

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 228**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2013 PCT/US2013/054738**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14035664**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2013 E 13751047 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 2890721**

54 Título: **Plantas y procedimientos para formar polímeros**

30 Prioridad:

31.08.2012 US 201213600600

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2017

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.
(100.0%)

5200 Bayway Drive
Baytown, TX 77520, US

72 Inventor/es:

WANG, YU, FENG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 643 228 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

Plantas y procedimientos para formar polímeros

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio y prioridad con respecto a la Solicitud US N.º 13/600.600 presentada el 31 de agosto de 2012.

Campo de la invención

La divulgación se refiere a plantas y procedimientos de polimerización para formar polímeros, en particular a plantas y procedimientos de polimerización continua en solución.

Antecedentes de la invención

10 Los procedimientos continuos de polimerización en solución generalmente incluyen la adición de catalizador a un monómero y una mezcla de disolventes. La mezcla puede ser retro-mezclada proporcionando un polímero uniforme en un entorno sustancialmente sin gradiente de concentración. El documento WO 94/00500 (Panel et al.) describe una polimerización en solución usando metaloceno en un reactor de tanque agitado continuo, que puede estar en una disposición de reactores en serie, para preparar una diversidad de productos.

15 El calor de la reacción de polimerización, denominado exoterma, puede ser absorbido por la mezcla de reacción. Alternativa o adicionalmente, el calor de reacción puede retirarse mediante un sistema de refrigeración, por enfriamiento externo de las paredes del recipiente del reactor, o mediante superficies de intercambio de calor internamente dispuestas enfriadas mediante un fluido de intercambio de calor.

20 Durante el transcurso de la polimerización, normalmente, una parte predominante de los monómeros se consume y los polímeros formados se disuelven en el disolvente. Normalmente, cuanto mayor es la concentración del polímero, mayor es la viscosidad de la mezcla de reacción de polimerización que contiene el polímero, disolvente y componentes sin reaccionar. La mezcla pasa desde el reactor de polimerización hasta la sección de acabado en la que el polímero, disolvente y monómero sin reaccionar se separan. En la etapa de acabado, el disolvente y los monómeros sin reaccionar se separan progresivamente de la mezcla de reacción hasta que el polímero se puede conformar para dar lugar a una pella sólida o bala. El disolvente y monómero separados se pueden reciclar al reactor de polimerización.

25 Se sabe que las soluciones de polímeros pueden experimentar una separación de fases a la temperatura de solución crítica inferior, estando favorecida la separación de fases por temperaturas elevadas y/o presiones bajas. La selección de los disolventes afecta también a las condiciones en que se produce la separación de fases.

30 El fenómeno de la separación de fases es una consideración a la hora de escoger el disolvente de polimerización. Se deberían escoger las conversiones apropiadas de monómero de polimerización (especialmente para monómeros volátiles), temperaturas y presiones, para condiciones concretas de combinación de polímero/disolvente, con el fin de evitar una separación de fases no deseada dentro del reactor. Por ejemplo, los disolventes como hexano pueden requerir una presión elevada por encima de 5 MPa para evitar condiciones de dos fases para la polimerización de olefinas; los disolventes como octano pueden mantener condiciones homogéneas de una fase a presiones inferiores.

35 El fenómeno de la separación de fases se puede disponer tras la etapa de reacción para separar el disolvente volátil y los monómeros sin reaccionar por una parte, y los polímeros por otra. En ese caso, se estimula la separación a una temperatura bastante por encima de la temperatura de solución crítica inferior, para permitir que el polímero forme una fase concentrada. Algunos artículos anticipados explican que los principios generales incluyen: "A Low-Energy Solvent Separation Method," por T. G. Gutowski et al, Polymer Engineering and Science, Marzo de 1983, Vol. 23, N.º 4, pp 230-237; "Lower Critical Solution Temperature Behavior of Ethylene Propylene Copolymers in Multicomponent Solvents" por C. A. Irani et al. en Journal of Applied Polymer Science (1986), Vol. 31, pp 1879-1899; "Separating Polymer Solutions with Supercritical Fluids" por by Mark A. McHugh et al en Macromolecules 1985, Vol. 18, pp.674-680; "Critical dynamics and phase separation kinetics in dynamically asymmetric binary fluids: New dynamic universality class of polymer mixtures or dynamic crossover?" por Hajime Tanaka en Journal of Chemical Physics, 1 de abril de 1994, 100 (7), pp. 5323-5337; "Short Chain Branching Effect on the Cloud Point Pressures of Ethylene Copolymers in Subcritical and Supercritical Propane" por S. J. Han et al. en Macromolecules 1998, Vol. 31, pp. 2533-2538.

40 La sección de acabado también puede comprender un desvolatilizador, en particular un desvolatilizador de vacío en el que el polímero fundido se expone a vacío, al tiempo que se agita de forma intensiva para extraer los volátiles, tales como el disolvente y el monómero residual, con el fin de reducir el nivel de componente(s) volátil(es) en el polímero final hasta un nivel deseado.

45 Las patentes de US 6.881.800 y 7.163.989 se refieren a procedimientos y plantas de polimerización continua en solución. Dichas plantas y procedimientos incluyen una fuente de presión, un reactor de polimerización aguas abajo

de dicha fuente de presión, un dispositivo de disminución de presión aguas abajo de dicho reactor de polimerización, y un separador aguas abajo de dicho dispositivo de disminución de presión, en el que la fuente de presión es suficiente para proporcionar presión a dicha mezcla de reacción durante la operación de dicha planta de procesado, para producir una mezcla de reacción líquida de fase individual en dicho reactor y una mezcla de reacción líquida de dos fases en dicho separador en ausencia de una fuente de presión adicional entre dicho reactor y dicho separador.

Se conocen muchos tipos de catalizadores de polimerización de olefinas, incluyendo catalizadores de cromo, Ziegler-Natta y catalizadores de sitio único (SSC) o catalizadores de metalloceno. El uso de catalizadores de sitio único se asocia con pobre solubilidad en hidrocarburos alifáticos saturados y no polares, que normalmente se usan para polimerización en solución homogénea. Como resultado de ello, se puede usar un disolvente de catalizador aromático, tal como tolueno. No obstante, esto, a su vez, puede complicar la separación de disolvente para evitar la acumulación de tolueno en el reactor que conduce a contaminación ambiental y un coste añadido de mantenimiento.

El documento 98/02471 divulga un procedimiento para polimerizar etileno, alfa-olefina y opcionalmente monómeros de dieno. El procedimiento comprende las etapas de poner en contacto: (1) etileno; (2) al menos una alfa-olefina C₃-C₂₀ alifática; (3) opcionalmente al menos un dieno C₄-C₂₀; (4) un catalizador, comprendiendo el catalizador (a) un complejo de metalloceno y (b) un activador; y (5) un disolvente. El procedimiento puede llevarse a cabo en reactores individuales o múltiples, y si se usan reactores múltiples, los reactores pueden configurarse en serie o en paralelo. Se retira el disolvente de la corriente de polímero en una operación de recuperación de disolvente de primera etapa anhidra, de forma que la concentración de sólidos de la corriente de producto aumente en al menos 100 por ciento. Se retira el disolvente adicional en una operación de recuperación de disolvente de segunda etapa anhidra a partir del producto de la operación de recuperación de disolvente de primera etapa, de forma que la concentración de sólidos de la corriente de producto supere un 65 por ciento en peso.

Se sabe que los polímeros preparados por medio de polimerizaciones en solución continuas y ordinarias contienen una cantidad relativamente elevada de componente(s) volátil(es) que, con frecuencia, hace que resulte necesario el tratamiento adicional, tal como retro purga en la extrusión posterior. En el caso de que los polímeros deseados tengan una viscosidad relativamente baja, la velocidad de formación de pellas de los polímeros preparados de este modo en la sección de acabado todavía no resulta ideal.

Por tanto, todavía son necesarios procedimientos continuos en solución mejorados y plantas que proporcionen una o más de las ventajas siguientes: producir polímeros que contienen una cantidad de traza de componente(s) volátil(es) con un requisito mínimo de equipamiento adicional y costes mínimos de operación en un intervalo amplio de ventanas de operación que incluyen temperaturas de polimerización variables; producir un amplio espectro de polímeros, en particular polímeros de pesos moleculares medios que varían ampliamente, distribuciones de peso molecular y/o contenidos de comonómero; permitir la producción de polímeros que tienen pesos moleculares útiles a temperaturas elevadas (por ejemplo, por encima de 150 °C); y aumentar la velocidad de formación de pellas de los polímeros en la sección de acabado.

Se puede encontrar información adicional sobre antecedentes en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.912.698, 5.599.885, documentos WO 94/00500, WO 92/14766, WO2011/087728, WO2011/087729, WO2011/087730 y WO2011/087731.

Sumario de la invención

La presente invención, en un aspecto, proporciona un procedimiento de formación de un polímero que comprende las etapas de : (a) proporcionar una alimentación que tiene uno o más monómero(s) de olefina y un disolvente; (b) poner en contacto la alimentación con un catalizador para formar una mezcla de reacción; (c) tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero; (d) tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero; (e) desvolatilizar la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero; y (x) ajustar entre la etapa (c) y la etapa (e) la temperatura de la primera y/o segunda fases ricas en polímero.

La presente invención, en otro aspecto, proporciona una planta para la formación de un polímero, comprendiendo la planta: un reactor para polimerizar monómeros para formar una mezcla de reacción; un primer separador aguas abajo del reactor para tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero; un segundo separador aguas abajo del primer separador para tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero; un desvolatilizador aguas abajo del segundo separador para retirar el(los) componente(s) volátil(es) de la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero; y una o más unidades de ajuste de temperatura para ajustar la temperatura de la primera y/o segunda fases ricas en polímeros en una o más ubicaciones aguas abajo del primer separador y aguas arriba del desvolatilizador.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una configuración esquemática de planta y flujo de procedimiento en una realización de la invención en la que la unidad de ajuste de temperatura se dispone aguas abajo del primer separador y aguas arriba del segundo separador.

La Figura 2 muestra una configuración esquemática de planta y flujo de procedimiento en otra realización de la

invención en la que la unidad de ajuste de temperatura se dispone aguas abajo del segundo separador y aguas arriba del desvolatilizador.

La Figura 3 muestra una configuración esquemática de planta y flujo de procedimiento en otra realización de la invención en la que una unidad de ajuste de temperatura se dispone aguas abajo del primer separador y aguas arriba del segundo separador y una unidad de ajuste de temperatura adicional se dispone aguas abajo del segundo separador y aguas arriba del desvolatilizador.

Descripción detallada de la invención

Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se ha descubierto que la temperatura de la fase rica en polímero tiene efectos significativos sobre la eficiencia de la retirada de disolvente aguas abajo del desvolatilizador y la velocidad de formación de pellas durante la etapa de formación de pellas. Si el polímero deseado tiene una viscosidad relativamente elevada, se ha descubierto que los componentes volátiles presentes en la fase rica en polímero se reducen en 100 ppm en peso al aumentar un grado Fahrenheit (°F) la temperatura de la fase rica en polímero alimentada al desvolatilizador. Además, si el polímero deseado tiene una viscosidad relativamente baja, se ha descubierto que, durante la etapa de formación de pellas del polímero desvolatilizado, cuanto menor es la temperatura del polímero desvolatilizado, mayor es la velocidad de formación de pellas del polímero, debido a la mayor resistencia en masa fundida durante la cristalización. De este modo, se pueden eliminar los cuellos de botella en el procedimiento de producción mediante calentamiento y/o refrigeración de la fase rica en polímero dependiendo de la etapa de producción.

En una realización, se proporciona un procedimiento de formación de un polímero que comprende las etapas de: (a) proporcionar una alimentación que tiene uno o más monómero(s) de olefina y un disolvente; (b) poner en contacto la alimentación con un catalizador para formar una mezcla de reacción; (c) tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero; (x) aumentar o disminuir la temperatura de la primera fase rica en polímero; (d) tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero; y (e) desvolatilizar la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero.

En otra realización, se proporciona un procedimiento de formación de un polímero que comprende las etapas de: (a) proporcionar una alimentación que tiene uno o más monómero(s) de olefina y un disolvente; (b) poner en contacto la alimentación con un catalizador para formar una mezcla de reacción; (c) tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero; (d) tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero; (x) aumentar o disminuir la temperatura de la segunda fase rica en polímero; y (e) desvolatilizar la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero.

