adhieran los microgránulos entre sí y que formen conglomerados en el momento de la granulación.

En la presente memoria descriptiva, el punto de fusión de la resina ( $T_m-D$ ) se define como el pico más alto entre los picos observados en lo que se refiere a las temperaturas máximas de una curva endotérmica de fusión obtenida al calentar una muestra de 10 mg a una velocidad de 10 °C/min después de retenerla a 10 °C durante 5 minutos en una atmósfera de nitrógeno medida utilizando un calorímetro diferencial de barrido (CDB).

Como aparatos para enfriar la resina, se puede utilizar un refrigerador de polímero, una amasadora equipada con manguito, una mezcladora de polímero equipada con un manguito y similares. Preferentemente, se utiliza el refrigerador de polímero ya que la caja tiene un coste relativamente bajo y se puede reducir el coste del equipo.

Después del enfriamiento de la resina se lleva a cabo la granulación bajo el agua. A continuación, se describirá el método de granulación bajo el agua haciendo referencia al dibujo.

La Fig. 2 es un dibujo esquemático para ilustrar un método de granulación bajo el agua.

En el método de granulación bajo el agua, la resina enfriada con un refrigerador 11 pasa a través de un troquel 12 con al menos un orificio que tiene una forma específica provisto en un extremo del refrigerador 11, y se corta entonces en una forma de microgránulo con una cámara de cortado 13.

5 La cámara de cortado 13 corta la resina con una cuchilla que gira a alta velocidad. El agua de enfriamiento de la cámara 13 circula en la cámara 13, un deshidratador 14 y un taque de agua de enfriamiento 15. Se transportan los microgránulos cortados al deshidratador 14 desde la cámara 13 con el agua en circulación. Posteriormente, se separan la resina en microgránulos y el agua de enfriamiento con un deshidratador 14, y después se recuperan los microgránulos.

10 A diferencia de el depósito de agua de enfriamiento, el método de granulación bajo el agua puede enfriar eficientemente los microgránulos de resina cortados con una corriente de agua sin que los microgránulos floten sobre la superficie del agua, gracias a lo cual se puede reducir el tamaño de las instalaciones de enfriamiento.

15 En la invención, la temperatura del agua de enfriamiento en el método de granulación bajo el agua se establece en 30 °C o menos. La temperatura del agua de enfriamiento es preferentemente 20 °C o menos, más preferentemente 15 °C o menos. Cuando la temperatura del agua de enfriamiento es más de 30 °C, los microgránulos se pueden adherir entre sí y formar conglomerados como consecuencia del enfriamiento insuficiente de la resina en el momento de la granulación.

20 La temperatura del agua de enfriamiento se puede ajustar con un refrigerador por medios de calor o un calentador por medios de calor (no se muestra).

25 En la invención, se añade un agente anti-fusión al agua de enfriamiento. Como agente anti-fusión, se puede utilizar silicona y similares.

30 La cantidad de agente anti-fusión que se añade puede ajustarse de forma apropiada dependiendo del tipo de agente anti-fusión utilizado. Por ejemplo, en el caso en el que se utilice silicona como agente anti-fusión, la cantidad de agente anti-fusión añadida al agua de enfriamiento es de 100 ppm en peso a 5000 ppm en peso, preferentemente, 500 ppm en peso a 1000 ppm en peso.

La velocidad de rotación de la cuchilla de la cámara de cortado es generalmente de 1 a 20 m/s, preferentemente de 1 a 10 m/s.

35 Aunque el método de granulación de la invención se puede aplicar a una resina de poliolefina flexible corriente sin ninguna limitación concreta, es particularmente preferente un polímero obtenido por polimerización de un  $\alpha$ -olefina con 3 a 20 átomos de carbono utilizando un catalizador de metaloceno. La razón de ello es que un polímero obtenido por polimerización utilizando un catalizador de metaloceno tiene un peso molecular uniforme y distribución de la composición de manera que contiene solo una cantidad muy reducida de componentes que inducen núcleos de cristal y tiene fluidez incluso cuando se enfría el polímero con un refrigerador.

40 Entre los ejemplos de  $\alpha$ -olefina con 3 a 20 átomos de carbono se incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno, y similares. La resina de poliolefina flexible puede ser tanto un homopolímero de dichas  $\alpha$ -olefinas como un copolímero de estas  $\alpha$ -olefinas. El copolímero puede contener etileno además de las  $\alpha$ -olefinas mencionadas. Los polímeros preferentes son polímeros a base de propileno y polímeros a base de 1-buteno.

