

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 738**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2009** **PCT/US2009/061865**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2010** **WO10059332**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2009** **E 09744282 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017** **EP 2350170**

54 Título: **Composiciones adhesivas y métodos para su fabricación**

30 Prioridad:

19.11.2008 US 116059 P

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

21.02.2018

73 Titular/es:

EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.

(100.0%)

5200 Bayway Drive

Baytown, TX 77520, US

72 Inventor/es:

BERTI, DOUGLAS, A.;

JOHNSRUD, DAVID, R. y

BYRNE, PATRICK, S.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 655 738 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

Composiciones adhesivas y métodos para su fabricación

Borrado

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a composiciones adhesivas, a métodos para fabricar las mismas, y más particularmente a partículas resistentes a la aglomeración compuestas de materiales plásticos normalmente pegajosos tales como poliolefinas y adhesivos basados en los mismos

Antecedentes

- 10 Los compuestos poliméricos convencionales que son intrínsecamente "blandos y pegajosos" tales como ciertas poliolefinas y adhesivos basados en los mismos son difíciles de procesar en pelets mediante métodos de peletización convencionales. Los materiales convencionales generalmente tienen un bajo grado de cristalinidad y solidifican lentamente. Estos materiales pueden o bien apelmazarse o bien embadurnar el equipo de procesamiento, tales como los cuchillos rotativos de los peletizadores. Los materiales blandos y pegajosos también atascan las líneas de transporte y/o se aglomeran después de ser almacenados durante un corto período de tiempo, particularmente a temperaturas elevadas. Estos materiales deben luego ser producidos y vendidos en alguna otra forma menos deseable, tales como grandes bloques sólidos, listones recubiertos de polvo, o tambores de gran volumen. Por lo tanto, sería deseable si se pudiera desarrollar un proceso para fabricar partículas de flujo libre de estos materiales blandos y pegajosos.

- 20 Las composiciones adhesivas peletizadas no solo se pegan o se adhieren a las manos y a los dispositivos de manipulación mecánica, sino que también se adhieren a la suciedad y a otros contaminantes. Como resultado, la contención durante el envío y/o los períodos de almacenamiento es un aspecto crítico para los adhesivos comerciales, o para cualquier tipo de materiales plásticos pegajosos.

- 25 En algunos casos las composiciones adhesivas no pueden enviarse como pelets a granel. Por ejemplo, el transporte de pelets en los vagones de la tolva no es posible debido al riesgo de aglomeración en una masa enorme que no fluirá fácilmente fuera del vagón de la tolva. Es una práctica común utilizar vagones aislados y refrigerados para facilitar la descarga de pelets blandos y/o pegajosos de los vagones porque los pelets son menos blandos y pegajosos a temperaturas más frías. Por ejemplo, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) se usan como adhesivos en aplicaciones de adhesivo de fusión en caliente. Típicamente, a medida que aumenta el contenido de acetato de vinilo, los pelets de EVA se vuelven más blandos, más pegajosos y más propensos a la aglomeración bajo su propio peso. Esto impide el manejo de los pelets de polímero. Por consiguiente, antes del uso los pelets deben redispersarse forzosamente para permitir que los pelets fluyan. Tal aglomeración de pelets altera las operaciones de uso final.

- 35 Se han propuesto diversas técnicas convencionales para evitar que las composiciones blandas y/o pegajosas se aglomeren, incluyendo la peletización de la composición y el espolvoreado de los pelets con diversos materiales. Debido a la pérdida de polvo durante el transporte y el almacenamiento, la incorporación de aditivos en algunas composiciones pegajosas ha sido un método preferido para reducir la aglomeración. Desafortunadamente, la modificación de la composición de las composiciones pegajosas no siempre es una alternativa factible o deseable a las técnicas de espolvoreo.

- 40 Por consiguiente, existe una necesidad de métodos para preparar partículas de composición pegajosa que resistan la aglomeración a temperatura ambiente o elevada y de ese modo proporcionen un sistema económico de transporte y almacenamiento.