En otra realización, se proporciona un procedimiento

de formación de un polímero que comprende las etapas de: (a) proporcionar una alimentación que tiene uno o más monómero(s) de olefina y un disolvente; (b) poner en contacto la alimentación con un catalizador para formar una mezcla de reacción; (c) tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero; (x) aumentar o disminuir la temperatura de la primera fase rica en polímero; (d) tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero; e (y) aumentar o disminuir la temperatura de la segunda fase rica en polímero; y (e) desvolatilizar la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero.

En otra realización, se proporciona una planta de formación de un polímero, comprendiendo la planta un reactor para polimerizar monómeros para formar una mezcla de reacción; un primer separador aguas abajo del reactor apropiado para tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero; una unidad de ajuste de temperatura aguas abajo del primer separador para aumentar o disminuir la temperatura de la primera fase rica en polímero; un segundo separador aguas abajo de la unidad de ajuste de temperatura apropiado para tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero, en la que el polímero está más concentrado en la primera fase rica en polímero; y un desvolatilizador aguas abajo del segundo separador apropiado para retirar el(los) componente(s) volátil(es) de la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero.

En otra realización, se proporciona una planta de formación de un polímero, comprendiendo la planta un reactor para polimerizar monómeros para formar una mezcla de reacción; un primer separador aguas abajo del reactor apropiado para tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero; un segundo separador aguas abajo del primer separador apropiado para tratar la primera fase rica en polímero para formar la segunda fase rica en polímero, en la que el polímero está más concentrado que en la primera fase rica en polímero; una unidad de ajuste de temperatura aguas abajo del segundo separador apropiada para aumentar en una realización o disminuir en otra realización, la temperatura de la segunda fase rica en polímero; y un desvolatilizador aguas abajo de la unidad de ajuste de temperatura apropiado para retirar el(los) componente(s) volátil(es) de la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero.

En otra realización, se proporciona una planta de formación de un polímero, comprendiendo la planta un reactor para polimerizar monómeros para formar una mezcla de reacción; un primer separador aguas abajo del reactor apropiado para tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero; una unidad de ajuste de temperatura aguas abajo del primer separador para aumentar o disminuir la temperatura de la primera fase rica en

polímero; un segundo separador aguas abajo de la unidad de ajuste de temperatura apropiado para tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero, en la que el polímero está más concentrado que en la primera fase rica en polímero; una unidad adicional de ajuste de temperatura aguas abajo del segundo separador apropiada para aumentar o disminuir la temperatura de la segunda fase rica en polímero; y aguas abajo de la unidad adicional de ajuste de temperatura, un desvolatilizador apropiado para retirar el(los) componente(s) volátil(es) de la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero.

En una o más realizaciones preferidas, el reactor puede ser un reactor individual o reactores múltiples, por ejemplo dos reactores dispuestos en paralelo o en serie. Cada reactor puede ser un reactor de tanque agitado continuo. En una o más realizaciones preferidas, se disponen dos reactores en paralelo o en serie, y el volumen interno del primer reactor con respecto al volumen interno del segundo reactor puede tener un valor mínimo de relación de 50:50, 55:45, 60:40, 65:35, 70:30, 80:10, 85:15 o 90:10, y un valor máximo de relación de 55:45, 60:40, 65:35, 70:30, 80:20, 85:15, 90:10 o 95:5, con tal de que el valor máximo de relación sea mayor que el valor mínimo de relación. Las mezclas de reacción procedentes de los dos reactores se combinan y se hacen pasar al primer separador. En una o más realizaciones, el(los) reactor(es) puede ser un reactor apropiado para la polimerización continua en solución, por ejemplo, un tanque de flujo agitado de forma continua.

Ahora se describe la presente invención por medio de la ilustración de una polimerización continua en solución, pero la presente invención no se limita a las polimerizaciones continuas en solución, y las personas comunes expertas en la técnica comprenderán que, dentro del mérito y espíritu de la presente invención, las plantas y procedimientos resultarán deseables para diversos tipos de polimerizaciones.

Los monómeros y los catalizadores se pueden proporcionar al(a los) reactor(es) por medio de cualquier unidad o aparato apropiado. La planta puede comprender una unidad de suministro de alimentación para proporcionar una alimentación que tenga uno o más monómeros de olefina en un disolvente, por ejemplo, un disolvente de hidrocarburo. La planta de la presente invención puede comprender también una unidad de suministro de catalizador apropiada para proporcionar un catalizador al reactor. Las unidades de suministro de alimentación apropiadas para proporcionar una alimentación de uno o más monómeros de olefina en un disolvente al reactor pueden ser cualquier aparato apropiado, pero normalmente incluyen un conducto para el suministro de cada uno de los monómeros, un conducto para el suministro de disolvente reciclado, y un conducto para el suministro de disolvente nuevo. Cada uno de estos conductos puede alimentarse a un conducto de alimentación común antes de la entrada al reactor. Se puede usar una bomba o bombas para impulsar la alimentación al reactor o reactores y para presurizar la alimentación hasta la presión deseada. Las unidades de suministro de catalizador apropiadas para proporcionar un catalizador al reactor pueden ser cualquier aparato apropiado, pero normalmente incluyen un conducto para el suministro del catalizador, y opcionalmente una bomba o bombas para impulsar el catalizador hasta el reactor o reactores.

El primer separador (por ejemplo "separador de fase líquida" de la presente memoria) puede ser un aparato en el que la mezcla de reacción líquida puede quedar expuesta a condiciones en las que se puede separar en dos fases líquidas-una primera fase rica en polímero y una fase pobre.

El segundo separador (por ejemplo, "tanque separador" en la presente memoria) puede ser un aparato en el que la primera fase rica en polímero puede quedar expuesta a condiciones en las que se puede separar en una fase de vapor y una segunda fase rica en polímero en la que el polímero está más concentrado que en la primera fase rica en polímero.

La unidad de ajuste de temperatura puede ser cualquier dispositivo a través del cual la primera y/o la segunda fase rica en polímero se pueden calentar o enfriar antes de pasar al interior del dispositivo aguas abajo de la unidad de ajuste de temperatura. Preferentemente, la unidad de ajuste de temperatura es un intercambiador de calor. Preferentemente, el intercambiador de calor comprende tubos con o sin elemento de mezcla interno o tubos paralelos con distribuidores, para evitar una mala distribución de la fase rica en polímero. El medio de intercambio de calor puede ser un aceite, vapor, agua, etc.

El desvolatilizador puede ser cualquier dispositivo en el que la segunda fase rica en polímero puede quedar expuesta a una presión baja, preferentemente a vacío, al tiempo que se agita, amasa, se somete a extrusión o se pulveriza para exponer una nueva superficie, provocando de este modo que el disolvente residual adicional y el monómero se evaporen y salgan. Los desvolatilizadores a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, desvolatilizador de vacío, un dispositivo de extrusión con purga, un recipiente de vaporización instantánea, un evaporador de cadena descendente o un evaporador de película fina. Los desvolatilizadores útiles también incluyen los descritos en la patentes de Estados Unidos Nos. 5.453.158, 4.490.472, 3.917.507, 3.799.234, 3.797.550 y 2.804.920; la patente de Estados Unidos N°. Publicación 2011/172383 y el documento WO2011/087730.

En una o más realizaciones, las plantas además incluyen unidades de adición de estabilizador para añadir un estabilizador a la segunda fase rica en polímero en una ubicación aguas abajo del segundo separador y aguas arriba del desvolatilizador de vacío. Los detalles adicionales con respecto a la adición del estabilizador se describen en el documento WO2011/087731.

- Aumentando la presión por medio, por ejemplo, de una bomba por encima de 2 MPa, por encima de 5 MPa, por encima de 7,5 MPa, por encima de 12 MPa, o por encima de 15 MPa, se puede evitar la formación de condiciones de dos fases en la disposición del reactor y la disposición de calentamiento bajo un amplio intervalo de condiciones de polimerización y temperatura. Además, se puede usar una amplia variedad de catalizadores en el procedimiento.
- 5 Dicha amplia variedad de catalizadores se puede usar para preparar materiales de peso molecular medio alto y/o bajo en condiciones de producción optimizadas. El uso de una bomba por separado para estimular la presión de la mezcla de reacción viscosa entre el reactor y el primer separador puede ser opcional (dichas bombas son más costosas que las bombas de alimentación de baja viscosidad). La presión de la bomba también disminuye en cascada durante el procedimiento y se combina con la ausencia de vaporización para la etapa inicial de separación
- 10 de disolvente, para reducir los requisitos globales de bombeo durante el acabado. La presión de la bomba hace avanzar la mezcla de reacción viscosa hasta el medio de reducción de presión aguas arriba del primer separador, sin permitir la separación de fases antes del medio de reducción de presión. En una realización preferida, la presión de la bomba hace avanzar de forma adicional una o ambas fases separadas hasta los sistemas de fraccionamiento o los dispositivos de purificación adicionales aguas abajo.
- 15 Preferentemente, se añade un supresor de catalizador aguas abajo del reactor o reactores y aguas arriba del primer separador para evitar la polimerización adicional de la mezcla de reacción caliente durante la separación. Se hace pasar la fase pobre a través de un aparato de refrigeración, que puede comprender un intercambiador de integración de calor y un dispositivo de refrigeración final, y opcionalmente un secador que comunica de nuevo con el lado de entrada de la bomba. Se somete la primera fase rica en polímero a una retirada de disolvente adicional aguas abajo
- 20 para obtener un polímero sólido.
- La adición del supresor de catalizador permite aumentar la temperatura sin arriesgar la polimerización adicional, con el fin de facilitar el reciclaje directo, tras la retirada de cualquier supresor sobrante, del disolvente separado y el monómero hasta las unidades de suministro de alimentación en el lado de entrada de la bomba. El término "directo" significa que la fase pobre generalmente no precisa fraccionamiento.
- 25 Preferentemente, el consumo de energía por polímero unitario producido es bajo, con los sistemas sencillos de integración de energía y recuperación de disolvente. Esto contribuye a minimizar las descargas a la atmósfera y a la recuperación de calor procedente del efluente sobre el separador de la fase líquida.
- Preferentemente, el primer separador se conecta a un intercambiador de calor dispuesto aguas abajo del primer separador, antes de la conexión al segundo separador, como se muestra en las Figuras 1 y 3. El intercambiador de calor se puede usar para aumentar o disminuir la temperatura de la primera fase rica en polímero para ajustar la
- 30 temperatura de la misma.
- El primer separador opera a una presión menor que la presión de la mezcla de reacción para permitir que la mezcla de reacción líquida se separe en la primera fase rica en polímero y la fase pobre. Preferentemente, la presión del primer separador es de 2 MPa, 2,5 MPa, 3 MPa o 4 MPa hasta 15 MPa, 12 MPa, 10 MPa, 8 MPa o 6 MPa. La primera fase rica en polímero del primer separador se puede hacer pasar a través del intercambiador de calor para
- 35 aumentar o disminuir la temperatura de la primera fase rica en polímero. Preferentemente, la fase pobre procedente del primer separador se hace pasar en forma líquida a un aparato de retirada de hidrógeno para retirar el hidrógeno añadido o generado durante la polimerización. El aparato de retirada de hidrógeno puede comprender una unidad para el contacto de un vapor separador con la fase pobre en una disposición de flujo en contra-corriente, para concentrar el hidrógeno en la fase de vapor para la retirada a partir del reciclaje de la fase pobre.
- 40 Aguas abajo de la unidad de ajuste de temperatura, la primera fase rica en polímero entra en un segundo separador que opera a una presión tal que el disolvente y los monómeros residuales pueden vaporizarse para formar una fase de vapor y una segunda fase rica en polímero en la que el polímero está más concentrado que en la primera fase rica en polímero. Preferentemente, el segundo separador opera a una presión diferente para permitir la alimentación de la fase de vapor en el sistema de fraccionamiento y purificación, sin que se requiera un compresor por separado. Preferentemente, dicha presión es generalmente mayor de 0,05 MPa, 0,1 MPa o 0,2 MPa. Se puede aumentar la presión en el segundo separador hasta un nivel entre 0,5 MPa y 2 MPa, para ajustar la viscosidad de la solución y facilitar la alimentación de la segunda fase rica en polímero para desvolatilización aguas abajo del segundo separador. La fase de vapor separada de la primera fase rica en polímero se puede llevar opcionalmente hasta una
- 45 torre de fraccionamiento en forma de vapor dispuesto aguas abajo del tanque separador para su purificación.
- Preferentemente, antes de hacer pasar la segunda fase rica en polímero al desvolatilizador, se puede hacer pasar a través de una unidad adicional de ajuste de temperatura, por ejemplo, un intercambiador de calor como se muestra en las Figuras 2 y 3. La segunda fase rica en polímero se puede calentar o enfriar a través del intercambiador de calor en base a los efectos deseados de la producción de polímero.
- 55 La segunda fase rica en polímero puede comprender al menos un 50 % en peso, al menos un 60 % en peso o al menos un 70 % en peso del polímero, basado en el peso de la segunda fase rica en polímero. La fase de vapor se puede separar en forma de corriente de cabecera a partir del segundo separador y la segunda fase rica en polímero se puede normalmente recoger en la parte inferior del segundo separador desde donde pasa a través de una salida al interior de un conducto y fluye con el tiempo hasta el desvolatilizador.

