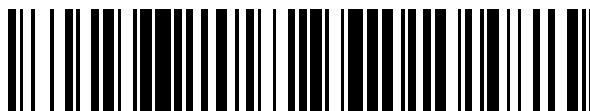


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 519**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2014** **E 14194255 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017** **EP 3023450**

54 Título: **Procedimiento para producir gránulos de copolímeros blandos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.10.2017**

73 Titular/es:  
**BOREALIS AG (100.0%)**  
**Wagramerstrasse 17-19**  
**1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:  
**TRAN, ANH TUAN y**  
**VIJAY, SAMEER**

74 Agente/Representante:  
**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 635 519 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para producir gránulos de copolímeros blandos

**5 Sector de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de granulación de copolímeros de olefinas. Especialmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de granulación de copolímeros de olefina en granulación submarina. El presente procedimiento mejora las propiedades de flujo de los gránulos de copolímero de olefina resultantes.

**Problema que se desea resolver**

Ciertos copolímeros de olefinas, tales como elastómeros y elastómeros de poliolefina, por ejemplo polietilenos que tienen una densidad de  $915 \text{ kg/m}^3$  o menos, hasta  $856 \text{ kg/m}^3$ , y copolímeros de propileno que tienen una fracción de polímero soluble en xileno a  $25^\circ\text{C}$ , como mínimo, del 25% y hasta el 60% o incluso más, tienen el problema de que los gránulos hechos del polímero tienden a adherirse entre sí durante el transporte y almacenamiento. Esto a menudo provoca problemas en etapas de procedimiento aguas abajo, tales como mezclado, almacenamiento y envasado.

El documento EP-A-1132435 da a conocer composiciones de revestimiento que comprenden ácido silícico con una superficie BET grande. La composición en polvo se dispersó, por ejemplo, en agua. Los recubrimientos podrían aplicarse a diversos sustratos, tales como sustratos metálicos, como cuerpos de automoción.

En el documento EP-A-2277941 se da a conocer que la fluidez de los gránulos hechos de un polímero pegajoso podría mejorarse añadiendo un aglutinante a los gránulos y volteando los gránulos con un separador. El separador podría ser, por ejemplo, siloxano que se utilizó en una cantidad de 0,2% en peso.

En el documento US-A-2001/00124607 se da a conocer que los gránulos hechos de un polímero pegajoso se espolvorearon con una composición separador en suspensión acuosa. Las composiciones separadoras de ejemplo fueron polietileno, estearato de calcio y cera de bisestearamida. Los gránulos y el agente separador se pusieron en contacto a temperaturas de, como mínimo,  $25^\circ\text{C}$ .

En el documento WO-A-2012/131458 se da a conocer la adición de un agente separador en una cantidad del 1 al 15% en peso en gránulos hechos de polímeros elastoméricos. El agente separador era una carga inorgánica, tal como sulfato de magnesio, hidróxido de titanio, hidróxido de calcio, sílice y otros. Los ejemplos dieron a conocer la adición del agente separador en el extrusor. En la figura 1 se describe la adición del separador a la etapa de deshidratación cuando el elastómero se recupera del reactor de polimerización.

A pesar de las divulgaciones mencionadas anteriormente sigue existiendo la necesidad de un procedimiento sencillo y económico que resuelva el problema de la aglomeración de gránulos durante el transporte y el almacenamiento. Especialmente, a pesar de que la técnica anterior sugiere la utilización de agentes separadores en gránulos de poliolefina, se usan normalmente junto con un aglutinante, como en el documento EP-A-2277941, lo que conduce a un procedimiento complicado. La presente invención da a conocer un procedimiento sencillo y económico en el que la sílice se distribuye homogéneamente sobre la superficie de los gránulos, mejorando de este modo sus propiedades de manipulación.

**Características de la invención**

Tal como se observa en un aspecto, la presente invención da a conocer un procedimiento para producir gránulos a partir de copolímeros de olefina que comprende las etapas de: (i) fusión del copolímero de olefina en un extrusor; (ii) extruir el copolímero de olefina fundido a través de una placa de matriz que tiene una multitud de orificios en un baño de agua de gránulos en un granulador, de modo que se producen hilos del copolímero de olefina y se solidifican los hilos; (iii) cortar los hilos del copolímero de olefina en el granulador en gránulos; y (iv) secar los gránulos, caracterizado por que el agua del gránulo en el granulador contiene del 0,1 al 10% en peso de una sílice coloidal basada en el peso del agua.

Tal como se observa en otro aspecto, la presente invención da a conocer la utilización de sílice coloidal en el agua del gránulo para mejorar las propiedades de flujo de los gránulos de copolímero de olefina, comprendiendo la utilización las etapas de (i) fundir el copolímero de olefina en un extrusor; (ii) extruir el copolímero de olefina fundido a través de una placa de matriz que tiene una multitud de orificios en un baño de agua de gránulos en un granulador, de modo que se producen hilos del copolímero de olefina y se solidifican los hilos; (iii) cortar los hilos del copolímero de olefina en el granulador en gránulos; y (iv) secar los gránulos, en los que el agua del gránulo contiene del 0,1 al 10% en peso de una sílice coloidal basada en el peso del agua.

La presente invención ofrece un procedimiento sencillo y económico que mejora eficazmente las propiedades de

flujo de los gránulos.

### Descripción de los dibujos

5 La figura 1 muestra un diagrama de flujo de un procedimiento de granulación en el que se puede llevar a cabo la presente invención.

La figura 2 muestra un dibujo de un silo donde se realizaron los experimentos de flujo.

10 La figura 3 muestra los resultados de los experimentos de flujo llevados a cabo a una temperatura de almacenamiento de 22°C a concentraciones de sílice diferentes en el agua del gránulo.

La figura 4 muestra los resultados de los experimentos de flujo llevados a cabo a diferentes temperaturas de almacenamiento a concentraciones de sílice del 0,75% y del 1,0% en el agua del gránulo.