45 La resina de poliolefina flexible de tipo metaloceno se puede producir por polimerización de las  $\alpha$ -olefinas mencionadas en presencia de un catalizador de metaloceno que consiste en un compuesto de metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica que contiene anillos ciclopentadienilo y metilaluminoxano, o un compuesto que forma un complejo iónico a través de la reacción con el compuesto de metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica y un compuesto de organoaluminio.

50 Entre los ejemplos de componente catalizador principal del compuesto de metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica que contiene anillos ciclopentadienilo, se pueden mencionar un compuesto de circonio, titanio o hafnio que contiene un compuesto de coordinación multidentado como ligando, en el que al menos dos grupos seleccionados del grupo que consiste en grupos cicloaladienilo o derivados sustituidos de los mismos, concretamente un grupo indenilo, grupos indenilo sustituidos y sus hidruros parciales, están unidos entre sí a través de un grupo alquileo inferior o un grupo silileno.

55 Concretamente, dichos compuestos de metal de transición incluyen compuestos quirales estereorrígidos de circonio y hafnio como dicloruro de etilen-bis-(indenil) circonio notificado por H. H. Brintzinger et al en J. Organometal. Chem., 288, 63 (1985), dicloruro de etilen-bis-(indenil) hafnio descrito en J. Am. Chem. Soc., 109, 6544 (1987), dicloruro de dimetilsilil bis(2,4-dimetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de dimetilsilil bis(2,4,5-trimetilciclopentadienil) circonio o dicloruro de hafnio de estos complejos notificados por H. Yamazaki et al, en Chemistry Letters, 1853 (1989).

Se pueden mencionar como ejemplos específicos los siguientes compuestos: dicloruro de etilen bis(indenil)circonio, dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, dicloruro de etilen bis(4-metil-1-indenil)circonio, dicloruro de etilen bis(5-metil-1-indenil)circonio, dicloruro de etilen bis(6-metil-1-indenil)circonio, dicloruro de etilen bis(7-metil-1-indenil)circonio, dicloruro de etilen bis(2,3-dimetil-1-indenil)circonio, dicloruro de etilen bis(4,7-dimetil-1-indenil)circonio, dicloruro de etilen bis(indenil)hafnio, dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)hafnio, dicloruro de etilen bis(4-metil-1-indenil) hafnio, dicloruro de etilen bis(5-metil-1-indenil) hafnio, dicloruro de etilen bis(6-metil-1-indenil) hafnio, dicloruro de etilen bis(7-metil-1-indenil)hafnio, dicloruro de etilen bis(2,3-dimetil-1-indenil)hafnio, dicloruro de etilen bis(4,7-dimetil-1-indenil) hafnio, dicloruro de dimetilsililen bis(indenil) circonio, dicloruro de dimetil sililen bis(indenil) hafnio, dicloruro de dimetil sililen bis(4-metilindenil) circonio, dicloruro de dimetil sililen bis(indenil) hafnio, dicloruro de dimetil sililen bis(2,4,5-trimetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(2,4,5-trimetilciclopentadienil) hafnio, dicloruro de dimetil sililen bis(2,4-dimetil ciclopentadienil) circonio, dicloruro de dimetil sililen bis(2,4-dimetil ciclopentadienil) hafnio, dicloruro de dimetil sililen bis(3-metilciclopentadienil) circonio, dicloruro de dimetil sililen bis(3-metil ciclopentadienil) hafnio, dicloruro de dimetil sililen bis(2-metil-4-fenilindenil) circonio y dicloruro de dimetil sililen bis(benzoindenil) circonio.

Se pueden mencionar además dicloruro de (dimetil sililen)(dimetil silileno)-bis(indenil) circonio, dicloruro de (etilen)(etilen) bis(indenil) circonio, dicloruro de (etilen)(etilen) bis(3-metilindenil) circonio y dicloruro de (etilen) (etilen) bis(4,7-dimetilindenil) circonio y similares, así como compuestos en los que se sustituye el circonio de estos compuestos por hafnio o titanio.

Se pueden utilizar los siguientes compuestos de manera adecuada como co-catalizador, que es un compuesto que forma un complejo iónico por reacción con un compuesto de metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica: compuestos que contienen anión tetra(pentafluorofenil) borato, tales como tetraquis(pentafluorofenil) borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio y tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio y compuestos que contienen anión tetra(pentafluorofenil) aluminato, como tetraquis(pentafluorofenil) aluminato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil) aluminato de N,N-dimetilanilinio y tetraquis(pentafluorofenil) aluminato de litio.