La planta preferentemente comprende una bomba, por ejemplo una bomba de engranajes dispuesta aguas arriba o aguas abajo del intercambiador de calor para extraer la segunda fase rica en polímero enfriada del segundo separador y bombearla hasta la entrada del desvolatilizador.

5 Preferentemente, el nivel de sustancias volátiles (normalmente el disolvente residual y el monómero) presentes en la segunda fase rica en polímero puede ser menor de un 30 % en peso, o menor de un 20 % en peso, o menor de un 10 % en peso. El nivel de sustancias volátiles en el producto polimérico aguas abajo del desvolatilizador es preferentemente no mayor de un 0,5 % en peso, o no mayor de un 0,1 % en peso, o no mayor de un 0,08 % en peso o no mayor de un 0,06 % en peso, o no mayor de un 0,05 % en peso o no mayor de un 0,03 % en peso.

10 Preferentemente, la presión en el desvolatilizador no es mayor de 55 mm de Hg, o no mayor de 30 mm de Hg, o no mayor de 20 mm de Hg, o no mayor de 15 mm de Hg. La temperatura preferentemente es de 150 °C a 270 °C.

15 Preferentemente, el disolvente es un disolvente no polar que no se coordina o interfiere con el catalizador de forma significativa, para inhibir la acción catalítica del sistema de catalizador. Preferentemente, el procedimiento usa un disolvente basado en alcano de bajo punto de ebullición, o sus mezclas, que puede ser lineal o ramificado, como los que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 7 átomos de carbono, opcionalmente mezclados con otros alcanos de peso molecular más elevado o más bajo. El disolvente es preferentemente hexano y/o isohexano.

El polímero puede proceder de monómeros que comprenden mono-olefinas tales como etileno o propileno u otras alfa-olefinas superiores que tienen de 4 a 10 átomos de carbono. Esta combinación proporciona una mezcla que se puede separar de forma sencilla dentro del separador de fase líquida.

20 Las presiones de trabajo en el(los) reactor(es) descrito(s) en la presente memoria pueden ser de 8 MPa o más, 9 MPa o más; 10 MPa o más y especialmente 12 MPa o más, o incluso 14 MPa o más. Puede suceder que el límite superior de presión no esté críticamente restringido, sino normalmente puede ser de 20 MPa o menos, preferentemente 18 MPa o menos, o 15 MPa o menos, o 14 MPa o menos, o 12 MPa o menos. Preferentemente, la presión es suficiente para mantener la mezcla de reacción en una fase individual hasta el punto del medio de
25 reducción de presión y para proporcionar la presión de trabajo necesaria para transportar los fluidos a través de la planta.

30 La temperatura de alimentación puede variar dependiendo de la exoterma disponible y el alcance de la conversión monomérica deseada para alcanzar la temperatura de polimerización. Preferentemente, la temperatura no es mayor de 40 °C, o no mayor de 20 °C, o no mayor de 0 °C, o no mayor de -20 °C, y es preferentemente menor de -20 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de -20 °C a -40 °C. La temperatura de polimerización puede variar desde el peso molecular deseado de los polímeros que permite la influencia de cualquier agente de transferencia de cadena, por ejemplo el hidrógeno añadido. En un procedimiento de reactores en serie, la temperatura de los sucesivos reactores se puede aumentar progresivamente en incrementos dependiendo de la naturaleza de la polimerización que tenga lugar en dichos reactores. Preferentemente, la temperatura de polimerización para los polímeros que comprenden
35 predominantemente (por ejemplo, un 50 % o más) unidades procedentes de etileno es de al menos 100 °C, o al menos 150 °C, o incluso 200 °C o más, variando a partir de los polímeros deseados. La temperatura preferentemente no supera la temperatura de descomposición de polimerización o la temperatura a la cual el catalizador puede aguantar la reacción de polimerización.

40 Sobre todo, la exoterma puede conducir a un diferencial de temperatura entre la temperatura de entrada del reactor de polimerización y la temperatura de salida desde 50 °C a 220 °C o hasta 250 °C. En una o más realizaciones preferidas, realizando la alimentación a menos 40 °C y permitiendo que la exoterma aumente la temperatura hasta 210 °C, se puede obtener un procedimiento altamente eficiente para producir polímeros de bajo peso molecular. Para los polímeros de alto peso molecular, puede suceder que el aumento de temperatura no esté restringido por
45 medio de temperaturas de alimentación más altas y/o de reactor más bajas, con el fin de evitar la viscosidad excesiva en la solución de reactor que provocaría la degradación del rendimiento de mezcla del reactor, causando de este modo polímeros no uniformes.

50 La concentración de monómero puede depender de los tipos de polímero objetivo y peso molecular, las conversiones asociadas de monómero en polímero y la temperatura de operación. Preferentemente, la concentración de monómero es mayor de un 10 % en peso, o un 15 % en peso, y preferentemente menor de un 80 % en peso, 70 % en peso o 60 % en peso. La presión de vapor total de todos los componentes puede ser menor de un 100 % en peso de la presión del reactor a la temperatura de la corriente, para evitar la formación de burbujas de vapor. En general, se prefieren concentraciones de monómero elevadas para mejorar la separación de la fase líquida en el separador de fase líquida.

55 La(s) invención(es) descrita(s) en la presente memoria se puede llevar a cabo con cualquier catalizador apropiado, por ejemplo, un catalizador Ziegler Natta, un catalizador de sitio único (SSC) o un catalizador de metaloceno. En una o más realizaciones preferidas, se puede usar un catalizador SSC o un catalizador de metaloceno. Para los fines de la presente memoria descriptiva de patente, el término "metaloceno" se define en la presente memoria por contener uno o más restos de ciclopentadienilo en combinación con un metal de transición de la Tabla Periódica de los

Elementos. Estos generalmente contienen un metal de transición de los Grupos 3 a 10 de la Tabla Periódica; y al menos un ligando complementario que permanece unido al metal de transición durante la polimerización. Preferentemente, el metal de transición se usa en estado catiónico y se estabiliza por medio de un cocatalizador o activador. Se prefieren especialmente los metalocenos del Grupo 4 de la Tabla Periódica tales como titanio, hafnio o circonio, que se usan en la polimerización en estado catiónico monovalente y tienen uno o dos ligandos complementarios como se describe con más detalle a continuación. Las características importantes de dichos catalizadores para la polimerización de coordinación serían el ligando susceptible de abstracción y ese ligando en el que se puede insertar el grupo etileno (olefínico).

Preferentemente, el catalizador es un catalizador de metal de transición de ligando voluminoso. El "ligando voluminoso" contiene una multiplicidad de átomos ligados, preferentemente átomos de carbono, que forman un grupo, que puede ser cíclico con uno o más heteroátomos. El ligando voluminoso puede ser un derivado ciclopentadienilo de tipo metaloceno, que pueden ser mono- o poli-nuclear. Se pueden ligar uno o más ligandos voluminosos al átomo de metal de transición. Se puede asumir que el ligando voluminoso, de acuerdo con la teoría científica de la prevalencia, permanece en posición durante el transcurso de la polimerización, para proporcionar un efecto de polimerización homogéneo. Se pueden ligar o coordinar otros ligandos al metal de transición, preferentemente aptos para desligado por parte de un co-catalizador o activador, tal como un grupo saliente de halógeno o hidrocarbilo. Se puede asumir que el desligado de cualquiera de dichos ligandos conduce a la creación de un sitio de coordinación en el que se puede insertar el monómero de olefina dentro de la cadena polimérica. Preferentemente, el átomo de metal de transición es un metal de transición del Grupo 4, 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos. Más preferentemente, el átomo de metal de transición es un átomo del Grupo 4.

Los catalizadores de metaloceno se pueden usar con un cocatalizador que puede ser un alumoxano, preferentemente metilalumoxano que tiene un grado medio de oligomerización de 4 a 30, como viene determinado por medio de osmometría de presión de vapor. El alumoxano puede modificarse para proporcionar solubilidad en los alcanos lineales o se puede usar en suspensión, pero generalmente se usa a partir de una solución de tolueno. Dichas soluciones pueden incluir trialkil aluminio sin reaccionar y la concentración de alumoxano se puede indicar generalmente en moles de Al por litro, de forma que el número incluye cualquier trialkil aluminio que no haya reaccionado para formar un oligómero. El alumoxano, cuando se usa como cocatalizador, puede usarse generalmente en exceso molar, en una relación en moles de 50 o más, preferentemente de 100 o más, y preferentemente de 1000 o menos, preferentemente de 500 o menos, con respecto al metal de transición.

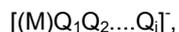
El SSC se puede seleccionar preferentemente entre una amplia gama de SSC disponibles para adaptar el tipo de polímero que se prepara y la ventana de procesamiento asociada al mismo de tal forma que se pueda producir el polímero en las condiciones de procesamiento a una actividad de al menos 40.000 g de polímero por gramo de SSC (o un metaloceno), preferentemente al menos 60.000 o incluso más de 100.000 g de polímero por gramo de SSC. Permitiendo la producción de los diferentes polímeros en diferentes ventanas de operación con una selección optimizada del catalizador, se pueden usar SSC y componentes de catalizador complementarios en pequeñas cantidades, también con la utilización opcional de pequeñas cantidades de agentes de neutralización. El supresor se puede usar igualmente en cantidades pequeñas y, después, se pueden introducir diversos métodos rentables que permitan el reciclaje del disolvente no polar y el tratamiento para retirar los contaminantes polares antes de la reutilización en el(los) reactor(es) de polimerización.

También se puede usar un metaloceno con un co-catalizador que puede ser un anión que no es de coordinación (la expresión "anión que no es de coordinación" tal y como se usa en la presente memoria incluye aniones débilmente coordinados, y la coordinación puede ser suficientemente débil en cualquier caso como queda evidenciado por el avance de la polimerización para permitir la inserción del componente de monómero insaturado). El anión que no es de coordinación se puede proporcionar y hacer reaccionar con el metaloceno de cualquier manera descrita en la técnica.

El precursor del anión que no es de coordinación se puede usar con un metaloceno proporcionado en un estado de valencia reducido. El precursor puede experimentar una reacción redox. El precursor puede ser un par iónico, a partir del cual se puede neutralizar el catión precursor y/o eliminar en cierto modo. El catión precursor puede ser una sal de amonio como en los documentos EP 0277003 y EP 0277004. El catión precursor puede ser un derivado de trifenilcarbonio.

El anión que no es de coordinación puede ser un anión basado en un elemento no carbonado del Grupo 10-14 con sustitución de tetra-arilo y halogenado, especialmente los que tienen átomos de hidrógeno sustituidos por grupos de flúor sobre los grupos arilo, o sobre los sustituyentes alquilo de esos grupos arilo.

Los complejos de co-catalizador de elemento del Grupo 10-14 eficaz, en una realización preferida, procedentes de una sal iónica, comprenden un complejo aniónico de elemento del Grupo 10-14 tetracoordinado, en el que el anión puede venir representado como:



en la que M es uno o más metal o metaloide del Grupo 10-14, preferentemente boro o aluminio, y cada Q es un

ligando eficaz para proporcionar efectos estéricos o electrónicos que dan lugar a $[(M')Q_1Q_2...Q_n]^-$ apropiado como anión que no es de coordinación, como se comprende en la técnica, o un número suficiente de Q son de tal manera que $[(M')Q_1Q_2...Q_n]^-$ en su totalidad sea un anión eficaz de coordinación débil o que no es de coordinación. Los sustituyentes Q a modo de ejemplo incluyen específicamente grupos arilo fluorados, preferentemente grupos arilo perfluorados, e incluyen grupos Q sustituidos que tienen sustituyentes adicionales a la sustitución de flúor, tal como grupos hidrocarbilo fluorados. Los grupos arilo fluorados preferidos incluyen fenilo, bifenilo, naftilo y sus derivados.