15

### Descripción detallada

#### Los copolímeros de olefina

20 El presente procedimiento implica la producción de copolímeros de olefinas. Tales copolímeros comprenden un monómero de olefina y, como mínimo, un comonómero.

25 El monómero de olefina puede ser cualquier monómero de alfa-olefina. Preferentemente, el monómero de olefina es una alfa-olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, más preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono. De forma especialmente preferente, el monómero de olefina es etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y, en particular, etileno o propileno. El copolímero de olefina comprende, como mínimo, el 50% en moles de unidades derivadas del monómero de olefina, basado en todas las unidades monoméricas en el copolímero. Preferentemente, el copolímero de olefina comprende del 70 al 95% en moles, más preferentemente del 80 al 95% en moles de unidades derivadas del monómero de olefina, en base a todas las unidades monoméricas en el copolímero.

30

35 El comonómero puede ser un comonómero de alfa-olefina. En ese caso es, preferentemente, una alfa-olefina que tiene de 2 a 10 átomos de carbono y que es diferente del monómero de olefina. Más preferentemente, el comonómero es, por tanto, una alfa-olefina que tiene de 2 a 8 átomos de carbono y que es diferente del monómero de olefina. Si el monómero de olefina es etileno, la alfa-olefina se selecciona de manera especialmente preferente de entre el grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos. Si la olefina es propileno, entonces la alfa-olefina se selecciona de forma especialmente preferente de entre el grupo que consiste en etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y mezclas de los mismos.

40 El comonómero también puede ser un polieno, tal como un dieno o un trieno. Ejemplos adecuados de comonómeros de polieno son 7-metil-1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, 1,5-hexadieno y 5-vinil-2-norborneno.

El comonómero también puede ser una olefina cíclica, tal como norborneno, dihidro-diclopentadieno, fenil norborneno o etraciclododeceno.

45 Además, el comonómero puede ser una mezcla de dos o más de los compuestos descritos anteriormente.

El copolímero de olefina puede producirse en presencia de un catalizador de polimerización en cualquier procedimiento de polimerización adecuado, tal como suspensión, fase gaseosa o solución.

50 Si el monómero de olefina es etileno, es especialmente preferente producir el copolímero de olefina en un procedimiento de polimerización en solución. En tal procedimiento, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura que es mayor que la temperatura de fusión del polímero. Típicamente, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 115°C a 180°C, tal como de 118 a 140°C, dependiendo de la temperatura de fusión del polímero producido. Normalmente, la presión es de 1 a 200 bares. Dichos procedimientos se dan a conocer, entre otros, en los documentos WO-A-1997/036942, WO-A-2006/083515, WO-A-2008/082511 y WO-A-2009/080710.

60 También es posible llevar a cabo la polimerización en suspensión. Cuando la polimerización se lleva a cabo en suspensión, las partículas de polímero formadas en la polimerización, junto con el catalizador fragmentado y dispersado dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactivos desde el fluido a las partículas.

La temperatura en la polimerización en suspensión es, típicamente, de 50 a 110°C, preferentemente de 60 a 100°C y, en particular, de 65 a 95°C. La presión es de 1 a 150 bares, preferentemente de 10 a 100 bares.

65

La polimerización en suspensión puede llevarse a cabo en cualquier reactor conocido utilizado para la polimerización

en suspensión. Tales reactores incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Es preferente especialmente realizar la polimerización en el reactor de bucle. En tales reactores, la suspensión se hace circular a alta velocidad a lo largo de un tubo cerrado utilizando una bomba de circulación. Los reactores de bucle son generalmente conocidos en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en los documentos US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

Cuando la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa, puede llevarse a cabo en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho fluidizado rápido o en un reactor de lecho sedimentado o en cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, la polimerización se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado. En un reactor de fase gaseosa en lecho fluidizado, el propileno se copolimeriza en presencia del catalizador de polimerización en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. El reactor contiene, típicamente, un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo situado por encima de una rejilla de fluidización.

El lecho del polímero se fluidiza con la ayuda del gas de fluidización que comprende propileno, comonomero o comonomeros, controladores del crecimiento de cadena finales o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno y gas inerte final. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en el fondo del reactor. Para asegurarse de que el flujo de gas está distribuido uniformemente sobre el área de la superficie de la sección transversal de la cámara de entrada, el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento divisor de flujo, tal como se conoce en la técnica, por ejemplo los documentos US-A-4933149 y EP-A-684871. Uno o más de los componentes mencionados anteriormente se pueden añadir continuamente al gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otras cosas, por la reacción o la retirada del producto.

Desde la cámara de entrada, el flujo de gas se hace pasar hacia arriba a través de la rejilla de fluidización hasta el lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas uniformemente a través del área de la sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidización puede estar dispuesta para establecer una corriente de gas para barrer a lo largo de las paredes del reactor, tal como se da a conocer en el documento WO-A-2005/087361. Otros tipos de rejillas de fluidización se dan a conocer, entre otros, en los documentos US-A-4578879, EP 600414 y EP-A-721798. Se da a conocer una revisión general en Geldart y Bayens: *The Design of Distributors for Gasfluidised Beds*, Powder Technology, Vol. 42, 1985.

El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad de fluidización mínima de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, ya que, de lo contrario, no se produciría fluidización. Por otra parte, la velocidad del gas debe ser inferior a la velocidad de inicio del transporte neumático, ya que, de lo contrario, el lecho entero sería arrastrado con el gas de fluidización. La velocidad de fluidización mínima y la velocidad de inicio del transporte neumático se pueden calcular cuando se conocen las características de las partículas mediante la utilización de la práctica de ingeniería común. Se ofrece una visión general, entre otros, en Geldart: *Gas Fluidisation Technology*, J.Wiley & Sons, 1986.