Como compuesto de órgano-aluminio se pueden mencionar compuestos que tienen al menos una unión Al-C en la molécula. Entre los ejemplos específicos de dichos compuestos de órgano-aluminio, se pueden mencionar trialquilaluminios, tales como trietilaluminio, triisobutilaluminio, y trihexilaluminio, haluros de dialquilaluminio, tales como haluro de dietilaluminio y haluro de diisobutilaluminio y una mezcla de trialquilaluminio y haluro de dialquilaluminio y alquilaluminóxanos, tales como tetraetildialuminóxano y tetrabutildialuminóxano. Entre estos compuestos de órgano-aluminio, son de preferencia trialquilaluminio, una mezcla de trialquilaluminio y haluro de dialquilaluminio y alquilaluminóxano, siendo los compuestos de órganoaluminio particularmente preferentes trietilaluminio, triisobutilaluminio, una mezcla de trietilaluminio y cloruro de dietilaluminio y tetraetildialuminóxano. Como órgano-aluminio, se usan preferentemente trietilaluminio, triisobutilaluminio y similares. Estos catalizadores y/o catalizadores de metaloceno se pueden utilizar soportados en un portador. Como portador, se pueden mencionar compuestos orgánicos como poliestireno y óxidos inorgánicos como sílice y alúmina.

Como método de polimerización, se puede mencionar cualquier método de polimerización en masa, método de polimerización en solución, método de polimerización en fase vapor, método de polimerización en suspensión y similares, y se puede emplear tanto un sistema discontinuo como un sistema continuo.

Se puede llevar a cabo la polimerización preliminar utilizando una reducida cantidad de  $\alpha$ -olefinas como etileno, propileno, 1-buteno, y 4-metil-1-penteno. Normalmente, se lleva a cabo la reacción a una temperatura comprendida entre -50 y 250 °C, y preferentemente de 0 a 150 °C, normalmente durante 1 a 10 horas, bajo presión, normalmente desde la presión atmosférica a 300 kg/cm<sup>2</sup>-G.

El método de granulación de la invención se puede aplicar en particular y preferentemente para una resina de poliolefina flexible que tiene las siguientes propiedades:

- (1) el punto de fusión de la resina de poliolefina flexible (T<sub>m</sub>-D) es de 20 a 120 °C
- (2) el tiempo de cristalización de la resina de poliolefina flexible es 3 minutos o más, y
- (3) Isotacticidad del PP [mm] es de 50 a 90 % en moles.

Cuando el punto de fusión (T<sub>m</sub>-D) es menos de 20 °C, posiblemente se maneje con dificultad la resina de poliolefina flexible a temperatura ambiente; por otra parte, cuando el punto de fusión (T<sub>m</sub>-D) está por encima de 120 °C, puede darse el caso de que el efecto ventajoso de la invención no se produzca de forma eficiente. El punto de fusión (T<sub>m</sub>-D) es preferentemente de 50 a 100 °C, y más preferentemente de 60 a 90°C.

El tiempo de cristalización es preferentemente tres minutos o más. Si el tiempo de cristalización es inferior a tres minutos, el efecto de promoción de la cristalización es reducido.

Dado el notable efecto de promoción de la cristalización, el tiempo de cristalización es preferentemente cinco minutos o más, y más preferentemente diez minutos o más.

El tiempo de cristalización se mide con un calorímetro diferencial de barrido del siguiente modo: Se mantiene una muestra en estado fundido a 190 °C durante tres minutos en una atmósfera de nitrógeno, se enfría rápidamente a 25 °C a una velocidad de aproximadamente 300 °C/min introduciendo nitrógeno líquido y se mantiene a esta temperatura. Se entiende por tiempo de cristalización el período de tiempo transcurrido desde que se enfría la muestra a 25 ° hasta que se observa el pico exotérmico de cristalización.

Aunque se enfríe a una temperatura por debajo de la del punto de fusión, se lleva la resina de poliolefina flexible solo a un estado sobreenfriado, pero no pierde fluidez (incluso si se enfría por debajo de la temperatura de cristalización, la resina no se cristaliza fácilmente). Por esta razón, la resina mantiene su fluidez en el dispositivo de enfriamiento a una temperatura por debajo del punto de fusión y se cristaliza por primera vez cuando se extruye desde el dispositivo de enfriamiento, gracias a lo cual se corta fácilmente.