Compendio

La presente invención proporciona un método para preparar partículas resistentes a la aglomeración que comprende las etapas de:

- 45 a. proporcionar partículas de composición pegajosa con un límite elástico sin confinar de al menos 718 Pa (15 lbs/pie²) a 25°C o más según lo medido por ASTM D6773;
- b. aumentar la pegajosidad de las partículas de la composición pegajosa poniendo en contacto la partícula de la composición pegajosa con un primer fluido a una temperatura de al menos 25°C; y
- 50 c. poner en contacto las partículas de composición pegajosa con una composición antibloqueante mientras las partículas de composición pegajosa están en contacto con el primer fluido en donde el primer fluido está a una temperatura de al menos 25°C,

en donde las partículas de composición pegajosa son pelets de poliolefina y están al menos parcialmente recubiertas con la composición antibloqueante.

En contraste con las técnicas convencionales que recubren las partículas enfriadas con una combinación antibloqueante, los presentes métodos aumentan la temperatura de forma intuitiva de las partículas pegajosas antes de ponerlas en contacto con las composiciones antibloqueantes. Los presentes métodos generan partículas que son resistentes a la aglomeración, incluso a elevadas temperaturas de almacenamiento y transporte, tales como 50°C y superiores. De este modo, las partículas permanecen sustancialmente de flujo libre incluso a temperaturas, tiempos de almacenamiento y compresión que de otro modo podrían facilitar el apelmazamiento o la aglomeración

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un ejemplo de diagrama esquemático de un aparato para preparar partículas resistentes a la aglomeración.

La Figura 2 es un gráfico de cristalización de la semivida frente a la temperatura obtenido mediante el ensayo istérmico DSC de las composiciones preparadas según los presentes métodos.

La Figura 3 es un gráfico X-Y de la dureza frente al tiempo para pelets sumergidos en agua y preparados según los presentes métodos.

La Figura 4 es un gráfico X-Y de la dureza frente al tiempo para pelets madurados en aire y preparados según los presentes métodos.

La Figura 5 es un gráfico de la extensión de la aglomeración frente a la temperatura para polímeros preparados según los presentes métodos.

La figura 6 es un ejemplo de diagrama esquemático de un aparato para preparar partículas resistentes a la aglomeración.

Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Se proporcionan métodos para preparar partículas resistentes a la aglomeración, partículas fabricadas a partir de dichos métodos, y un aparato para realizar tales métodos. Los métodos proporcionados son útiles para preparar partículas resistentes a la aglomeración compuestas de composiciones pegajosas, tales como adhesivos o polímeros. Los métodos incluyen las etapas de poner en contacto las partículas de composición pegajosa con un primer fluido a una temperatura elevada, y mientras la composición pegajosa está en contacto con el primer fluido, poner en contacto la composición pegajosa con una composición antibloqueante. Estos métodos recubren sustancialmente la composición pegajosa con la composición antibloqueante

En contraste con las técnicas convencionales que recubren partículas enfriadas con una combinación antibloqueante, los presentes métodos aumentan la temperatura de forma intuitiva de las partículas pegajosas antes de ponerlas en contacto con las composiciones antibloqueantes. Los presentes métodos generan partículas que son resistentes a la aglomeración, incluso a temperaturas de almacenamiento y transporte elevadas, tales como 50°C y superiores. De este modo, las partículas permanecen sustancialmente de flujo libre incluso a temperaturas, tiempos de almacenamiento y compresión que de otro modo podrían facilitar el apelmazamiento o la aglomeración. Por consiguiente, los presentes métodos son útiles para unificar composiciones pegajosas

Aunque los procesos de peletización convencionales muestran resultados mejorados y facilidad de peletización a bajas temperaturas de composición pegajosas, p. ej., por debajo del punto de reblandecimiento de anillo y bola, tales procesos adolecen de desventajas, tales como: (a) no producir partículas vertibles, (b) requerir más de una etapa de recubrimiento, (c) requerir una etapa de espolvoreado creando riesgos potenciales en el aire (d) requerir modificación de la composición pegajosa, es decir, comprometer la composición, para lograr partículas que resistan la aglomeración, (e) mayor riesgo de separación de fases o de congelamiento de la boquilla resultante de operar en o cerca de la temperatura de cristalización o de la temperatura de reblandecimiento de anillo y bola durante la extrusión/peletización, (f) formación anormal de pelets, es decir, material extruido envolviendo una cara de la boquilla por el aparato de corte, pelets alargados, y formación de pelets con geometría pobre y/o (g) requerir equipo adicional, p. ej., bombas, o energía mecánica para mantener las velocidades de flujo.