Típicamente, el reactor de polimerización en lecho fluidizado se hace funcionar a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100°C, preferentemente de 65 a 90°C. La presión es, de forma adecuada, de 10 a 40 bares, preferentemente de 15 a 30 bares.

El catalizador de polimerización puede ser cualquier catalizador de polimerización que sea capaz de producir el copolímero de olefina. Los catalizadores de metaloceno y de Ziegler-Natta son catalizadores adecuados. Catalizadores muy útiles a este respecto son los catalizadores de metaloceno que tienen un ligando con una estructura de ciclopentadienilo, tal como ciclopentadienilo sustituido o no sustituido, indenilo sustituido o no sustituido, tetrahidroindenilo sustituido o no sustituido y fluorenilo sustituido o no sustituido, conectados a un átomo de metal de transición, tal como un átomo de titanio, circonio o hafnio. Catalizadores adecuados se dan a conocer, entre otros, en los documentos WO-A-87/07620, WO-A-92/21705, WO-A-93/11165, WO-A-93/11166, WO-A-93/19100, WO-A-97/36939, WO-A-98/12234, WO-A-99/33842, WO-A-03/000756, WO-A-03/000757, WO-A-03/000754, WO-A-03/000755, WO-A-2004/029112, EP-A-2610271, WO-A-2012/007430, WO-A-92/19659, WO-A-92/19653, WO-A-92/19658, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US-A-4473660, US-A-4560671, US-A-5539067, US-A-5618771, EP-A-45975, EP-A-45976, EP-A-45977, WO-A-95/32994, US-A-4107414, US-A-4186107, US-A-4226963, US-A-4347160, US-A-4472524, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, US-A-4657882, US-A-4581342, US-A-4657882, EP-A-629631, EP-A-629632, WO-A-00/26266, WO-A-02/002576, WO-A-02/002575, WO-A-99/12943, WO-A-98/40331, EP-A-776913, EP-A-1074557, WO-A-99/42497, WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 y EP-A-1739103.

La polimerización de los copolímeros de olefina es bien conocida por los expertos en la técnica, incluyendo los procesos de polimerización y los catalizadores usados en los mismos. Especialmente, el experto en la técnica es capaz de controlar la densidad o el contenido de comonomero del polímero mediante la adición adecuada del comonomero y el peso molecular o el índice de fluidez mediante la adición adecuada de hidrógeno.

Se ha descubierto que el procedimiento de la presente invención es especialmente eficaz para mejorar las

propiedades de flujo de gránulos hechos de copolímeros de etileno con alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y en el que el copolímero de etileno tiene una densidad de 856 a 915 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 860 a 910 kg/m<sup>3</sup>. Además, dichos copolímeros de etileno tienen, típicamente, un MFR<sub>2</sub> de 0,2 a 50 g/10 min, preferentemente de 0,3 a 30 g/10 min.

5

#### Extrusión y granulación

Después de recuperar el polímero del procedimiento de polimerización, se desgasifica, se mezcla con aditivos y se extruye como es bien conocido en la técnica. La extrusión se realiza, preferentemente, en un extrusor de doble husillo. Los extrusores de doble husillo adecuados son extrusores de doble husillo de corrotación y extrusores de doble husillo contrarrotación. Los extrusores de doble husillo de corrotación son fabricados, entre otros, por Coperion, KraussMaffei Berstorff y Japan Steel Works. Los extrusores de contrarrotación son fabricados, entre otros, por Farrel, Kobe Industries y Japan Steel Works. Los extrusores de doble husillo y su funcionamiento están dentro de la pericia del experto en la técnica. El extrusor comprende típicamente uno o más puertos de alimentación en los que se introduce el copolímero de olefina. Aguas abajo del puerto de alimentación hay una zona de fusión y aguas abajo de la zona de fusión una o más zonas de mezcla. Al final del extrusor hay una placa de matriz que tiene una pluralidad de aberturas a través de las cuales se extruye el plástico fundido. El extrusor puede comprender, además, un paquete de tamiz con uno o más tamices para eliminar impurezas o inhomogeneidades. Puede comprender, además, una o más bombas de engranajes para generar presión suficiente.

20

Se añaden uno o más aditivos convencionales para mejorar el rendimiento del copolímero de olefina en el procedimiento de conversión y las aplicaciones de uso final antes o durante la etapa de extrusión. Típicamente, los aditivos se introducen en el puerto alimentación del extrusor junto con el copolímero de olefina. Los aditivos convencionales incluyen antioxidantes y estabilizadores de procedimiento, estabilizadores de UV, agentes de deslizamiento, agentes separadores, secuestrantes de ácido y agentes de nucleación. Sin embargo, en la presente invención no se necesita un agente aglutinante para unir las partículas de sílice a los gránulos. Por lo tanto, preferentemente, no se entiende que los aditivos convencionales no incluyan cualquier agente aglutinante para mejorar la incorporación de partículas de sílice a los gránulos.

25

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, el copolímero de olefina se extruye a través de una pluralidad de aberturas en la placa de matriz en hilos. Después de salir del agujero en la placa de matriz, el hilo entra en contacto con el agua en el granulador y, de este modo, se enfría y solidifica. A continuación, se corta el hilo en gránulos, típicamente mediante un número de cuchillas giratorias montadas cerca de la placa de matriz. Normalmente, los cuchillos están montados en la placa de matriz de modo que la cuchilla del cuchillo esté en contacto con la placa de matriz. Cuando el gránulo se separa del hilo, este es arrastrado con la corriente de agua de los gránulos y, de este modo, se enfría aún más.

30

La temperatura del agua de los gránulos en el granulador es, típicamente, de 10 a 90°C, preferentemente de 10 a 60°C, incluso más preferentemente de 10 a 40°C, de forma especialmente preferente de 12 a 25°C y de forma especialmente preferente de 12 a 20°C. La presión no es crucial y se puede seleccionar basándose en las necesidades, tales como de 1 a 10 bares (presión absoluta).