El punto de fusión ( $T_m$ -D) y el tiempo de cristalización de la resina de poliolefina flexible se pueden controlar ajustando la isotacticidad, mencionada más adelante.

La resina de poliolefina flexible es preferentemente polipropileno con una isotacticidad de PP [mm] de 50 a 90 % mol.

Si es inferior a 50 % mol, la resina puede presentar pegajosidad; si es superior a 90 % mol, es posible que disminuya la procesabilidad. La isotacticidad del PP [mm] es preferentemente de 50 a 80 % mol, y más preferentemente de 60 a 80 % mol.

Se entiende por isotacticidad del PP [mm] en la invención el valor que se determina según el método propuesto por A. Zambelli et al. en *Macromolecules*, 6925 (1973).

Asimismo, la resina de poliolefina flexible es preferentemente un polímero de 1-buteno que tiene una isotacticidad de PB ((mmmm)/(mmrr + rmmr)) de 20 o menos. Si la isotacticidad del PB excede 20, se reduce la flexibilidad y se perjudica la procesabilidad.

Al igual que el polipropileno antes mencionado el polímero de 1-buteno tiene preferentemente las siguientes propiedades (1) y (2):

- (1) el punto de fusión del polímero de 1-buteno ( $T_m$ -D) es de 20 a 120 °C, y
- (2) el tiempo de cristalización del polímero de 1-buteno es 3 minutos o más.

El polímero de 1-buteno tiene además preferentemente la siguiente propiedad (4):

- (4) la isotacticidad del PB ((mmmm)/(mmrr+rmmr)) es 20 o menos.

En la invención, se calcula la isotacticidad de PB ((mmmm)/(mmrr + rmmr)) a partir de la fracción mesopentada (mmmm) y el contenido de inserción anormal (fracción de inserción 1,4). La fracción mesopentada (mmmm) y el contenido de inserción anormal (fracción inserción 1,4) se miden de acuerdo con los métodos notificados por Asakura et al. (*Polymer Journal*, 16, 717 (1984)), J. Randall et al. (*Macromol. Chem. Phys.*, C29, 201 (1989)), y V. Busico et al. (*Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1257(1997)). Concretamente, el método incluye medir las señales del grupo metileno y el grupo metilina utilizando un espectro de RMN- $C^{13}$ , determinar la fracción mesopentada y el contenido de inserción anormal en una molécula de poli(1-buteno) y calcular la isotacticidad del PB de ((mmmm)/(mmrr+rmmr)).

Se puede controlar la isotacticidad del PP [mm] y la isotacticidad del PB ((mmmm)/(mmrr + rmmr)) ajustando el tipo de catalizador, la temperatura de polimerización y la concentración de monómero.

Los gránulos de la resina de poliolefina flexible permanecen en reposo preferentemente a una temperatura específica durante un tiempo específico tras la granulación. Este tratamiento de residencia puede evitar la refusión de los gránulos que se produce después de la granulación.

Como instalación para retener los gránulos, se puede utilizar un recipiente corriente, una tubería y similares. Cuando se utiliza un recipiente, el recipiente tiene deseablemente un área superficial grande para evitar la refusión de los gránulos que flotan en la superficie del recipiente. Para potenciar el efecto de enfriamiento, es deseable la agitación del recipiente. Para evitar la refusión de los gránulos es eficaz que varios recipientes escalonados estén conectados en serie para impedir el paso corto. Cuando se utiliza una tubería, la tubería tiene deseablemente la suficiente longitud como para proporcionar determinado tiempo de residencia. En el caso en el que la tubería tenga una longitud demasiado larga como para caber en el trayecto de la disposición de la instalación, es posible enrollar la tubería en una bobina o en un paquete. El recipiente y la tubería están provistos preferentemente de un sistema de ajuste de la temperatura de manera que se establece la temperatura óptima para promover la cristalización en los dos. Desde el punto de vista del coste y similares, como instalación para retener los gránulos, es preferente un recipiente de agua.

Como medio para retener los gránulos, se puede utilizar también un gas, como por ejemplo aire y nitrógeno, además del agua, que es fácil para su uso industrial. Cuando se utiliza agua como medio para retener los gránulos, se le puede añadir un agente antifusión.