Tales métodos y composiciones convencionales se describen en las patentes de EE.UU. nº 7.328.547, 7.232.535, 7.137.235, 7.122.584, 7.101.926, 6.716.527, 6.616.968, 6.533.564, 6.458.300, 6.426.026, 6.335.095, 6.228.902, 6.120.899, 6.177.516, 5.942.304, 5.895.617, 5.733.645, 5.695.881, 5.650.370, 5.629.050, 5.609.892, 5.594.074, 5.403.528, 5.143.673, 5.041.251 y 4.897.452.

Los métodos y composiciones convencionales también se describen en las patentes de EE.UU. nº 2007/0270538, 2006/0093764, 2004/0209082 y 2002/0033131.

Composiciones pegajosas

Las composiciones pegajosas son composiciones que son difíciles de unificar debido a la tendencia a aglomerarse o apelmazarse. Las composiciones pegajosas incluyen una composición polimérica que tiene un límite elástico sin confinar de al menos aproximadamente 718 Pa (15 lbs/pie²) a 25 °C o más según se mide en ASTM D6773.

Composiciones pegajosas típicas incluyen:

- poliolefinas, p. ej., polialfaolefinas, poliolefinas maleadas, poliolefinas oxidadas,

-polietilenos, p. ej., copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ciclopentadieno, copolímeros de etileno-metacrilato, monómero de etileno-propileno o EPM, monómero de etileno-propileno-dieno o EPDM, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, polietileno de baja densidad lineal, o copolímeros de etileno alfa-olefina superior;

-polipropilenos, incluyendo polipropileno blando (homopolímeros, copolímeros o terpolímeros), copolímeros aleatorios, copolímeros de impacto (ICP), o polipropileno heterofásico y polipropileno termoplástico vulcanizado o basado en TPV;

-polibutenos, incluyendo homopolímeros y copolímeros de poli-1-buteno o poliisobutileno;

- elastómeros de olefina termoplástica - no vulcanizados (TPO), elastómeros de olefina termoplásticos - vulcanizados (TPE), mezclas de caucho de EPDM reticulado de polipropileno,

- o mezclas de los mismos

Las características de la composición típicas que dan lugar a dificultades en el proceso y/o unificación incluyen una o más de: un intervalo de fusión muy reducido, un intervalo de fusión a baja temperatura, una baja viscosidad de materiales fundidos o semisólidos, conductividad térmica lenta y por lo tanto poca capacidad de enfriarse lo suficientemente rápido para el procesado, propensión a sufrir separación de fases al enfriarse, pegajosidad superficial, baja miscibilidad de los líquidos durante los procesos de mezcla, y varianza extrema de la temperatura desde las etapas de combinación/mezcla hasta las etapas de acabado/unificación. La peletización de estos materiales mediante procesos convencionales puede apelmazarse o untarse sobre las cuchillas giratorias y las superficies de la boquilla o bloque de un aparato de extrusión.

Los polímeros de propileno, o polipropileno, son polímeros compuestos de monómeros de propileno. Como se emplea en esta memoria, "polipropileno", "polímero(s) de polipropileno", o "polímero(s) de propileno" significan homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, copolímeros de orden superior, o interpolímeros hechos a partir de unidades derivadas de propileno, o combinaciones de los mismos.

Como se emplea en esta memoria "homopolímero" significa polímeros que resultan de la polimerización de un solo monómero, es decir, un polímero que consiste esencialmente en un único tipo de unidad que se repite.