El anión que no es de coordinación se puede usar en cantidades aproximadamente equimolares con respecto al componente de metal de transición, tal como al menos 0,25, preferentemente 0,5, y especialmente 0,8 y tal como no más de 4, preferentemente 2 y especialmente 1,5.

Los compuestos de metalloceno representativos pueden tener la fórmula:



en la que L^A es un ligando complementario de hetero-ciclopentadienilo o ciclopentadienilo sustituido ligado a M mediante enlace- π ; L^B es un miembro de la clase de ligandos complementarios definido por L^A , o es J, un ligando complementario de hetero-átomo ligado a M mediante enlace- σ ; los ligandos L^A y L^B pueden formar un puente covalente de forma conjunta a través del grupo de enlace del elemento del Grupo 14; L^C_i es un ligando no oxidante y neutro opcional que tiene un enlace dativo con M (i es igual a 0 a 3); M es un metal de transición del Grupo 4 o 5; y, D y E son ligandos lábiles mono-aniónicos de forma independiente que tienen cada uno de ellos un enlace- σ con M, opcionalmente formando un puente uno con el otro o L^A o L^B . Los ligandos mono-aniónicos pueden ser desplazados por un activador apropiado para permitir la inserción de un monómero polimerizable o un macro-monómero para polimerización de coordinación sobre el sitio de coordinación vacante del componente de metal de transición.

Los compuestos de metal de transición que no son de metalloceno representativos que se pueden usar como SCC también incluyen tetrabencil circonio, tetra bis(trimetilsililmetil) circonio, oxotris(trimetilsilil) vanadio, tetrabencil hafnio, tetrabencil titanio, bis(hexametil disilazido)dimetil titanio, dicloruro de tris(trimetil silil metil) niobio y dicloruro de tris(trimetilsilil)tántalo.

Los compuestos de metal de transición organometálicos adicionales apropiados como catalizadores de polimerización de olefinas de acuerdo con los aspectos descritos en la presente memoria serán cualquiera de los del Grupo 3-10 que se puedan convertir mediante abstracción de ligando en un catión catalíticamente activo y se puedan estabilizar en ese estado electrónico activo por medio de un anión de coordinación débil o que no sea de coordinación, suficientemente lábil para ser desplazado por un monómero olefínicamente insaturado tal como etileno.

Se prefieren más los metallocenos que son derivados de bisciclopentadienilo de un metal de transición del Grupo 4, preferentemente circonio o hafnio, por ejemplo, como se divulga en el documento WO 99/41294. Ventajosamente, estos pueden ser derivados que contienen el ligando fluorenilo y un ligando ciclopentadienilo conectado por un átomo individual de carbono y silicio, por ejemplo, como se divulga en el documento WO 99/45040 y WO 99/45041. Más preferentemente, el anillo Cp no está sustituido y/o el puente contiene sustituyentes alquilo, de manera apropiada sustituyentes alquilsililo para contribuir a la solubilidad del metalloceno en alcanos, por ejemplo como se divulga en el documento WO 00/24792 y en el documento WO 00/24973. Otros metallocenos posibles incluyen los del documento WO 01/58912.

El documento EP 0418044 divulga un compuesto de monociclopentadienilo similar al del documento EP 0416815. Los compuestos similares se describen en la patente de ExxonMobil N.º EP 0420436. El documento WO 97/03992 muestra un catalizador en el que las especies Cp y un fenol están unidos por un enlace C o Si, tal como $Me_2C(Cp)(3-tBu-5-Me-2-fenoxi)TiCl_2$. El documento WO 2001/05849 divulga catalizadores de Cp-fosfinimina tal como $(Cp)((tBu)_3P=N)TiCl_2$.

Otros metallocenos apropiados pueden ser derivados de bisfluorenilo o derivados de indenilo sin puente, que pueden estar sustituidos en una o más posiciones del anillo condensado con restos que tienen el efecto de aumentar el peso molecular y permite indirectamente la polimerización a temperaturas elevadas tal como se describe en el documento EP 0693506 y en el documento EP 0 780 395.

Cuando se usan los catalizadores descritos anteriormente, el sistema de catalizador total general y adicionalmente comprende uno o más compuestos organometálicos como agente(s) de neutralización. Dichos compuestos, tal y como se usan en la presente solicitud, incluyen los compuestos eficaces para retirar impurezas polares del medio de reacción y para aumentar la actividad del catalizador. Las impurezas se pueden introducir de forma inadvertida con cualquier componente de reacción de polimerización, en particular con disolvente, monómero y alimentación de catalizador, y afectan de manera negativa a la estabilidad y actividad del catalizador. Puede tener como resultado una disminución o incluso supresión de la actividad del catalizador, en particular cuando los precursores aniónicos ionizantes activan el sistema de catalizador. Las impurezas o venenos del catalizador incluyen agua, oxígeno, compuestos orgánicos polares e impurezas metálicas. Preferentemente, se llevan a cabo etapas para retirar estos

venenos antes de la introducción en el recipiente de reacción, por ejemplo mediante tratamiento químico o técnicas de separación precisas después o durante la síntesis o preparación de los diversos componentes, pero todavía se usan normalmente ciertas cantidades menores del compuesto organometálico en el propio procedimiento de polimerización.

5 Normalmente, estos compuestos son compuestos organometálicos tales como los compuestos organometálicos del Grupo 13 de las patentes de Estados Unidos Nos. 5.153.157 y 5.241.025, Publicaciones Internacionales Nos. WO 91/09882, WO 94/03506, WO 93/14132 y WO 95/07941. Los compuestos a modo de ejemplo incluyen trietil aluminio, trietil borano, tri-isobutil aluminio, tri-n-octil aluminio, metilalumoxano e isobutil alumoxano. Alumoxano también se puede usar en cantidades de neutralización con otros medios de activación, por ejemplo, metilalumoxano
10 y tri-isobutil alumoxano con activadores basados en boro. Preferentemente, la cantidad de dichos compuestos a usar con los compuestos de catalizador se minimiza durante las reacciones de polimerización hasta esa cantidad eficaz para mejorar la actividad (y con esa cantidad necesaria para la activación de los compuestos de catalizador si se usa en con una doble función) ya que las cantidades en exceso pueden actuar como venenos del catalizador.

15 La invención como se ha explicado anteriormente permite las polimerizaciones de una amplia diversidad de tipos poliméricos y pesos moleculares. Hablando en términos generales, los polímeros proceden bien de etileno o bien de propileno como el componente dominante (por ejemplo, más de un 50 % en peso. Preferentemente, los polímeros pueden contener de un 5 % en moles a un 40 % en moles de comonómeros para variar la cristalinidad y la flexibilidad. Los comonómeros pueden ser alfa-olefinas (bajo cuya denominación se incluyen las olefinas cíclicas tales como estireno) que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como etileno (en el caso de un polímero que
20 consiste predominantemente en unidades procedentes de propileno), propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Se pueden incluir cantidades de los dienos tales como hexadieno, vinil norborneno, etiliden norborneno (ENB), norbornadieno, para favorecer la insaturación y/o la formación de ramificaciones largas formadas a partir de las unidades procedentes del monómero polimerizado.

25 En el caso del plastómero, el polímero que se puede producir incluye los siguientes aspectos: el comonómero es preferentemente una alfa-olefina que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, más preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 4 a 10 átomos de carbono. El etileno se puede polimerizar con al menos dos comonómeros para formar un terpolímero. El etileno se polimeriza preferentemente en una proporción de un 70 % en moles a un 99,99 % en moles, preferentemente de un 70 % en moles a un 97 % en moles, y más preferentemente de un 80 % en moles a un 95 % en moles de etileno con un contenido de un 0,01 % en moles a un 30 % en moles,
30 preferentemente de un 3 % en moles a un 70 % en moles y más preferentemente de un 5 % en moles a un 20 % en moles de comonómero. Para los fines de la presente memoria descriptiva de patente, se puede determinar la distribución de peso molecular de un polímero con un Cromatógrafo de Permeabilidad de Gel de Waters equipado con columnas de estirogel-Ultra y un detector de índice de refracción. La temperatura de operación del instrumento se puede fijar en 145 °C, el diluyente de elución es triclorobenceno y los patrones de calibración incluyen diez y seis poliestirenos de peso molecular conocido de forma precisa, que varía de un peso molecular de 500 a un peso molecular de 5,2 millones, y un patrón de polietileno, NBS 1475.10. La distribución de peso molecular de los plastómeros producidos en la presente realización se denomina "estrecha", es decir, un Mw/Mn menor o igual de 3,
35 preferentemente menor o igual de 2,5. El MI de los polímeros pueden ser de 0,01 dg/min a 200 dg/min, preferentemente de 0,1 dg/min a 100 dg/min, más preferentemente de 0,2 dg/min a 50 dg/min y más preferentemente menor de 10 dg/min. Las densidades contempladas de los plastómeros están dentro del intervalo de 0,85 g/cm³ a 0,93 g/cm³, preferentemente de 0,87 g/cm³ a 0,92 g/cm³, y más preferentemente de 0,88 g/cm³ a 0,91 g/cm³.

40 Los procedimientos descritos en la presente memoria pueden hacer referencia de forma especial a reacciones de copolimerización que implican la polimerización de uno o más monómeros, por ejemplo, monómeros de alfa-olefina de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1,4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y olefinas cíclicas tales como estireno. Otros monómeros pueden incluir vinilos polares, dienos, norborneno, acetileno y monómeros de aldehído.

45 En el caso del elastómero, el polímero que se puede producir incluye un elastómero de etileno- α -olefina-dieno (EODE) de alto Mw y un contenido de dieno mayor de un 0,3 % en peso, preferentemente mayor de un 2 % en peso. Estos polímeros pueden ser en gran medida amorfos y tener un calor de fusión bajo o nulo. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "EODE" engloba los polímeros elastoméricos formados por etileno, α -olefina y uno o más monómeros de dieno no conjugado. El monómero de dieno no conjugado puede ser un dieno de hidrocarburo cíclico o de cadena lineal o ramificada que tiene de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados apropiados son dienos acíclicos de cadena lineal tales como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; dienos acíclicos de cadena ramificada tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno; dienos alicíclicos de anillo individual tales como 1,4-ciclohexadieno y 1,5-ciclododecadieno; y dienos de anillo con puente y condensado alicíclicos de anillo múltiple tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno, dicitopentadieno; biciclo-1,5-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno, alqueniolo, alquilideno, cicloalquilideno norbornenos tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno.
55
60

De los dienos usados normalmente para preparar los elastómeros de etileno-propileno-dieno (EPDMs), los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitropentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD). Los elastómeros de EOD preferidos pueden contener de un 20 % en peso hasta un 90 % en peso de etileno, más preferentemente de un 30 % en peso a un 85 % en peso de etileno, y más preferentemente de un 35 % en peso a un 80 % en peso de etileno, basado en el peso del elastómero de EOD. La alfa olefina apropiada para su uso en la preparación de elastómeros con etileno y dienos son preferentemente propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-dodeceno. Preferentemente, la alfa-olefina se incorpora en el polímero de EODE en un 10 % en peso a un 80 % en peso, más preferentemente de un 20 % en peso a un 65 % en peso, basado en el peso del polímero EODE. Los dienos no conjugados se incorporan generalmente en el EODE en una cantidad de un 0,5 % en peso a un 20 % en peso; más preferentemente de un 1 % en peso a un 15 % en peso, y más preferentemente de un 2 % en peso a un 12 % en peso, basado en el peso del polímero de EODE. Si se desea, se puede incorporar más de un dieno de forma simultánea, por ejemplo HD y ENB, con una incorporación total de dieno dentro de los límites especificados con anterioridad.