5 El tiempo de residencia es 5 minutos o más y es suficiente 24 horas o menos para promover la suficiente cristalización. Cuando el tiempo de residencia es menos de 5 minutos, la cristalización puede ser insuficiente. La resina se cristaliza suficientemente en 24 horas y, por tanto, un tiempo de residencia que exceda 24 horas supone un desperdicio de las instalaciones y un aumento de los costes.

10 La temperatura del tratamiento de residencia, que es la temperatura del agua cuando se utiliza un recipiente de agua para la instalación es de 50 °C o menos, y preferentemente es 0 °C o más para promover la cristalización. Cuando la temperatura del tratamiento de residencia es menos de 0 °C, el agua se convierte en hielo de forma no deseable. Cuando la temperatura del tratamiento de residencia es más de 50 °C, la velocidad de cristalización es lenta de forma no deseable.

15 **Ejemplos**

A continuación, se describe la invención de forma específica mediante ejemplos. No obstante, la invención no queda limitada con dichos ejemplos.

20 Se midieron las propiedades de las resinas polimerizadas en los ejemplos de preparación de acuerdo con los siguientes métodos.

(1) Peso molecular (Pm) y distribución del peso molecular (Pm/Mn)

25 Se calcularon el peso molecular medio ponderado (Pm) y el peso molecular promedio en número (Mn) utilizando el instrumento y las condiciones que se indican a continuación, a partir de los cuales se calculó Pm/Mn.

• Aparato de medida CEM

30 Columna: TOSO GMHHR-H(S)HT  
 Detector: Detector IR para cromatograma de líquidos  
 WATERS 150C

• Condiciones de medida

35 Disolvente: 1,2,4-triclorobenceno  
 Temperatura de medida: 145 °C  
 Velocidad de flujo: 1,0 ml/min.  
 40 Concentración de la muestra: 2,2 mg/ml  
 Cantidad de inyección: 160 µl  
 Curva de calibración: Calibración Universal  
 Programa de análisis: HT-GPC (Ver. 1.0)

45 (2) Isotacticidad de PP [mm] e isotacticidad de PB ((mmmm)/(mmrr + rmmr))

Se midieron según el mismo método que se ha descrito. Se midió el espectro de RMN-C<sup>13</sup> utilizando el instrumento y las condiciones que se indican a continuación.

50 Instrumento: Analizador RMN-C<sup>13</sup> JNM-EX400 fabricado por JEOL Ltd.  
 Método: método de desacoplamiento completo de protones  
 Concentración: 230 mg/ml  
 Disolvente: 90:10 (relación de volumen) disolvente mixto de 1,2,4-triclorobenceno and bencene-d<sub>6</sub>  
 Temperatura: 130 °C  
 55 Ancho de pulso: 45°  
 Tiempo de repetición de pulso: 4 segundos  
 Integración: 10.000 veces

(3) Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), punto de fusión (T<sub>m</sub>-D), y tiempo de cristalización

60 Se midieron a través del método descrito utilizando un calorímetro diferencial de barrido (CDB: "DSC-7" fabricado por PerkinElmer, Inc.).

## Ejemplo de preparación

Síntesis de catalizador de metalloceno [dicloruro de (1,2'-dimetilsililen)(2,1'-dimetilsililen)-bis(3-trimetilsililmetilindenil)circonio

5 Utilizando un matraz Schlenk, se disolvieron 3,0 g (6,97 mmoles) de sal de litio de (1,2'-dimetilsililene)-bis(indeno) en 50 ml de THF y se enfrió la solución a -78 °C. Después de añadir lentamente gota a gota 2,1 ml (14,2 mmoles) de yodometil trimetilsilano, se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 12 horas. Se evaporó el disolvente, se añadieron 50 ml de éter y se lavó la mezcla con solución de cloruro de amonio saturada. Después de la separación de fases, se secó la capa orgánica y se eliminó el disolvente para obtener 3,04 g (5,88 mmoles) de (1,2'-dimetilsililen)(2,1'-dimetilsililen)-bis(3-trimetilsililmetilindenil). El rendimiento fue 84%.

15 A continuación, se cargó un matraz Schlenk con los 3,04 g (5,88 mmoles) de (1,2'-dimetilsililen)(2,1'-dimetilsililen)-bis(3-trimetilsililmetilindenil) resultantes y 50 ml de éter en una corriente de gas nitrógeno. Tras el enfriamiento a -78 °C, se añadieron 7,6 ml (11,7 mmoles) de solución 1,54 M de n-butil litio en hexano y se agitó la mezcla durante 12 horas a temperatura ambiente. Se evaporó el disolvente y se lavó el sólido resultante con 40 ml de hexano para obtener 3,06 g (5,07 mmoles) de sal de litio como compuesto de adición de éter. El rendimiento fue 73 %.