Como se emplea en esta memoria, el término "copolímero(s)" se refiere a polímeros formados a partir de la polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Por ejemplo, el término "copolímero" incluye el producto de reacción de copolimerización de propileno y una α -olefina, tal como por ejemplo, 1-hexeno.

"Polipropileno" incluye polipropileno estereorregular, segmentos de polipropileno estereorregulares separados por polipropileno amorfo, polipropileno amorfo, copolímeros de polipropileno, terpolímeros de polipropileno, y copolímeros de polipropileno de orden superior. Como se emplea en esta memoria "polipropileno estereorregular" significa secuencias de propileno estereorregular suficientemente largas para cristalizar en condiciones conocidas por aquellos expertos en la técnica.

Polipropileno también incluye polipropileno heterofásico que son mezclas de polipropileno y un elastómero. Estos se producen o bien en un solo proceso de polimerización que implica el uso de reactores en serie donde el componente de polipropileno se produce en el primer reactor y uno o 2 otros copolímeros de etileno se producen en un segundo y eventualmente un tercer reactor o bien en un proceso donde el componente de polipropileno y el componente de caucho se mezclan en un proceso de polimerización posterior. Aquellos producidos en un proceso de polimerización se denominan generalmente ICP (copolímero de impacto) y aquellos que se producen en un proceso de mezcla se denominan TPO (olefina termoplástica). En ciertos casos, la fase de caucho dispersa puede vulcanizarse y estas mezclas se denominan TPV (vulcanizados termoplásticos) o DVA (Aleaciones vulcanizadas dinámicamente).

Preferiblemente, los polímeros de polipropileno son copolímeros basados en propileno, es decir, copolímeros de propileno, que también se pueden denominar copolímeros de propileno- α -olefina. El copolímero de propileno incluye una o más unidades, es decir, unidades mer, derivadas de propileno, una o más unidades de comonómero derivadas de etileno o α -olefinas incluyendo de 4 a 20 átomos de carbono. Opcionalmente una o más unidades de comonómero derivan de dienos.

En una o más realizaciones, las unidades de comonómero de α -olefina derivan de etileno, 1-buteno, 1-hexano, 4-metil-1-penteno y/o 1-octeno. Como ejemplo de alfa-olefinas se seleccionan del grupo que consiste en etileno, buteno-1, penteno-1, 2-metilpenteno-1, 3-metilbuteno-1, hexeno-1, 3-metilpenteno-1, 4-metilpenteno-1, 3,3-dimetilbuteno-1, hepteno-1, hexeno-1, metilhexeno-1, dimetilpenteno-1, trimetilbuteno-1, etilpenteno-1, octeno-1, metilpenteno-1, dimetilhexeno-1, trimetilpenteno-1, etilhexeno-1, metilethylpenteno-1, dietilbuteno-1, propilpentano-

1, deceno-1, metilnoneno-1, noneno-1, dimetilocteno-1, trimetilhepteno-1, etilocteno-1, metiletilbuteno-1, dietilhexeno-1, dodeceno-1, y hexadodeceno-1.

Como ejemplo de unidades de comonomero de dieno se incluyen 5-etilideno-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, divinilbenceno, 1,4-hexadieno, 5-metilen-2-norborneno, 1,6-octadieno, 5-metilo-1, 4-hexadieno, 3,7-dimetil-1, 6-octadieno, 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, y dicitopentadieno.

Los polímeros de propileno pueden incluir desde 1 por ciento en peso (% en peso) hasta 50% en peso de comonomeros de α -olefina, en base al peso del copolímero de propileno. Preferiblemente, los copolímeros de propileno incluyen desde 1% en peso hasta 35% en peso, desde 1% en peso hasta 30% en peso, desde 1% en peso hasta 25% en peso, o desde 1% en peso hasta 20% en peso de comonomeros de α -olefina. Más preferiblemente, los copolímeros de propileno incluyen de 1% en peso a 18% en peso, de 1% en peso a 16% en peso de comonomeros de α -olefina. Aún más preferiblemente, los copolímeros de propileno incluyen de 1% en peso a 12% en peso, no más de 8% en peso de comonomeros de α -olefina. En una o más realizaciones los copolímeros de propileno incluyen de 3,0 a 7,0% en peso de comonomeros de α -olefina. En otras realizaciones, los copolímeros de propileno incluyen de 4 a 6% en peso de comonomeros de α -olefina. En aún otras realizaciones, los copolímeros de propileno incluyen de 1 a 5% en peso. % o de 3 a 5 en peso % de comonomeros de α -olefina.