En una o más realizaciones, los elastómeros también pueden ser un copolímero de dos monómeros. Dichos copolímeros pueden ser elastómeros de Mw relativamente elevado, baja cristalinidad baja formación de cenizas. Los copolímeros pueden ser copolímeros de alfa-olefina y etileno de alto Mw. Los copolímeros de alfa-olefina y etileno pueden ser copolímeros de etileno y alfa-olefina, no necesariamente propileno, que exhiben las propiedades de un elastómero. Las alfa-olefinas apropiadas para su uso en la preparación de los elastómeros con etileno son preferentemente alfa-olefinas C₃ a C₁₀. Los ejemplos no limitantes ilustrativos de dichas alfa-olefinas son propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-dodeceno. Si se desea, se pueden incorporar más de una alfa-olefina. Los copolímeros de alfa-olefina y etileno pueden contener de un 20 % en peso hasta un 90 % en peso, más preferentemente de un 30 % en peso a un 85 % en peso de etileno, y más preferentemente de un 35 % en peso a un 80 % en peso de etileno.

En una o más realizaciones, los elastómeros pueden ser polímeros basados en propileno que tienen predominantemente (50 % en peso o más) de unidades procedentes de propileno.

En una o más realizaciones preferidas, los polímeros basados en propileno comprenden propileno y al menos un comonómero, y opcionalmente un dieno. El comonómero puede ser etileno o una alfa-olefina. Los comonómeros incluyen etileno y alfa-olefinas C₄ a C₃₀ lineales o ramificadas, o sus combinaciones. Las alfa-olefinas lineales preferidas incluyen etileno y alfa-olefinas C₄ a C₈, más preferentemente etileno, 1-buteno 1-hexeno y 1-octeno, incluso más preferentemente etileno o 1-buteno. Las alfa-olefinas ramificadas preferidas incluyen 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. El copolímero de propileno es preferentemente un copolímero aleatorio, tal y como se define el término en la presente memoria a continuación. Un dieno también puede comprender un polímero basado en propileno. Preferentemente, el dieno comprende dienos no conjugados que son dienos acíclicos de cadena lineal tal como 1,4-hexadieno y 1,6-octadieno; dienos acíclicos de cadena ramificada tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidrocineno; dienos alicíclicos de anillo individual tales como 1,4-ciclohexadieno y 1,5-ciclododecadieno; y dienos de anillo con puente y condensado alicíclicos de multi-anillo tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno, dicitropentadieno; biciclo-1,5-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alqueniolo, alquilideno, cicloalquilideno norbornenos tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilideno-2-norborneno, 5-(4-ciclopentil)-2-norborneno, 5-ciclohexilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. El polímero basado en propileno puede comprender, 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitropentadieno (DCPD).

Preferentemente, el polímero basado en propileno puede tener una cristalinidad de un 2 % a un 65 %. Dentro de este intervalo de cristalinidad, límites de cristalinidad alternativos inferiores pueden ser de un 5 % o un 10 % o un 15 % y límites de cristalinidad alternativos superiores pueden ser de un 50 %, 45 % o 40 %. La cristalinidad del polímero basado en propileno procede de secuencias de polipropileno isotáctico (o alternativamente sindiotáctico) en el co-polímero. Preferentemente, la cantidad de propileno puede ser de un 65 % en peso a un 95 % en peso. Dentro del intervalo, los límites alternativos inferiores de contenido de propileno pueden ser de un 70 % en peso, o un 80 % en peso, y límites alternativos superiores de contenido de propileno pueden ser de un 92,5 % en peso, 90 % en peso o un 89 % en peso.

El polímero basado en propileno semi-cristalino tiene un calor de fusión que no es nulo debido a la cristalinidad que se puede medir. La cristalinidad se puede calcular a partir del calor de fusión usando un valor preferido de 189 J/g para una cristalinidad de un 100 % y una relación lineal entre el calor de fusión y la cristalinidad (véase, B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. 3, Academic Press (1980), esp. Capítulo 8.4.2).

El polímero basado en propileno preferentemente tiene una transición de fusión amplia e individual. Normalmente, una muestra de polímero basado en propileno muestra picos o salientes de fusión secundarios adyacentes al pico principal, y esta combinación se considera de forma conjunta como un punto de fusión individual, es decir, una transición de fusión amplia e individual. El más alto de estos picos se considera el punto de fusión. El polímero basado en propileno preferentemente tiene un punto de fusión de 25 °C a 110 °C. Dentro de este intervalo, los límites alternativos inferiores del punto de fusión pueden ser de 30 °C, o 35 °C, y los límites alternativos superiores

del punto de fusión pueden ser de 105 °C o 90 °C.

En el caso de los elastómeros de EODM o EPDM, preferentemente, el elastómero puede tener un peso molecular medio expresado en peso de 80.000 a 500.000. En una o más realizaciones preferidas, los elastómeros tienen una viscosidad de Mooney ML (1+4) a 125 °C, tal y como se determina por medio de ASTM-D 1646, menor de 100, más preferentemente menor de 75, incluso más preferentemente menor de 60, y más preferentemente menor de 30. En las mismas realizaciones o en realizaciones diferentes, el elastómero de EODM o EPDM puede tener una viscosidad medida por medio de ASTM-D 3236 a 190 °C mayor de 0,01 Pa·s, o mayor de 0,05 Pa·s. En el caso de los polímeros basados en propileno, preferentemente, el polímero basado en propileno puede tener un peso molecular medio expresado en peso de 10.000 a 80.000, preferentemente de 20.000 a 80.000. En realizaciones iguales o diferentes, el polímero basado en propileno puede tener una viscosidad medida por medio de ASTM-D 3236 a 190 °C igual o menor de 0,05 Pa·s o menor de 0,01 Pa·s. El valor de MWD (Mw/Mn) del polímero basado en propileno pueden ser menor de 40, más preferentemente menor de 5, o menor de 4, o menor de 3. Preferentemente, el límite inferior de MWD es mayor de 0,5, o mayor de 1, o mayor de 1,5 o mayor de 1,8.

El polímero basado en propileno puede ser un copolímero cristizable aleatorio que tiene una distribución de composición estrecha. La distribución de composición intermolecular del polímero se determina por medio de fraccionamiento térmico en un disolvente. Un disolvente típico es un hidrocarburo saturado, tal como hexano o heptano. El procedimiento de fraccionamiento térmico se describe a continuación. Normalmente, aproximadamente un 75 % en peso y más preferentemente un 85 % en peso del polímero se aísla en forma de una o dos fracciones solubles adyacentes con el equilibrio del polímero en las fracciones inmediatamente anterior y posterior. Cada una de estas fracciones tiene una composición (% en peso de contenido de etileno) con una diferencia no mayor de un 20 % (relativo) y más preferentemente no más de un 10 % (relativo) a partir del % en peso medio del contenido de etileno del polímero basado en etileno. Para los fines de la presente invención, el polímero basado en etileno se puede considerar que tiene una distribución de composición "estrecha" si cumple el ensayo de fraccionamiento comentado con anterioridad.

La longitud y distribución de secuencias de propileno estereo-regular en polímeros basado en propileno preferidos es coherente con la copolimerización estadística sustancialmente aleatoria. Se sabe bien que la distribución y longitud de secuencia están relacionadas con relaciones de reactividad de copolimerización. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente aleatoria" significa un copolímero para el cual el producto de las relaciones de reactividad es generalmente 2 o menos. Por el contrario, en las estructuras de estereobloques, la longitud media de las secuencias de PP es mayor que la de los copolímeros sustancialmente aleatorios con composición similar. Los polímeros de la técnica anterior con estructura de estereobloque tienen una distribución de secuencias de PP coherente con estas estructuras "en forma de bloques" en lugar de una distribución aleatoria y sustancialmente estadística.

Las relaciones de reactividad y distribución de secuencias del polímero se pueden determinar por medio de RMN-13C, que ubica los residuos de etileno en relación con los residuos de propileno en posiciones adyacentes. Para producir un copolímero cristizable con la distribución de composición estrecha y aleatoriedad requeridas, puede resultar deseable usar (1) un catalizador de sitio único y (2) un reactor de polimerización de tanque agitado, flujo continuo y bien mezclado, que permita únicamente un entorno de polimerización individual para sustancialmente todas las cadenas poliméricas de los polímeros basado en propileno preferidos.

Los copolímeros de propileno-etileno preferidos se describen en la patente de Estados Unidos N.º 6.635.715.

Generalmente, cuando el peso molecular de los polímeros es demasiado bajo, la separación de fase líquida de la manera descrita en la presente memoria puede estar impedida o puede resultar ineficiente, ya que podría ocurrir que una cantidad excesiva de polímero se arrastrase en la fase pobre. La frontera precisa depende de la composición de disolvente y la composición de polímero, así como del peso molecular. La rápida disminución de presión, generalmente mayor de 2 MPa/segundo, preferentemente 3 MPa/segundo o más, más preferentemente 4 MPa/segundo o más, incluso más preferentemente 5 MPa/segundo o más, contribuye a inducir la separación de las dos fases. Esta rápida disminución de presión preferentemente comienza a partir de una presión por encima de la frontera binodal o LCST y se detiene a una presión por debajo de la frontera espinodal. La separación de fases preferida puede ser por medio de descomposición espinodal y se denomina separación de fases inducida por presión (PIPS). También preferentemente el primer separador proporciona un tiempo de residencia suficiente para permitir la deposición de la fase rica en polímero y la fase pobre en un extremo inferior del separador.

El control de peso molecular se puede ejercer a través del control de los niveles de hidrógeno que pueden ser complementarios para controlar el peso molecular por medio del control de la temperatura de polimerización.

La fase pobre se puede hacer pasar en forma líquida a un aparato para retirar el hidrógeno añadido o generado durante la polimerización, de forma que el aparato puede comprender una unidad para el contacto de un vapor de separación con la fase pobre en una disposición de flujo en contra-corriente para concentrar el hidrógeno en la fase de vapor para la retirada a partir del reciclaje de la fase pobre.

Preferentemente, el vapor de separación consiste en un monómero volátil tal como etileno. Opcionalmente se puede

usar un gas inerte, tal como nitrógeno. El vapor de separación puede incluir un recipiente de separación para retirar el hidrógeno de la corriente de disolvente recuperado para su uso como alimentación de polimerización. El vapor de separación preferentemente tiene un bajo contenido en hidrógeno, preferentemente por debajo de 5 ppm por mol. El vapor de separación se puede seleccionar para que sea más volátil que otros componentes de monómero o disolvente, esté sustancialmente desprovisto de contaminantes que sean perjudiciales para los catalizadores de polimerización, se pueda recuperar en el sistema de recuperación de la planta, y preferentemente esté disponible a una presión de suministro suficientemente elevada para la introducción en el recipiente de separación sin ayuda de compresión adicional por separado.

Ejemplo

10 Ahora se describen las realizaciones a continuación en combinación con las Figuras.

Polimerización y Separación Inicial de Polímero y Disolvente

Se hace pasar una alimentación de polimerización a través de un conducto 2 por medio de una bomba centrífuga 3. La alimentación contiene: A) isohexano como disolvente; B) monómero, generalmente el monómero predominante es etileno o propileno; C) comonómero que puede ser una alfa-olefina copolimerizable; y opcionalmente D) un dieno u otro polieno o material copolimerizable cíclico. Se hace pasar la alimentación a través de un enfriador o refrigerador 6 en el que la alimentación opcionalmente se enfría hasta una temperatura baja para la polimerización adiabática posterior en dos reactores 8 de tanque agitados continuos que operan en serie o en paralelo (por motivos de simplicidad, únicamente se muestra un reactor en las Figuras 1 a 3). Se puede premezclar un activador y un catalizador de metaloceno y se puede añadir a 5 y/o 7 a uno o ambos reactores 8. Se añade un agente de neutralización, generalmente en forma de un alquil aluminio tal como tri-isobutil aluminio o tri-n-octil aluminio, en el conducto 4 para minimizar el impacto de los venenos de la alimentación y el reactor sobre la actividad del catalizador.

Para complementar el control de peso molecular proporcionado mediante el control de la temperatura de polimerización, se puede añadir hidrógeno a uno o ambos reactores a través de los conductos (no mostrados).

25 La mezcla de reacción que contiene polímero que sale de los reactores 8 a través del conducto 11 se trata con un supresor de catalizador, preferentemente agua o metanol, se añade al elemento 10 para terminar la reacción de polimerización. Se dispone un intercambiador de calor 12 como parte de una disposición que integra calor y se calienta por medio de una fase pobre que sale de una capa superior 20 en un primer separador 14 (o separador de fase líquida), y proporciona un aumento inicial de la temperatura de la mezcla de reacción en el conducto 11. Un intercambiador de calor de equilibrio 16 que opera mediante el uso de una corriente, aceite caliente u otro fluido a temperatura elevada, aumenta además la temperatura hasta un nivel apropiado para la separación de la fase líquida. La mezcla de reacción pasa posteriormente a través de la válvula de reducción 18 donde se crea una disminución de presión que provoca la separación de la mezcla de reacción y la deposición en la fase pobre 20 y una primera fase rica en polímero por debajo de la misma.