35

En el presente procedimiento, el agua del gránulo contiene sílice coloidal de manera que el contenido de la sílice coloidal es del 0,1 al 10% en peso de una sílice coloidal basada en el peso del agua. Preferentemente, la cantidad definida de este modo de sílice coloidal es del 0,5 al 5,0% en peso e, incluso más preferentemente, del 0,6 al 3,0% en peso. La sílice coloidal se añade, preferentemente, al agua del gránulo aguas arriba del granulador.

40

El texto de la presente solicitud se refiere a "agua de gránulo". El término "agua de gránulo" debe entenderse como la mezcla de agua y la sílice coloidal a la que se ha añadido sílice coloidal al agua. Además, cuando la sílice coloidal se dispersa en un líquido, el "agua de gránulo" también incluye el líquido vehículo final de la sílice coloidal. Cuando se usa la expresión "suspensión de gránulos", se debe entender como la suspensión que comprende el agua de gránulo (incluyendo la sílice coloidal) y los gránulos de poliolefina. Cuando se hace referencia al agua pura, se utiliza el término "agua".

45

El texto de la presente solicitud se refiere al contenido de la sílice coloidal en el agua de gránulo. Debe entenderse que tal contenido definido de sílice coloidal es el contenido de sílice "seca", sin incluir el líquido vehículo en el que se dispersó la sílice coloidal. Sin embargo, la cantidad de líquido vehículo se incluye en la cantidad total del "agua de gránulo".

50

La relación en peso entre los gránulos y el agua es, típicamente, de 0,1/100 a 5/100, preferentemente de 0,2/100 a 2/100. Por ejemplo, las relaciones en el intervalo de 0,25/100 a 1/100 han dado buenos resultados.

55

Además, la relación en peso entre la sílice y el agua es de 0,1/100 a 10/100, preferentemente de 0,5/100 a 5/100 y, más preferentemente, de 0,6/100 a 3/100. Por tanto, la relación en peso entre la sílice en el agua de gránulo y los gránulos es de 1/50 a 100/1, preferentemente de 1/4 a 12/1 e, incluso más preferentemente, de 3/5 a 5/2.

60

Además, la relación en peso entre la sílice y el agua es de 0,1/100 a 10/100, preferentemente de 0,5/100 a 5/100 y, más preferentemente, de 0,6/100 a 3/100. Por tanto, la relación en peso entre la sílice en el agua de gránulo y los gránulos es de 1/50 a 100/1, preferentemente de 1/4 a 12/1 e, incluso más preferentemente, de 3/5 a 5/2.

65

La sílice coloidal adecuada está disponible en el mercado de varias empresas. Por ejemplo, Akzo Nobel, Nalco, Sigma-Aldrich, Klebosol, Evonik, Nyacol, Cabot y Grace suministran sílice coloidal. En la sílice coloidal, las partículas de sílice se suspenden en un líquido. Típicamente, el líquido se estabiliza electrostáticamente de modo que las partículas permanecen suspendidas en solución. El tamaño de las partículas de sílice es, típicamente, de 30 a 100 nm. Normalmente, el pH de la suspensión se ajusta para un tamaño de partícula específico. Las sílices coloidales y su preparación son bien conocidas en la industria.

El pH del agua de gránulo se mantiene ventajosamente a un nivel neutro o ligeramente básico. Por lo tanto, a menudo es ventajoso mantener el pH del agua de gránulo dentro del intervalo de 6 a 10. El mantenimiento del pH dentro de este intervalo normalmente evita que las partículas de sílice se aglomeren y coagulen. Sin embargo, el valor de pH real depende de la naturaleza de la sílice y, para algunas sílices, puede preferirse un pH más ácido. Tal como es bien conocido en la industria química, el pH puede ajustarse añadiendo una base o un ácido al agua de gránulo. También existen soluciones tampón que pueden usarse para un control más preciso del pH.

Después del corte, los gránulos se suspenden en el granulador en la mezcla de agua y sílice coloidal. Se transportan con corriente de agua de gránulo desde el granulador y, simultáneamente, se enfrían. La corriente de agua de gránulo se pasa a un secador, en el que los gránulos se retiran de la corriente de agua. La corriente de agua de gránulo que entra en el granulador se ajusta de manera que el tiempo de residencia en la tubería desde el granulador al secador, incluyendo el granulador, esté dentro de los límites deseados. Por ejemplo, el tiempo de residencia dentro del intervalo de 5 a 120 segundos, preferentemente de 5 a 100 segundos y, más preferentemente, de 7 a 60 segundos, ha dado buenos resultados.

Una manera adecuada de eliminar los gránulos del agua de gránulo es utilizando un secador de giro. En el mismo, la suspensión de gránulos se pone en un movimiento rotatorio. Se presiona el líquido a través de un tamiz en la periferia exterior del secador giratorio, mientras los gránulos quedan atrapados en el interior.

La presente invención mejora el flujo de gránulos de polímero. Debe entenderse que aunque el flujo de los gránulos tratados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención mejora en comparación con los gránulos no tratados, el flujo puede llegar a ser escaso si los gránulos se almacenan durante un período largo próximo o por encima de la temperatura de reblandecimiento del polímero. Por lo tanto, es preferente almacenar los gránulos por debajo de la temperatura de reblandecimiento del polímero. Por lo tanto, preferentemente, los gránulos se almacenan a una temperatura que no es mayor que la temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero de olefina. Más preferentemente, la temperatura de almacenamiento es, como mínimo, 4°C menor que la temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero de olefina.