En algunas realizaciones, los polipropilenos tienen un índice de fusión en dg/min ("MI"), según ASTM D-1238 a 2,16 kg y 190°C, de no más de 10, o no más de 6,5, o no más de 6, o no más de 5,5, y en otras realizaciones no más de 5.

En algunas realizaciones, la tasa de flujo de fusión ("MFR") de polipropilenos, medida de según ASTM D-1238 a 2,16 kg de peso y 230°C, es de al menos 0,2 dg/min, o de al menos 0,2 dg/min, o al menos 0,5 dg/min, y en otras realizaciones al menos 1,0 dg/min. Los polipropilenos tienen una tasa de flujo de fusión de no más de 3.500 dg/min, o de no más de 3.000 dg/min, o de no más de 2.500 dg/min, o de no más de 2.000 dg/min, o de no más de 1.000 dg/min, o de no más de 350 dg/min, o de no más de 100 dg/min. En una o más realizaciones, los polipropilenos tienen un MFR de 0,5 dg/min a 2.000 dg/min, o de 1 dg/min a 350 dg/min, o de 1 dg/min a 30 dg/min, o de 10 dg/min a 30 dg/min, y en otras realizaciones de 1 dg/min a 10 dg/min. En una realización preferida, los polipropilenos tienen un MFR de 8 dg/min a 2.000 dg/min.

En algunas realizaciones, los polipropilenos tienen una viscosidad de Mooney [ML (1 +4) @ 125°C], como se determina de acuerdo con ASTM D1646, de menos de 100, o de menos de 75, o de menos de 60, y en otras realizaciones de menos de 30.

Los polipropilenos tienen un peso molecular promedio en peso (Pm) de 300.000 o menos, preferiblemente de 100.000 o menos, preferiblemente de 80.000 o menos, preferiblemente de 70.000 o menos, más preferiblemente de 60.000 o menos, más preferiblemente de 50.000 o menos, más preferiblemente de 40.000 o menos, más preferiblemente de 30.000 o menos, más preferiblemente de 20.000 o menos, más preferiblemente de 10.000 o menos. En algunas realizaciones, el Pm es también al menos de 10.000, más preferiblemente de al menos 15.000.

En una realización, los polipropilenos tienen un número de peso molecular promedio (Nm) de menos de 50.000 g/mol, de menos de 40.000 g/mol, de menos de 30.000 g/mol, o de menos de 20.000 g/mol. En otra realización, los polipropilenos tienen un Pm de 2.500 a 50.000 g/mol, o de 5.000 a 50.000 g/mol, o de 10.000 a 50.000 g/mol, y en otras realizaciones un Pm de 25.000 a 50.000 g/mol.

El índice de distribución del peso molecular (DPM = (Pm/Nm)) de polipropilenos es de 1 a 40, o de 1 a 5, o de 1,8 a 5, y en otras realizaciones de 1,8 a 3. Técnicas para determinar el peso molecular (Nm y Pm) y la distribución del peso molecular (DPM) se pueden encontrar en la patente de EE.UU. n° 4.540.753, Verstrate et al., 21 Macromolecules, 3360 (1988), y T. Sun, P. Brant, R. R. Chance, y W. W. Graessley, Macromolecules, Volumen 34, Número 19, 6812-6820, (2001). El índice de ramificación de propileno, g', se mide usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) con un viscosímetro en línea (SEC-VIS) y se reporta en cada peso molecular en la traza SEC. El índice de ramificación g' se define como:

$$g' = \frac{\eta_b}{\eta_l}$$

donde η_b es la viscosidad intrínseca del polímero ramificado, η_l es la viscosidad intrínseca de un polímero lineal con el mismo peso molecular medio de viscosidad (Vm) que el polímero ramificado, $111 = KMv$, y K y a son valores medidos para polímeros lineales y debe obtenerse con el mismo instrumento SEC-DRI-LS-VIS que el utilizado para la medición del índice de ramificación.