35 Es importante apreciar que no se requiere una bomba que consuma energía para proporcionar un aumento de presión en el conducto 11, entre los reactores 8 y el separador 14, ya que la presión procedente de la bomba 3 impulsa la mezcla de reacción que contiene el polímero.

Tratamiento de la Fase Rica en Polímero

40 Ahora haciendo referencia a la Figura 1, se describe el tratamiento posterior de la primera fase rica en polímero. La primera fase 22 rica en polímero procedente del primer separador se hace pasar a través de una unidad 231 de ajuste de temperatura, por ejemplo en forma de un intercambiador de calor, y posteriormente se hace pasar a un segundo separador 34, por ejemplo en forma de tanque separador 34, que tiene una presión menor que el primer separador. En el segundo separador, el disolvente evaporado y el monómero se separan de la primera fase rica en polímero.

45 La temperatura de la primera fase rica en polímero se aumenta o disminuye en al menos 1 °C, o al menos 3 °C, o al menos 5 °C, o al menos 10 °C tras pasar a través del intercambiador de calor 231. Para los fines de reducir el(los) componente(s) volátil(es) de los polímeros, por ejemplo, especialmente con viscosidad elevada, se aumenta la temperatura de la primera fase rica en polímero tras hacerla pasar a través del intercambiador de calor 231, y por otra parte con el fin de mejorar la velocidad de formación de pellas del polímero, por ejemplo especialmente con viscosidad baja en la etapa de acabado, se disminuye la temperatura de la primera fase rica en polímero tras hacerla pasar a través del intercambiador de calor 231. Se puede aumentar la temperatura de la fase rica en polímero, a un valor tan alto como resulte posible, pero menor que la temperatura de degradación de los polímeros. Por otra parte, la temperatura de la fase rica en polímero se pueden disminuir, a un valor tan bajo como resulte posible, pero mayor que la temperatura de cristalización de los polímeros. Preferentemente, la primera fase rica en polímero enfriada o calentada, procedente del intercambiador de calor 231, se mantiene todavía en solución.

El disolvente evaporado y la fase monomérica se hacen pasar a través del conducto 35 en una fase de vapor hasta la torre de purificación 36, que opera mediante destilación para separar la fracción ligera del disolvente altamente

volátil y el etileno y propileno sin reaccionar por una parte, y el(los) componente(s) volátil(es) pesado, tal como hexano y cualquier usado para disolver el catalizador o el activador y comonómeros de tipo dieno sin reaccionar por otra parte. El uso de tolueno se puede reducir en circunstancias apropiadas por medio de la selección apropiada de los componentes del catalizador y las condiciones de preparación de catalizador, tal como aumentos en la temperatura de solución del catalizador para aumentar la solubilidad de los componentes del catalizador para alcanzar un punto en el que haya tan poco tolueno que no se requiera un procedimiento por separado para la retirada del mismo.

Una bomba de engranajes 38 transporta la segunda fase rica en polímero a través de un conducto corto hasta un mezclador 40 o extrusor de desvolatilización de vacío. Opcionalmente, el estabilizador fundido se puede inyectar en el conducto corto. La corriente de la segunda fase rica en polímero penetra posteriormente en la entrada del desvolatilizador de vacío 40, donde de nuevo se extrae una fase de vapor para la purificación, se condensa y se bombea de nuevo hasta una torre de purificación 50. Se recuperan una fracción pesada de tolueno usado como disolvente de catalizador y dieno tal como comonómero de etileno y norbornadieno (ENB) o comonómero de 1-octeno, por medio de esta torre de purificación 50. El ENB y el octeno se pueden reciclar a través de la salida 54. Los comonómeros pesados alternativos, tales como ENB y octeno, se pueden almacenar de este modo en recipientes 55, 56 de almacenamiento por separado, lo cual facilita las transiciones de producto rápidas entre las diferentes familias de productos (por ejemplo, plastómeros EP(D)M y EO), al tiempo que se permite la recuperación con el tiempo de los comonómeros sin reaccionar valiosos. Esta capacidad mejora además la flexibilidad de este procedimiento para producir una diversidad de productos disimilares.

Saliendo del desvolatilizador de vacío 40, la segunda fase rica en polímero fluye al interior de un eje provisto de una cinta transportadora de tornillo o impulsor que mueve el polímero a lo largo del eje y al interior de un dispositivo de formación de pellas sumergido alimentado con agua enfriada a 42. Se lavan las pellas poliméricas y se secan por centrifugación en 44 para formar pellas apropiadas para ensacado o enfardado en 46.

El nivel de la segunda fase rica en polímero en el tanque separador 34 se controla por medio de un sensor de radiación nuclear (no mostrado) y el movimiento de la bomba de engranajes 38 se controla para mantener el nivel dentro de los límites fijados. El movimiento de la bomba 107 se controla de forma que el caudal de estabilizador sea directamente proporcional a la velocidad de la bomba de engranajes 38.

En el tratamiento de la fase rica en polímero como se muestra en la realización de la Figura 2, no se dispone intercambiador de calor alguno aguas abajo del primer separador ni aguas arriba del segundo separador, sino que el intercambiador de calor 232 se ubica aguas abajo del segundo separador y aguas arriba del desvolatilizador. En este ejemplo, se hace pasar la primera fase rica en polímero al segundo separador 34 que tiene una presión más baja que la del primer separador. La segunda fase rica en polímero procedente de la parte inferior del segundo separador 34 se hace pasar al intercambiador de calor 232 en el que se puede aumentar o disminuir la temperatura de la segunda fase rica en polímero. Posteriormente, la segunda fase rica en polímero calentada o enfriada se transporta, por medio de una bomba de engranajes 38, a través de un conducto corto hasta un desvolatilizador de vacío 40.

En el tratamiento de la fase rica en polímero como se muestra en la realización de la Figura 3, el intercambiador de calor 231 se ubica aguas abajo del primer separador y aguas arriba del segundo separador y el intercambiador de calor 232 se ubica aguas abajo del segundo separador 34 y aguas arriba del desvolatilizador 40. En este ejemplo, se hace pasar la primera fase rica en polímero al intercambiador de calor 231 en el que se aumenta o se disminuye la temperatura de la segunda fase rica en polímero, y posteriormente se hace pasar al segundo separador 34 que tiene una presión menor que la del primer separador. La segunda fase rica en polímero procedente del segundo separador 34 se hace pasar al intercambiador de calor 232, en el que se aumenta o disminuye la temperatura de la segunda fase rica en polímero. La temperatura de la primera y segunda fases ricas en polímero se puede aumentar o disminuir. La segunda fase rica en polímero calentada o enfriada es transportada por la bomba de engranajes 38 a través de un conducto corto hasta un desvolatilizador de vacío 40. En este ejemplo, ambos intercambiadores de calor 231 y 232 se pueden usar para aumentar la temperatura de la primera y la segunda fase rica en polímero, o ambos se pueden usar para disminuir la temperatura de la primera y la segunda fase rica en polímero, o se puede usar uno para aumentar la temperatura de la primera o la segunda fase rica en polímero y se puede usar el otro para disminuir la temperatura de la primera o la segunda fase rica en polímero. En una realización preferida, el intercambiador de calor 231 se usa para aumentar la temperatura de la primera fase rica en polímero y el intercambiador de calor 232 se usa para disminuir la temperatura de la segunda fase rica en polímero.

Polimerización de Diferentes Polímeros

La operación de la planta puede ser como se describe en la Tabla 1, que ejemplifica los procedimientos de polimerización para preparar un plastómero de bajo peso molecular; un elastómero de alto peso molecular y un polímero basado en propileno de bajo peso molecular.

Tabla 1 - Condiciones de procesado de la Planta/Procedimiento en Modos de Operación Variables

	Plastómero	Elastómero	Polímero basado en propileno
Alimentación al reactor	50 o por debajo de -15 °C, 12 MPa totales; 5 MPa presión parcial de monómero	50 o por debajo de -15 °C, 12 MPa totales; 5 MPa presión parcial de monómero	50 o por debajo de -15 °C, 12 MPa totales; 5 MPa presión parcial de monómero
Polimerización dentro del reactor	150-200 °C; 10-13 MPa; 7- 22 % en peso de polímero	85-150 °C; 10-13 MPa; 8- 15 % en peso de polímero	50-80 °C; 10-13 MPa; 5- 15 % en peso de polímero
Mezcla de reacción aguas arriba de la válvula de reducción	220 °C; 10-13 MPa; 15-22 % en peso de polímero	220 °C; 10-13 MPa; 15-8-15 % en peso de polímero	200 °C; 10-13 MPa; 15-5-15 % en peso de polímero
Mezcla de reacción aguas abajo de la válvula de reducción	220 °C; 3-4,5 MPa; 15-22 % en peso de polímero	220 °C; 3-4,5 MPa; 8-15 % en peso de polímero	200 °C; 3-4,5 MPa; 5-15 % en peso de polímero
Primera fase rica en polímero	220 °C; 3-4 MPa; 25-40 % en peso de polímero	Aguas arriba del intercambiador de calor; 220 °C; 3-4 MPa; 25-40 % en peso de polímero	Aguas arriba del intercambiador de calor; 220 °C; 3-4 MPa; 20-40 % en peso de polímero
	Aguas abajo del intercambiador de calor: 200 °C; 0,5-2 MPa; 30-50 % en peso de polímero	Aguas abajo del intercambiador de calor; 230 °C; 3-4 MPa; 25-40 % en peso de polímero	Aguas abajo del intercambiador de calor; 230 °C; 3-4 MPa; 20-40 % en peso de polímero
Segunda fase rica en polímero	Aguas arriba del intercambiador de calor; 200 °C; 0,5-2 MPa; 30-50 % en peso de polímero	230 °C; 0,5-2 MPa; 30-50 % en peso de polímero	Aguas arriba del intercambiador de calor: 230 °C; 3-4,5 MPa; 25-50 % en peso de polímero
			Aguas abajo del intercambiador de calor: 200-100 °C; 3-4,5 MPa; 25-50 % en peso de polímero
Nivel de componente(s) volátil(es)	Menos de 0,06 % en peso	Menos de 0,06 % en peso	Menos de 0,06 % en peso
Velocidad de formación de pellas	5-25 T/h/tren	3-25 T/h/tren	5-25 T/h/tren

5 Para preparar un plastómero en la planta de la Figura 1, se reduce la temperatura de la alimentación por medio del enfriador 6 hasta una temperatura de aproximadamente 0 °C. Se añade el alquilo de aluminio como agente de neutralización en cantidades apropiadas al contenido de aluminio de la alimentación. Se eleva la presión por medio de una bomba centrífuga hasta 12 MPa. La alimentación que comprende en gran medida disolvente y hasta 5 MPa de presión parcial de monómero de etileno y buteno o hexeno y octeno penetra posteriormente en el(los) reactor(es) 8. Se añaden el catalizador y el activador al(a los) reactor(es) 8 en cantidades para crear la temperatura de polimerización deseada que, a su vez, se refiere al peso molecular deseado. El calor de polimerización aumenta la

temperatura hasta un valor de 150 °C a 200 °C, para formar un plastómero sin el uso de hidrógeno (aunque se puede usar 3/4). A la salida del(de los) reactor(es), la concentración de polímero está dentro del intervalo de un 15 % en peso a un 22 % en peso. Las condiciones generales pueden ser como se describe en el documento WO 99/45041.

- 5 Posteriormente se proporciona agua en el elemento 10 para suprimir la reacción de polimerización que podría, de otro modo, continuar en presencia de un catalizador de supervivencia, monómero sin reaccionar y temperatura elevada.

10 El intercambiador de calor 12 eleva la temperatura inicialmente y después el intercambiador 16 de calor adicional provoca un aumento de temperatura adicional hasta 220 °C. Tiene lugar una rápida disminución de presión a medida que la mezcla de reacción pasa a través de la válvula de reducción 18 al interior del primer separador, disminuyendo la presión de forma rápida desde 10 MPa a 4 MPa. El diferencial de presión entre la salida de la bomba 3 y la salida de la válvula de reducción 18 es responsable de provocar que la alimentación y la mezcla de reacción fluyan a través del(de los) reactor(es) 8 y el conducto 11 incluyendo los intercambiadores de calor 12 y 16.