20 El resultado de la medida de RMN-H<sup>1</sup> (90 MHz, THF-d<sub>8</sub>) fue el siguiente: δ 0,04 (s, 18H, trimetilsililo), 0,48 (s, 12H, dimetilsilileno), 1,10 (t, 6H, metilo), 2,59 (s, 4H, metileno), 3,38 (c, 4H, metileno), 6,2-7,7 (m, 9 10 8H, Ar-H).

25 Se disolvió la sal de litio obtenida en 50 ml de tolueno en una corriente de nitrógeno. Después del enfriamiento de la solución a -78 °C, se añadió gota a gota una suspensión de 1,2 g (5,1 mmoles) de tetracloruro de circonio en tolueno (20 ml) que se había enfriado previamente a -78 °C. Después de la adición, se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante seis horas. Se evaporó el disolvente desde la mezcla de reacción. Se recristalizó el residuo resultante utilizando diclorometano para obtener 0,9 g (1,33 mmoles) de dicloruro de (1,2'-dimetilsililen) (2,1'-dimetilsililen)-bis(3-trimetilsililmetilindenil)circonio. El rendimiento fue 26%.

30 El resultado de la medida de RMN-H<sup>1</sup> (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>) fue el siguiente: δ 0,0 (s, 18H, trimetilsililo), 1,02, 1.,2 (s, 12H, dimetilsilileno), 2,51 (dd, 4H, metileno), 7,1-7,6 (m, 8H, Ar-H).

## Ejemplo 1 (Referencia)

## (1) Polimerización de propileno

35 Se cargó de forma continua un reactor de acero inoxidable con un volumen interno de 0,20 m<sup>3</sup>, equipado con un agitador, con n-heptano, a una velocidad de 30 l/h, triisobutilaluminio (fabricado por Nippon Aluminio Alquils, Ltd.) a 15 mmoles/h, metilaluminóxano (fabricado por Albemarle Corp.) a 15 mmoles/h, y dicloruro de (1,2'-dimetilsililen)(2,1'-dimetilsililen)-bis(3-trimetilsililmetilindenil)circonio obtenido en el Ejemplo de Preparación a 15 μmoles/h. Se obtuvo polipropileno por polimerización al tiempo que se suministraba de forma continua propileno e hidrógeno en condiciones de polimerización de temperatura a 60 °C, una concentración de hidrógeno en fase gaseosa de 50 % moles, y una presión total en el reactor de 0,7 MPaG.

## (2) Granulación de polipropileno

45 Después de añadir Irganox 1010 a la solución de polímero resultante, a una concentración de 500 ppm en peso, se eliminó el disolvente utilizando un volatilizador de acero inoxidable con un volumen interno de 3 m<sup>3</sup> a una temperatura interna de 150 °C.

50 A continuación, se transportó la resina fundida utilizando una bomba transportadora hasta una mezcladora de polímero equipada con un manguito (L84-VPR-3.7 fabricado por SATAKE CO., LTD.). Se enfrió la resina a 65 °C en la mezcladora de polímero, seguido de granulación bajo el agua con una granuladora. En este caso se utilizó PASC-21HS fabricada por TANABE PLASTICS MACHINERY CO., LTD. como granuladora; la temperatura del agua de enfriamiento fue 10 °C, y la velocidad circunferencial de la cortadora fue 3,8 m/s. Se añadió sílicona (X-22-904 fabricada por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) al agua de enfriamiento a una concentración de 600 ppm en peso.

Como resultado de la granulación bajo el agua, los gránulos no se adhirieron entre sí y no formaron conglomerados en el proceso de granulación.

60 Se evaluó el polipropileno de metalloceno resultante para confirmar que la distribución del peso molecular (Pm/Mn) era 1,8, el peso molecular (Pm) era 33.000, la isotacticidad de PP [mm] era 67 % mol, la temperatura de transición vítrea (Tg) era -4°C, y el punto de fusión (Tm-D) era 70°C. El tiempo de cristalización fue 6 minutos.