Los presentes inventores han descubierto que cuando se añade sílice coloidal al agua de gránulo, se incorpora una parte de las partículas de sílice sobre la superficie de los gránulos. Además, las partículas de sílice se distribuyen uniformemente sobre las superficies de los gránulos. De este modo, la tendencia a la adhesión y aglomeración de los gránulos se reduce sustancialmente. La sílice también se adhiere a los gránulos sin ningún agente aglutinante. Los gránulos se comportan bien durante el transporte y almacenamiento, y el tiempo necesario, por ejemplo, para las operaciones de envasado y transporte, se reduce considerablemente. Adicionalmente, se mejora el procedimiento de granulación en sí mismo y se reduce especialmente la cantidad de múltiplos, tales como gránulos dobles. Además, el procedimiento es simple, ya que puede llevarse a cabo en aparatos existentes sin necesidad de nuevas inversiones.

Típicamente, la cantidad de sílice que se ha adherido a los gránulos de polímero es de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 1.000 ppm en base al peso del copolímero de olefina, preferentemente de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 500 ppm y, especialmente, de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 300 ppm, basándose en el peso del copolímero de olefina.

La figura 1 es una representación de un procedimiento típico de postextrusión, en el que se puede usar el presente procedimiento.

La masa fundida de polímero se pasa desde el extrusor -4- a través de una placa de matriz al interior del granulador -1- y se corta en gránulos. El agua de gránulo se pasa a lo largo de la línea -8- desde el tanque de agua de gránulo -3- hacia el granulador -1-. Se añade agua adicional y sílice coloidal al tanque de agua de gránulo -3- a lo largo de la línea de alimentación de reposición -9- para compensar los materiales consumidos y perdidos. Se añaden agua y sílice coloidal al tanque de agua de gránulo -3-, de manera que el agua de gránulo pasada al granulador -1- tenga el contenido deseado de sílice coloidal. Tal como se ha tratado anteriormente, el contenido de sílice coloidal es del 0,1 al 10% en peso, preferentemente, del 0,5 al 5,0% en peso e, incluso más preferentemente, del 0,6 al 3,0% en peso de agua.

La corriente de agua de gránulo lleva los gránulos a lo largo de la línea -5- al secador -2-. Tal como se ha tratado anteriormente, el secador -2- es, de forma adecuada, un secador de giro. En el secador -2-, los gránulos se separan de la corriente de agua de gránulo y se recogen a lo largo de la línea -6-, después de lo cual se envían a almacenamiento y empaquetado. El agua de gránulo del secador -2- se recoge a lo largo de la línea -7- y se recicla

al depósito de agua de gránulo -3-.

De forma adecuada, el agua de gránulo se enfría en un intercambiador de calor (no mostrado) al tiempo que se pasa desde el tanque de agua de gránulo -3- al granulador -1-. De esta manera se puede eliminar el calor transferido desde los gránulos al agua de gránulo.

Además, el equipo puede contener dispositivos para añadir otros componentes al agua de gránulo y para presurizar y aislar partes del equipo, tales como bombas y válvulas, así como sensores, controladores y similares.

Todo este aparato de procedimiento existe en un procedimiento de granulación convencional. Por tanto, el presente procedimiento puede llevarse a cabo en equipos existentes.

La figura 2 es una representación del silo en el que se realizaron las mediciones de flujo de los gránulos. El cuerpo principal del silo tenía un diámetro -11- de 300 mm y una altura -12- de 350 mm. La parte cónica -14- tenía un ángulo entre el lado del cono y el plano horizontal de 50°. En el fondo del cono había una abertura que tenía la forma de un cilindro -13-, en el que el diámetro -15- de la abertura cilíndrica -13- era de 50 mm.

Los gránulos se retiraron del silo en un recipiente -16- en vertical sobre una balanza -17- desde donde se recogió una lectura de peso continuo. Esto permitió controlar la velocidad de vaciado del silo.

## Descripción de los procedimientos

### Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFR) se determinó de acuerdo con la norma ISO 1133 a 190°C. La carga bajo la cual se realiza la medición se da como un subíndice. Por tanto, el MFR bajo la carga de 2,16 kg se denomina MFR<sub>2</sub>. El índice de fluidez MFR<sub>21</sub> se determina, correspondientemente, a 190°C bajo una carga de 21,6 kg.

### Densidad

La densidad del polímero se midió según el procedimiento A de la norma ISO 1183-1:2004 sobre una muestra moldeada por compresión preparado de acuerdo con la norma EN ISO 1872-2 (febrero de 2007) y se indica en kg/m<sup>3</sup>.

### Temperatura de reblandecimiento Vicat

De acuerdo con el procedimiento A50 de la norma ISO 306, se coloca una aguja de extremo plano cargada con una masa de 10 N en contacto directo con una muestra de ensayo moldeada por inyección con las dimensiones de 80 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>. La muestra y la aguja se calientan a 50°C/h. La temperatura a la que la aguja ha penetrado a una profundidad de 1 mm se registra como la temperatura de reblandecimiento Vicat.

### Tiempo de flujo del gránulo

El tiempo de flujo de los gránulos de polímero se determinó en el aparato como se muestra en la figura 2. El silo se llenó con gránulos y se mantuvo a una temperatura predeterminada (22°C, 30°C y 40°C). Después de un tiempo predeterminado (por ejemplo, 24 horas), los gránulos se retiraron del silo abriendo la abertura cilíndrica -13- en el fondo y permitiendo que los gránulos fluyeran a través de la abertura. Los gránulos que fluyen desde el silo a través de la abertura -13- se recogieron en el recipiente -16- y se registró la lectura de peso de la balanza -17- en función del tiempo.

A menos que se mencione lo contrario, no se realizó otra acción que abrir la salida inferior -13- para facilitar la retirada de los gránulos.

## Ejemplos

En todos los ejemplos, el polímero era un copolímero de etileno y 1-octeno que se había producido en un procedimiento de polimerización en solución en un único reactor de polimerización utilizando un catalizador de metaloceno. El polímero tenía una densidad de 866 kg/m<sup>3</sup> y un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,5 g/10 min. Además, el polímero tenía una temperatura de fusión de 53°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 37°C.