15 Dentro del primer separador 14, se forma una fase pobre superior con menos de un 0,1 % en peso de polímero y una primera fase rica en polímero con un 25 % en peso a un 40 % en peso de polímero. La concentración es aproximadamente del doble al triple de la correspondiente a la mezcla de reacción alimentada al separador 14. Tras la retirada del disolvente y el monómero en el segundo separador 34, se hace pasar la fase rica en polímero a través de un intercambiador de calor y se disminuye la temperatura hasta 200 °C y posteriormente se bombea a través de la bomba de engranajes 38 hasta el desvolatilizador 40. El polímero que abandona el desvolatilizador 40 puede contener menos de un 1 % en peso, preferentemente con 0,5 % en peso o menos, incluso más preferentemente menos de un 0,06 % en peso de componente(s) volátil(es), incluyendo agua. La velocidad de formación de pellas en la etapa de formación de pellas puede ser de 3 a 25 T/h/tren, preferentemente de 5 a 25 T/h/tren, o de 8 a 25 T/h/tren, o de 10 a 25 T/h/tren. Con dos reactores en serie, se puede usar la divulgación del documento WO 99/45047 (Harrington et al.).

25 Lo mismo se puede decir de las columnas de la Tabla 1 marcada con "elastómero" en las que la temperatura de la primera fase rica en polímero se aumenta hasta 230 °C y "polímero basado en propileno" en las que la temperatura de la primera fase rica en polímero se aumenta hasta 230 °C y entonces la temperatura de la segunda fase rica en polímero disminuye hasta un valor 200 °C a 100 °C. Se pueden usar condiciones generales descritas en el documento WO 00/01745. Durante la operación, la temperatura de polimerización varió entre 28 °C y 70 °C.

30 Habiendo descrito los diversos aspectos de la presente invención en la presente memoria, las realizaciones específicas adicionales de la invención incluyen los explicados en los siguientes párrafos:

Párrafo 1: Un procedimiento de formación de un polímero que comprende las etapas de:

- (a) proporcionar una alimentación que tiene uno o más monómero(s) de olefina y un disolvente;
- (b) poner en contacto la alimentación con un catalizador para formar una mezcla de reacción;
- 35 (c) tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero;
- (d) tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero;
- (e) desvolatilizar la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero; y
- (x) ajustar entre la etapa (c) y la etapa (e) la temperatura de la primera fase o la segunda fase rica en polímero.

Párrafo 2: El procedimiento del párrafo 1, en el que la etapa (x) está entre la etapa (c) y la etapa (d).

40 Párrafo 3: El procedimiento del párrafo 1, en el que la etapa (x) está entre la etapa (d) y la etapa (e).

Párrafo 4: El procedimiento del párrafo 2 que además comprende una etapa (y) entre la etapa (d) y la etapa (e) para ajustar la temperatura de la segunda fase rica en polímero.

Párrafo 5: El procedimiento de cualquiera de los Párrafos 1 a 4, en el que la etapa (x) es para aumentar la temperatura de la primera o segunda fase rica en polímero.

45 Párrafo 6: El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 4, en el que la etapa (x) es para disminuir la temperatura de la primera o la segunda fase rica en polímero.

Párrafo 7: El procedimiento del párrafo 4, en el que la etapa (y) es para aumentar la temperatura de la segunda fase rica en polímero.

50 Párrafo 8: El procedimiento del párrafo 4, en el que la etapa (y) es para disminuir la temperatura de la segunda fase rica en polímero.

Párrafo 9: El procedimiento del párrafo 5, en el que el polímero tiene una viscosidad mayor de 0,01 Pa·s, tal y como se mide por medio de ASTM-D3236 a 190 °C y un ML (1+4, 125 °C) menor de 100 tal y como se mide por medio de ASTM-D1646.

5 Párrafo 10: El procedimiento del párrafo 6, en el que el polímero tiene una viscosidad medida por medio de ASTM-D3236 a 190 °C menor de 0,01 Pa·s.

Párrafo 11: El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 10, en el que la etapa (c) se lleva a cabo a una presión mayor de 2 MPa y menor de 15 MPa.

Párrafo 12. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 11, en el que la etapa (d) se lleva a cabo bajo una presión mayor de 0,05 MPa y menor de 2 MPa.

10 Párrafo 13. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 12, en el que el polímero obtenido en la etapa (e) comprende menos de 0,01 % en peso de componente(s) volátil(es).

Párrafo 14. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 13, en el que la etapa (d) se opera a vacío.

Párrafo 15. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 14, en el que los monómeros de olefina comprenden propileno y al menos un comonómero seleccionado entre el grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas C₄ a C₈.

15 Párrafo 16. El procedimiento de cualquiera de los párrafos 1 a 15, en el que el disolvente es hexano y/o isohexano.

Párrafo 17. Un procedimiento de formación de un polímero que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una alimentación que tiene propileno y al menos un comonómero seleccionado entre el grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas C₄ a C₈ en un disolvente;

(b) poner en contacto la alimentación con un catalizador para formar una mezcla de reacción;

20 (c) tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero;

(d) calentar la primera fase rica en polímero;

(e) tratar la primera fase rica en polímero caliente para formar una segunda fase rica en polímero;

y

(f) desvolatilizar la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero,

25 en el que el polímero tiene una viscosidad mayor de 0,01 Pa·s, tal y como se mide por medio de ASTM-D3236 a 190 °C y ML (1+4, 125 °C) menor de 100, tal y como se mide por medio de ASTM-D1646.

Párrafo 18. Un procedimiento de formación de un polímero que comprende las etapas de:

(a) proporcionar una alimentación que tiene al menos un comonómero seleccionado entre el grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas C₄ a C₈ en un disolvente;

30 (b) poner en contacto la alimentación con un catalizador para formar una mezcla de reacción;

(c) tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero;

(d) enfriar la primera fase rica en polímero;

(e) tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero;

y

35 (f) desvolatilizar la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero,

en el que el polímero tiene una viscosidad medida por medio de ASTM D-3236 a 190 °C menor de 0,01 Pa·s.

Párrafo 19. Una planta para formar un polímero que comprende:

un reactor de polimerización de monómeros para formar una mezcla de reacción;

40 un primer separador aguas abajo del reactor para tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero;

un segundo separador aguas abajo del primer separador para tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero;

un desvolatilizador aguas abajo del segundo separador para retirar el(los) componente(s) volátil(es) de la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero; y

una o más unidades de ajuste de temperatura para ajustar la temperatura de la primera y/o la segunda fase rica en polímero en una o más ubicaciones aguas abajo del primer separador y aguas arriba del desvolatilizador.

5 Párrafo 20. La planta del párrafo 19, en la que la unidad de ajuste de temperatura se ubica aguas abajo del primer separador y aguas arriba del segundo separador.

Párrafo 21. La planta del párrafo 19, en la que la unidad de ajuste de temperatura se ubica aguas abajo del segundo separador y aguas arriba del desvolatilizador.

10 Párrafo 22. La planta del párrafo 20 que además comprende una unidad adicional de ajuste de temperatura del segundo separador y aguas arriba del desvolatilizador.

Párrafo 23. La planta de cualquiera de los párrafos 19 a 22, en el que la unidad de ajuste de temperatura es para aumentar la temperatura de la primera o la segunda fase rica en polímero.

Párrafo 24. La planta de cualquiera de los párrafos 19 a 22, en la que la unidad de ajuste de temperatura es para disminuir la temperatura de la primera o la segunda fase ricas en polímeros.

15 Párrafo 25. La planta del párrafo 22, en la que la unidad adicional de ajuste de temperatura es para aumentar la temperatura de la segunda fase rica en polímero.

Párrafo 26. La planta del párrafo 22, en la que la unidad adicional de ajuste de temperatura es para disminuir la temperatura de la segunda fase rica en polímero.

20 Párrafo 27. La planta de cualquiera de los párrafos 19 a 26, en la que la unidad de ajuste de temperatura es un intercambiador de calor.

Párrafo 28. La planta de cualquiera de los párrafos 19 a 27, en la que el desvolatilizador es un desvolatilizador de vacío, un extrusor con purga, un recipiente de vaporización instantánea, un evaporador de hebra descendente o un evaporador de película fina.

25 Párrafo 29. La planta de cualquiera de los párrafos 19 a 28, en la que el segundo separador es un dispositivo de vaporización instantánea.

Párrafo 30. La planta de cualquiera de los párrafos 19 a 29, en el que el reactor comprende un primer reactor y un segundo reactor, en el que la relación del volumen interno del primer reactor con respecto al volumen interno del segundo reactor es de 50:50 a 95:5.

30 Párrafo 31. La planta del párrafo 30, en la que la relación del volumen interno del primer reactor con respecto al volumen interno del segundo reactor es de 65:35 a 90:10.

Párrafo 32. Una planta para formar un polímero que comprende:

un reactor de polimerización de monómeros para formar una mezcla de reacción;

un primer separador aguas abajo del reactor para tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero;

35 una unidad de ajuste de temperatura aguas abajo del primer separador para aumentar la temperatura de la primera fase rica en polímero;

un segundo separador aguas abajo de la unidad de ajuste de temperatura para tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero;

40 un desvolatilizador aguas abajo del segundo separador para retirar el(los) componente(s) volátil(es) de la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero; y

en el que el polímero tiene una viscosidad mayor de 0,01 Pa·s tal y como se mide por medio de ASTM D3236 a 190 °C y un ML (1+4, 125 °C) menor de 100, tal y como se mide por medio de ASTM-D1646.

Párrafo 33: Una planta de formación de un polímero que comprende:

un reactor de polimerización de monómeros para formar una mezcla de reacción;

45 un primer separador aguas abajo del reactor para tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero;

ES 2 643 228 T3

una unidad de ajuste de temperatura aguas abajo del primer separador para disminuir la temperatura de la primera fase rica en polímero;

un segundo separador aguas abajo de la unidad de ajuste de temperatura para tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero;

- 5 un desvolatilizador aguas abajo del segundo separador para retirar el(los) componente(s) volátil(es) de la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero; y

en la que el polímero tiene una viscosidad medida por medio de ASTM-D3236 a 190 °C menor de 0,01 Pa·s.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento de formación de un polímero que comprende las etapas de:
- (a) proporcionar una alimentación que tiene uno o más monómeros de olefina y un disolvente;
 - (b) poner en contacto la alimentación con un catalizador para formar una mezcla de reacción;
 - 5 (c) tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero;
 - (d) tratar la primera fase rica en polímero para formar una segunda fase rica en polímero;
 - (e) desvolatilizar la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero, y
 - (x) ajustar entre la etapa (c) y la etapa (e) la temperatura de la primera o la segunda fase rica en polímero.
- 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (x) está entre la etapa (c) y la etapa (d).
- 10 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (x) está entre la etapa (d) y la etapa (e).
- 4.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la etapa (x) es para aumentar la temperatura de la primera fase rica en polímero.
- 5.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la etapa (x) es para disminuir la temperatura de la primera fase rica en polímero.
- 15 6.- El procedimiento de la reivindicación 4 o 5, que además comprende una etapa (y) entre la etapa (d) y la etapa (e) para ajustar la temperatura de la segunda fase rica en polímero.
- 7.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la etapa (c) se lleva a cabo a una presión mayor de 2 MPa y menor de 15 MPa.
- 20 8.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la etapa (d) se lleva a cabo a una presión mayor de 0,05 MPa y menor de 2 MPa.
- 9.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la etapa (e) se lleva a cabo a una presión de no más de 7,3 kpa (55 mm de Hg) y una temperatura de 150 °C a 270 °C, y en el que el polímero obtenido en la etapa (e) comprende menos de un 0,1 % en peso de componente(s) volátil(es).
- 10.- Una planta para formar un polímero que comprende:
- 25 un reactor de polimerización de monómeros para formar una mezcla de reacción;
- un primer separador aguas abajo del reactor para tratar la mezcla de reacción para formar una primera fase rica en polímero;
- un segundo separador aguas abajo del primer separador para tratar la primera fase rica en polímero para formar la segunda fase rica en polímero;
- 30 un desvolatilizador aguas abajo del segundo separador para retirar el(los) componente(s) volátil(es) de la segunda fase rica en polímero para obtener el polímero; y
- una o más unidades de ajuste de temperatura para ajustar la temperatura de la primera y/o segunda fase rica en polímero en una o más ubicaciones aguas abajo del primer separador y aguas arriba del desvolatilizador.
- 35 11.- La planta de la reivindicación 10, en la que la unidad de ajuste de temperatura se ubica aguas abajo del primer separador y aguas arriba del segundo separador.
- 12.- La planta de la reivindicación 10, en la que la unidad de ajuste de temperatura se ubica aguas abajo del segundo separador y aguas arriba del desvolatilizador.
- 13.- La planta de la reivindicación 12, que además comprende una unidad adicional de ajuste de temperatura ubicada aguas abajo del segundo separador y aguas arriba del desvolatilizador.
- 40 14.- La planta de cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en la que la unidad de ajuste de temperatura es para aumentar la temperatura de la primera o segunda fase rica en polímero.
- 15.- La planta de cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en la que la unidad de ajuste de temperatura es para disminuir la temperatura de la primera o segunda fase rica en polímero.