Ejemplo comparativo 1

Se granuló polipropileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se enfrió la resina en la mezcladora de polímero y la temperatura del polipropileno fue 150 °C en la salida de la mezcladora de polímero.

Como resultado, los microgránulos de propileno se adhirieron entre sí y formaron conglomerados en el proceso de granulación.

Ejemplo comparativo 2

Se granuló polipropileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se añadió sílica.

Como resultado, los microgránulos de propileno se adhirieron entre sí y formaron conglomerados en el proceso de granulación.

Ejemplo comparativo 3

Se granuló polipropileno de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que la temperatura del agua de enfriamiento fue 40 °C.

Como resultado, los microgránulos de propileno obtenidos se adhirieron entre sí y formaron conglomerados en el proceso de granulación.

Ejemplo 2 (Referencia)

(1) Polimerización de buteno-1

Se cargó de forma continua en un reactor de acero inoxidable con un volumen interno de 0,20 m<sup>3</sup>, equipado con un agitador, n-heptano a una velocidad de 20 l/h, triisobutilaluminio (fabricado por Nippon Aluminio Alquils, Ltd.) a 16 mmoles/h, metilaluminoxano (fabricado por Albemarle Corp.) a 17 mmoles/h, y dicloruro de (1,2'-dimetilsililén)(2,1'-dimetilsililén)-bis(3-trimetilsililmetilindenil)circonio obtenido en el Ejemplo de Preparación a 17 μmoles/h. Se obtuvo polybuteno-1 por polimerización, al tiempo que se suministraba continuamente 1-buteno e hidrógeno en unas condiciones de polimerización de una temperatura de 60 °C, una concentración de hidrógeno en fase gaseosa de 50 % moles, y una presión total en el reactor de 0,7 MPaG.

(2) Granulación de polybuteno-1

Después de añadir Irganox 1010 a la solución de polímero resultante a una concentración de 500 ppm en peso, se eliminó el disolvente utilizando un volatilizador de acero inoxidable con un volumen interno de 3 m<sup>3</sup> a una temperatura interna de 150 °C. A continuación, se granuló polibuteno-1 de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Como resultado de la granulación bajo el agua, los microgránulos de polibuteno-1 no se adhirieron entre sí y no formaron conglomerados en el proceso de granulación.

Se evaluó el polibuteno-1 de metalloceno para confirmar que la distribución del peso molecular (Pm/Mn) era 1,8, el peso molecular (Pm) era 70.000, la isotacticidad de PB ((mmmm)/(mmrr + rmmr)) era 8,2, la temperatura de transición vítrea (Tg) era -29°C, y el punto de fusión (Tm-D) era 71°C. El tiempo de recristalización fue 30 minutos o más.

Ejemplo 3

Se recogieron los microgránulos obtenidos en el Ejemplo 1 en un recipiente con agua en el que la temperatura del agua era 13 °C y a continuación se mantuvo un período de residencia de 40 minutos. A continuación, se retiraron los microgránulos y se llevó a cabo la siguiente prueba de evaluación para determinar la refusión.

Se colocaron los microgránulos retirados en una célula con un área transversal de 60 mm x 60 mm y una altura de 70 mm. Se colocó encima una tapa que pesaba 330 g sobre la superficie superior de la célula y a continuación se colocó un peso de 5.000 g sobre la tapa, tras lo cual se dejó en reposo durante 90 minutos a 50 °C.

Al cabo de 90 minutos, se quitaron la tapa y el peso y se observó el estado de refusión de los microgránulos a simple vista. En conclusión, no se observó refusión de los microgránulos.

Ejemplo comparativo 4

Se llevó a cabo la prueba de evaluación para determinar la refusión de la misma manera que en el Ejemplo 3, con la excepción de que el período de residencia fue de 3 minutos. En conclusión, se observó refusión de los

microgránulos.

Ejemplo comparativo 5

- 5 Se llevó a cabo la prueba de evaluación para determinar la refusión de la misma manera que en el ejemplo 3, con la excepción de que la temperatura del agua fue 80 °C. En conclusión, se observó refusión de los microgránulos.

Ejemplo 4

- 10 Se recogieron los microgránulos obtenidos en el Ejemplo 2 en un recipiente con agua, en el que la temperatura del agua era 13 °C, y a continuación, se mantuvo un período de residencia de 40 minutos. A continuación, se retiraron los microgránulos, y se realizó la siguiente prueba de evaluación para determinar la refusión.