### Ejemplo 1

El polímero se extruyó en un extrusor de doble husillo ZSK32 MC suministrado por Coperion al sistema de agua de gránulo como se describe en la figura 1. La proporción en peso de gránulos/agua/sílice fue de 1/200/2. Además, la temperatura del agua de gránulo entrante que contenía el 1% en peso de sílice coloidal en el agua se mantuvo a 18°C. El rendimiento del extrusor fue de 60 kg/h y índice de fluidez del agua fue de 12 m<sup>3</sup>/h. El tiempo de residencia

de los gránulos en el granulador y la tubería antes del secador fue de 13 segundos.

Ejemplo 2

5 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, pero el contenido de la sílice coloidal en la mezcla de agua de gránulo fue del 0,75% en peso (basándose en el peso del agua).

Ejemplo 3

10 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, pero el contenido de la sílice coloidal en la mezcla de agua de gránulo fue del 0,5% en peso (basándose en el peso del agua).

Ejemplo comparativo 1

15 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, pero no se añadió sílice coloidal al agua de gránulo.

Ejemplo 4

20 Los polímeros de los ejemplos 1 a 3 y el ejemplo comparativo 1 se sometieron a un ensayo de flujo en el silo de la figura 2 a 22°C. Los resultados se muestran en la figura 3.

25 En la figura 3 se muestra la cantidad de material salido del silo en función del tiempo. La figura muestra claramente que los gránulos no tratados se retiran suavemente del silo si se vacía inmediatamente después del llenado (la línea más a la izquierda en la figura). Sin embargo, la situación cambia drásticamente si los gránulos se envejecen en el silo durante 12 horas a 22°C (la línea más a la derecha). Esto requiere más de 200 segundos antes de que se elimine cualquier gránulo del silo.

30 La figura muestra el efecto de la adición de sílice coloidal en el agua de gránulo. La segunda línea de la derecha corresponde al ejemplo 3 que se había envejecido en el silo durante 24 horas a 22°C y las dos líneas a la izquierda de la misma (las líneas están casi superpuestas y puede ser difícil ver su diferencia) corresponden a los ejemplos 2 y 1, respectivamente, ambos de los cuales se habían envejecido en el silo durante 24 horas a 22°C.

35 Se puede observar que se retiran 10 kg de gránulos poliméricos no tratados del silo en aproximadamente 25 segundos cuando el silo se vacía inmediatamente después del llenado. Sin embargo, después de 12 horas de envejecimiento, el tiempo necesario para retirar 10 kg es más de 200 segundos.

40 Cuando se añadió sílice coloidal al agua de gránulo en cantidades del 0,5%, 0,75% y 1% en peso y los gránulos se envejecieron en el silo durante 24 horas a 22°C, el tiempo requerido para retirar 10 kg de gránulos del silo fue de 65 segundos, 52 segundos y 48 segundos, respectivamente.

Ejemplo 5

45 Los polímeros de los ejemplos 1 y 2 se sometieron a un ensayo de flujo en el silo de la figura 2 a 22°C, 30°C y 40°C. Los resultados se muestran en la figura 4.

50 En la figura 4 se muestra la cantidad de material salido del silo en función del tiempo. Las líneas de la figura corresponden a contenidos del 0,75 y 1,0% en peso en el agua de gránulo. El material se envejeció en el silo a tres temperaturas, 22°C, 30°C y 40°C. El envejecimiento a 40°C se realizó solo para el material en el que el contenido de sílice en el agua de gránulo había sido de 0,75%.

55 La figura muestra que los datos para los contenidos de sílice del 0,75% y 1,0% en peso prácticamente se superponen. Esto confirma las observaciones en el ejemplo 4. Para el envejecimiento a 22°C y 30°C no se observa diferencia significativa en el tiempo de vaciado entre los diferentes contenidos de sílice. Sin embargo, la temperatura de envejecimiento tuvo un efecto significativo.

Por lo tanto, para el envejecimiento a 22°C, el tiempo de vaciado fue de aproximadamente 50 segundos. Después de envejecer durante 24 horas a 30°C, el tiempo de vaciado para 10 kg de gránulos fue de aproximadamente 77 segundos para ambos contenidos de sílice.

60 Cuando el polímero del ejemplo 2 se envejeció durante 24 horas a 40°C, el silo no se vació. En el tiempo de aproximadamente 90 segundos, los gránulos del silo se empujaron a través de la abertura inferior, después de lo cual los gránulos comenzaron a salir. El tiempo de vaciado total para 10 kg de gránulos fue de aproximadamente 180 segundos (o tres minutos, incluyendo el tiempo de 90 segundos antes del ajuste).