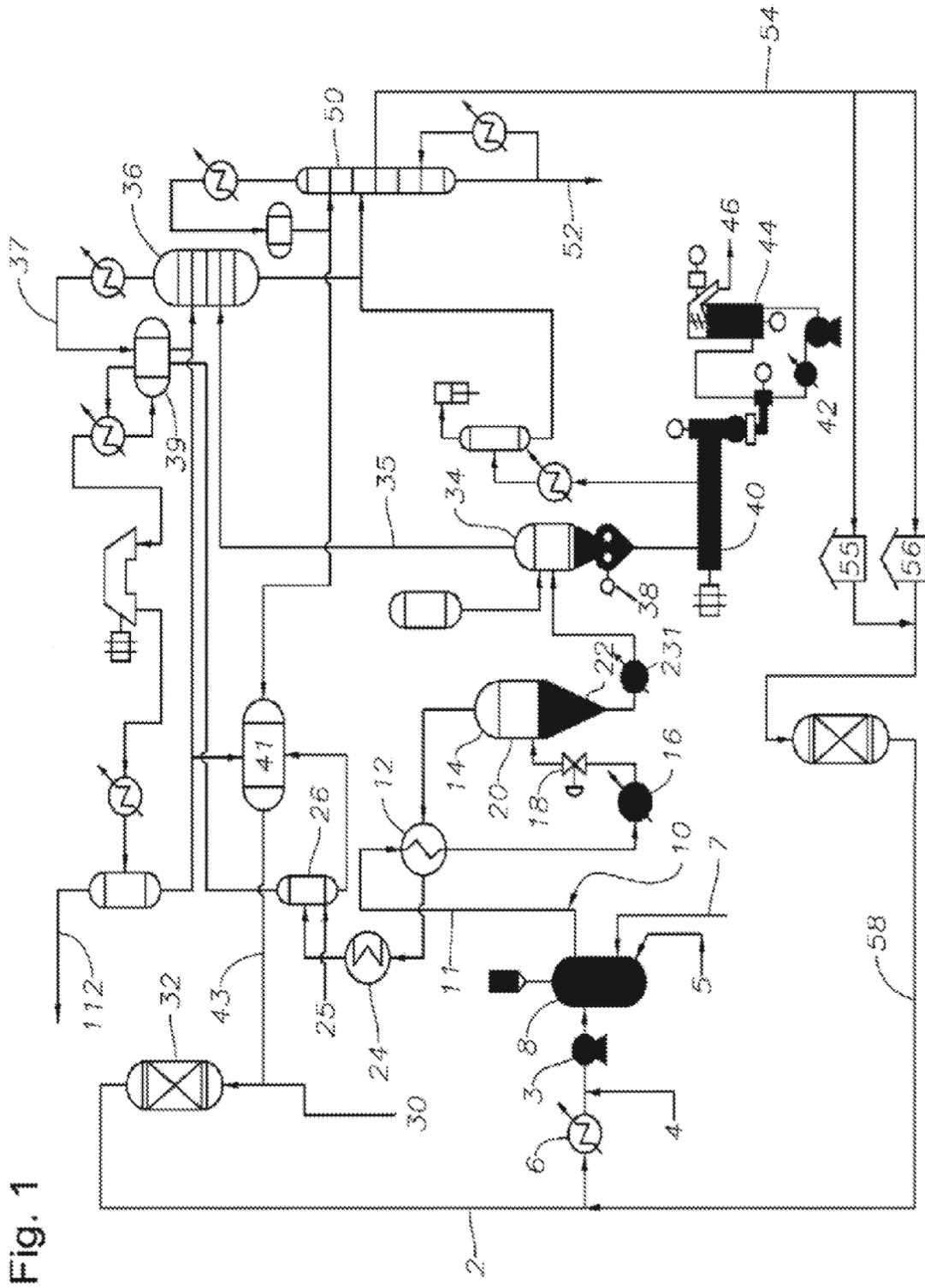


Fig. 1

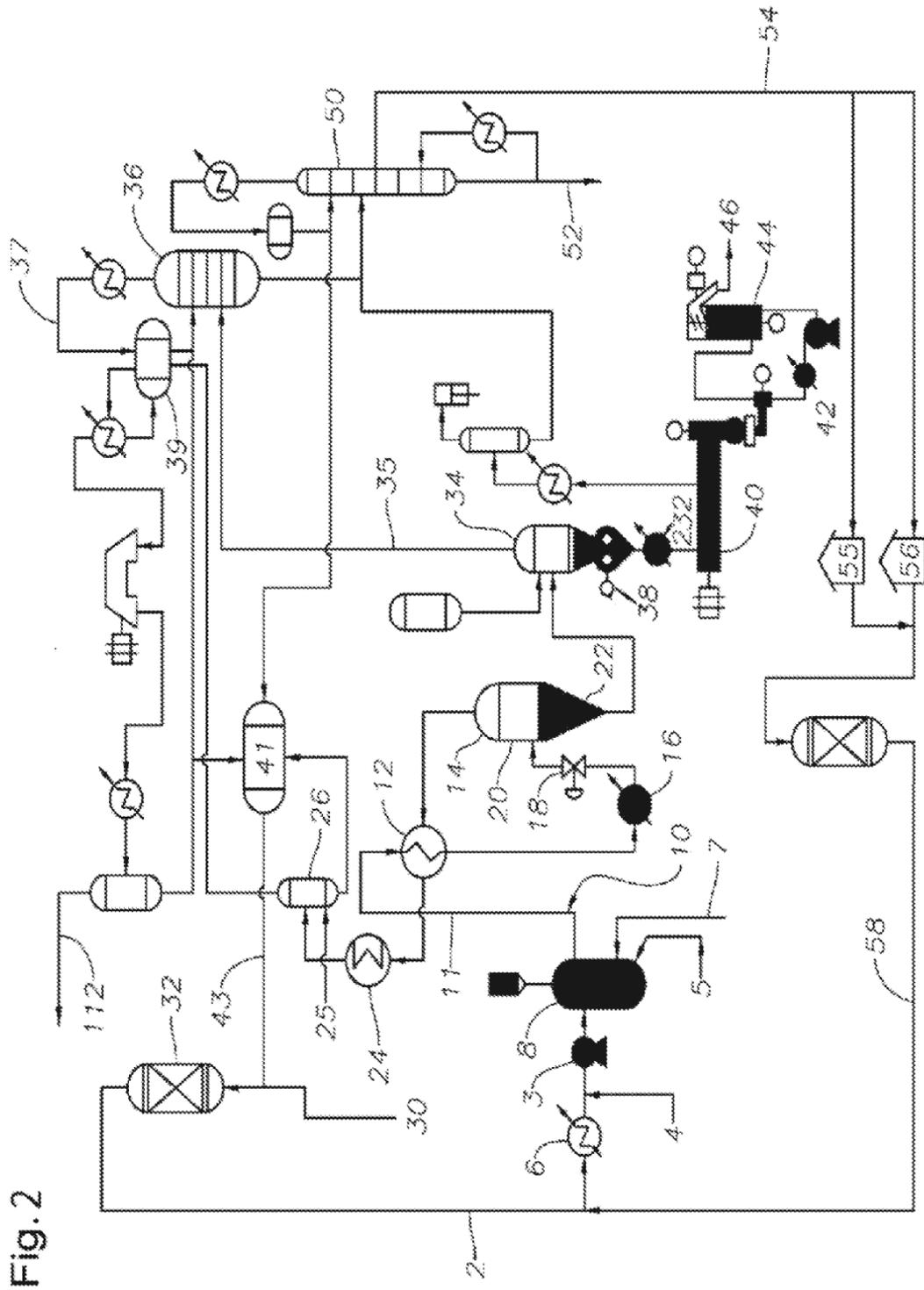


Fig. 2

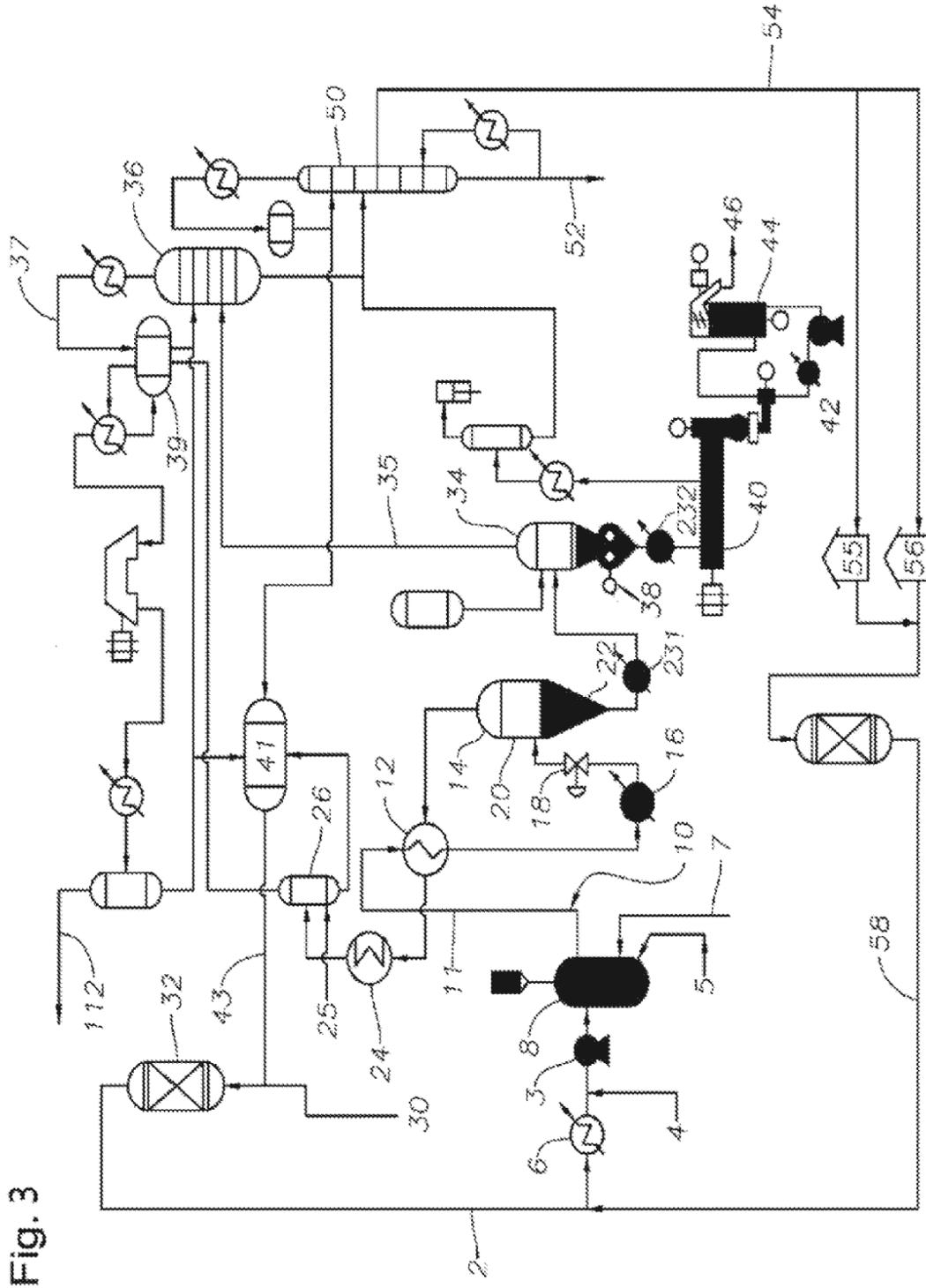


Fig. 3