- 15 Se colocaron los microgránulos retirados en una célula con un área transversal de 60 mm x 60 mm y una altura de 70 mm. Se colocó una tapa con un peso de 330 g sobre la superficie de la célula y a continuación, se colocó encima un peso de 5.000 g, tras lo cual se dejó en reposo durante 90 minutos a 50 °C.

- 20 Al cabo de 90 minutos, se quitó la tapa y el peso y se observó el estado de refusión de los microgránulos a simple vista. En conclusión, no se observó refusión de los microgránulos.

#### **Susceptibilidad de aplicación industrial**

- 25 La invención puede proporcionar un método para granular una resina de poliolefina flexible con una alta productividad aprovechando el calor del proceso de volatilización y utilizando un método de granulación bajo el agua con una excelente eficiencia de enfriamiento.

La invención puede proporcionar un método eficiente para granular una resina de poliolefina flexible sin refusión.

REIVINDICACIONES

1. Un método para granular una resina de poliolefina flexible, que comprende:

5 fundir una resina de poliolefina flexible por volatilización tras la polimerización;  
enfriar la resina a una temperatura dentro de un intervalo del punto de fusión de la resina (Tm-D)  $\pm$  50 °C;  
granular la resina enfriada a través de un método de granulación bajo el agua;  
utilizándose en el método de granulación bajo el agua un agua de enfriamiento a 30 °C o menos a la que se  
añade un agente antifusión; y  
10 someter la resina de poliolefina flexible a un tratamiento de residencia a 50 °C o menos durante 5 minutos o más  
y 24 horas o menos tras la granulación.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la resina de poliolefina flexible se obtiene por  
polimerización de una  $\alpha$ -olefina con 3 a 20 átomos de carbono utilizando un catalizador de metaloceno.

15 3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la resina de poliolefina flexible es un polipropileno  
que tiene las siguientes propiedades (1) a (3):

20 (1) el polipropileno tiene un punto de fusión (Tm-D) de 20 a 120 °C,  
(2) el tiempo de cristalización del polipropileno es de 3 minutos o más y  
(3) isotacticidad del PP [mm] es del 50 al 90 % en moles.

4. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2 en el que la resina de poliolefina flexible es un polímero de 1-  
buteno que tiene la siguiente propiedad de (4):

25 (4) la isotacticidad de PB ((mmmm)/(mmrr+rmmr)) es de 20 o menos.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el tratamiento de residencia se realiza utilizando un  
depósito de agua.

30 6. Gránulos de una resina de poliolefina flexible que se pueden obtener a través del método de granulación de una  
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

Fig. 1

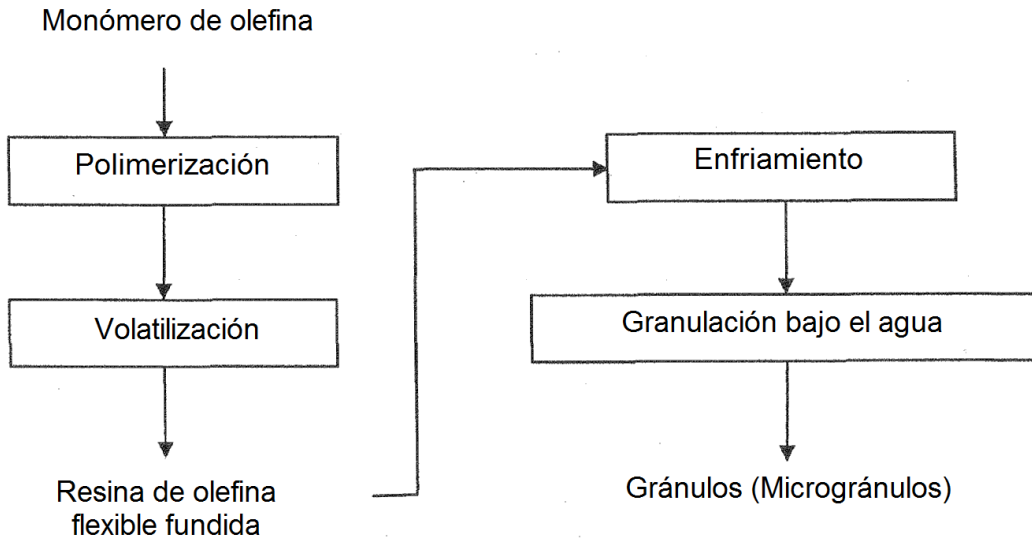


Fig. 2