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir gránulos a partir de copolímeros de olefina que comprende las etapas de: (i) fundir el copolímero de olefina en un extrusor; (ii) extruir el copolímero de olefina fundido a través de una placa de matriz que tiene una multitud de orificios en un baño de agua de gránulo en un granulador, de modo que se producen hilos del copolímero de olefina y se solidifican los hilos; (iii) cortar los hilos del copolímero de olefina en el granulador en gránulos; y (iv) secar los gránulos, caracterizado por que el agua del gránulo en el granulador contiene del 0,1 al 10% en peso de una sílice coloidal basada en peso del agua.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el agua de gránulo contiene del 0,5 al 5,0% en peso de la sílice coloidal, basado en el peso del agua.
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el agua de gránulo contiene del 0,6 al 3,0% en peso de la sílice coloidal, basado en el peso del agua.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas adicionales de: (v) introducir una corriente que comprende el agua y la sílice coloidal en el granulador; (vi) mantener un nivel del agua y la sílice coloidal en el granulador de modo que la placa de matriz entera se mantenga por debajo del nivel del agua y de la sílice coloidal, produciendo de este modo una suspensión de los gránulos de copolímero de olefina en el granulador; (vii) retirar una corriente de la suspensión de los gránulos de copolímero de olefina del granulador; (viii) hacer pasar la corriente de la suspensión de los gránulos de copolímero de olefina en un secador; y (ix) recuperar del secador los gránulos que comprenden el copolímero de olefina y sílice.
5. Procedimiento, según la reivindicación 4, que comprende las etapas adicionales de: (x) retirar una corriente de reciclado de agua de gránulo de la etapa de secado; (xi) opcionalmente, añadir en el agua de reposición de la corriente de reciclado del agua de gránulo agua y sílice coloidal de reposición; y (xii) hacer pasar la corriente de reciclado de agua de gránulo en el granulador.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa adicional de almacenamiento de los gránulos a una temperatura que no es mayor que la temperatura de reblandecimiento Vicat del polímero.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de olefina es un copolímero de etileno, como mínimo, con un comonomero seleccionado de entre alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, en el que el copolímero tiene una densidad de 856 a 915 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 860 a 910 kg/m<sup>3</sup>.
8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que el copolímero de etileno tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,2 a 50 g/10 min, preferentemente de 0,3 a 30 g/10 min.
9. Utilización de sílice coloidal en el agua del gránulo para mejorar las propiedades de flujo de los gránulos de copolímero de olefina, comprendiendo la utilización las etapas de (i) fundir el copolímero de olefina en un extrusor; (ii) extruir el copolímero de olefina fundido a través de una placa de matriz que tiene una multitud de orificios en un baño de agua de gránulo en un granulador, de modo que se producen hilos del copolímero de olefina y se solidifican los hilos; (iii) cortar los hilos del copolímero de olefina en el granulador en gránulos; y (iv) secar los gránulos, en los que el agua del gránulo contiene del 0,1 al 5% en peso de una sílice coloidal basada en el peso combinado del agua y la sílice coloidal.
10. Utilización, según la reivindicación 9, en la que el agua de gránulo contiene del 0,5 al 2,0% en peso de la sílice coloidal.
11. Utilización, según la reivindicación 10, en la que el agua de gránulo contiene del 0,6 al 1,5% en peso de la sílice coloidal.
12. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que los gránulos se almacenan después del secado a una temperatura que no es mayor que la temperatura de reblandecimiento Vicat del copolímero de olefina.
13. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que el copolímero de olefina es un copolímero de etileno, como mínimo, con un comonomero seleccionado de entre alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, en la que el copolímero tiene una densidad de 856 a 915 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 860 a 910 kg/m<sup>3</sup>.
14. Utilización, según la reivindicación 13, en la que el copolímero de etileno tiene un índice de fluidez MFR<sub>2</sub> de 0,2 a 50 g/10 min, preferentemente de 0,3 a 30 g/10 min.
15. Utilización, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en la que no se añade agente aglutinante a los gránulos de copolímero de olefina para unir la sílice a los gránulos.

FIGURA 1

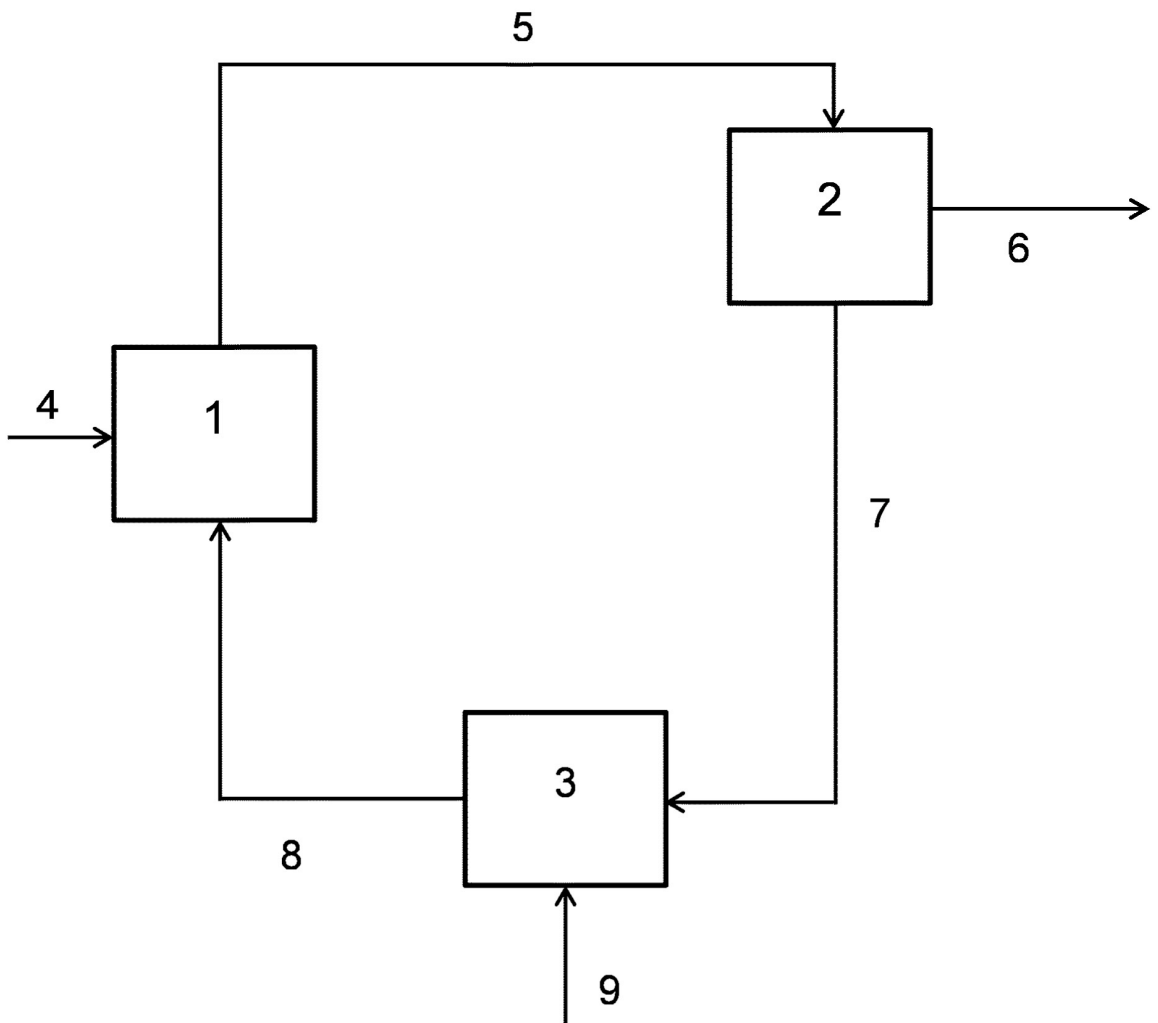
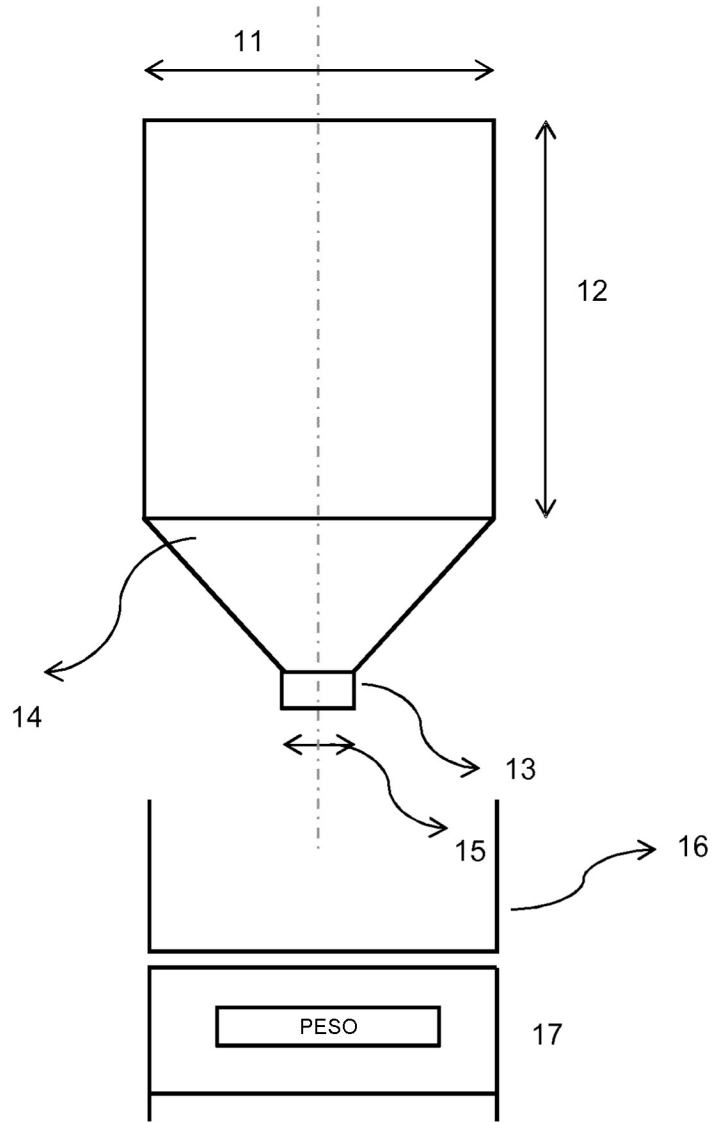


FIGURA 2



**FIGURA 3**

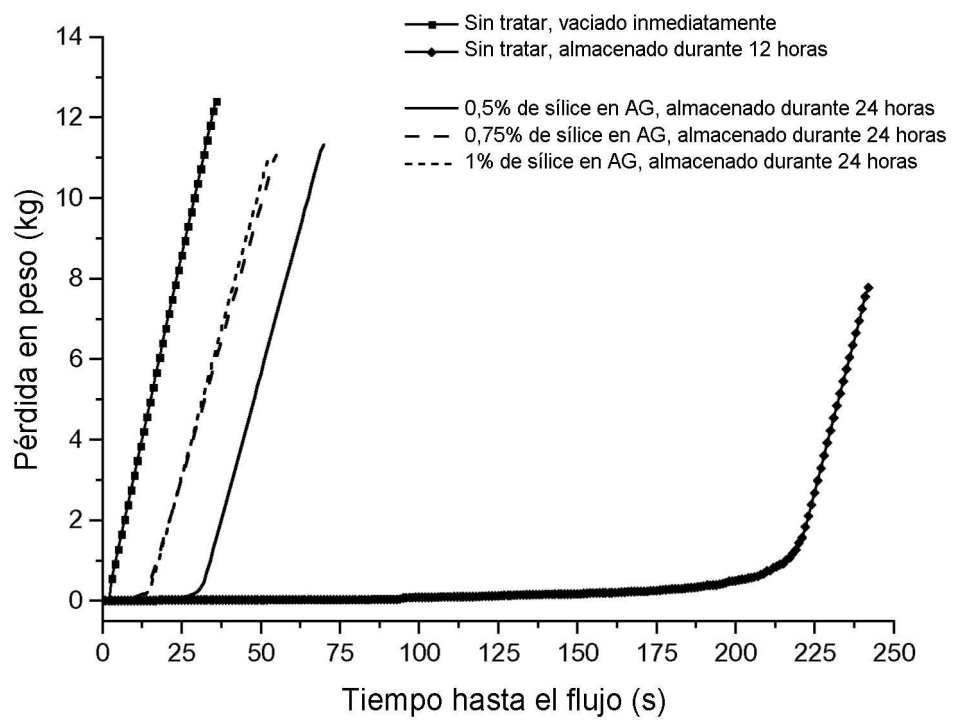


FIGURA 4