Para las muestras de polipropileno proporcionadas en esta memoria, se usaron $K=0,0002288$ y $\alpha = 0,705$. El método SEC-DRI-LS-VIS evita la necesidad de corregir las polidispersidades, ya que la viscosidad intrínseca y el peso

molecular se miden a volúmenes de elución individuales, que contienen polímero dispersado estrechamente. Los polímeros lineales seleccionados como estándares para comparación deberían tener el mismo peso molecular medio de viscosidad y el mismo contenido de comonomero. El carácter lineal para el polímero que contiene monómeros de C2 a C10 se confirma mediante RMN de carbono 13 el método de Randall (Rev. Macromol, Chern. Phys., C29 (2 & 3), páginas 285-297).

Para las muestras de polipropileno proporcionadas en esta memoria, se usaron $K=0,0002288$ y $a = 0,705$. El método SEC-DRI-LS-VIS evita la necesidad de corregir las polidispersidades, ya que la viscosidad intrínseca y el peso molecular se miden a volúmenes de elución individuales, que contienen polímero dispersado estrechamente. Los polímeros lineales seleccionados como estándares para comparación deberían tener sustancialmente el mismo peso molecular medio de viscosidad y el mismo contenido de comonomero. El carácter lineal para el polímero que contiene monómeros de C2 a C10 se confirma mediante RMN de carbono 13 el método de Randall (Rev. Macromol, Chern. Phys., C29 (2 & 3), páginas 285-297).

El cromatógrafo de exclusión por tamaño se opera con tres columnas de Polymer Laboratories PLgel 10 mm Mixed-B, un caudal nominal de 0,5 cm³ /min, y un volumen de inyección nominal de 300 microlitros es común para ambas configuraciones de detector. Las diversas líneas de transferencia, columnas y refractómetro diferencial (el detector DRI, utilizado principalmente para determinar las concentraciones de solución de elución) están contenidos en un horno mantenido a 135°C.

Un detector LALLS típico es el fotómetro de dispersión de luz de doble ángulo modelo 2040 (Precision Detector Inc.). Su celda de flujo, ubicada en el horno SEC, utiliza una fuente de luz láser de diodo de 690 nm y recoge luz dispersa en dos ángulos, 15 ° y 90 °. Solo la salida de 15 ° se usó en los siguientes experimentos. Su señal se envía a un panel de adquisición de datos (National Instruments) que acumula lecturas a una velocidad de 16 por segundo. Se promedian las cuatro lecturas más bajas, y luego se envía una señal proporcional al ordenador SEC-LALLS-VIS. El detector LALLS se coloca después de las columnas SEC, pero antes del viscosímetro.

Un viscosímetro típico es un Model 150R (Viscotek Corporation) a alta temperatura. Consta de cuatro capilares dispuestos en una configuración de puente de Wheatstone con dos transductores de presión. Un transductor mide la caída de presión total a través del detector, y el otro, ubicado entre los dos lados del puente, mide una presión diferencial. La viscosidad específica para la solución que fluye a través del viscosímetro se calcula a partir de sus salidas. El viscosímetro está dentro del horno SEC, ubicado después del detector LALLS pero antes del detector DRI.

El disolvente para el experimento SEC se preparó añadiendo 6 gramos de hidroxitolueno butilado (BHT) como antioxidante a una botella de 4 litros de 1,2,4 Triclorobenceno (TCB) (grado de Reactivo Aldrich) y esperando que el BHT se disuelva. La mezcla de TCB se filtró luego a través de un prefiltro de vidrio de 0,7 micras y posteriormente a través de un filtro de Teflón de 0,1 micras. Había un conjunto adicional de prefiltro de vidrio de 0,7 micras/filtro de Teflon de 0.22 micras en línea entre la bomba de alta presión y las columnas SEC. El TCB se desgasificó con un desgasificador en línea (Phenomenex, Modelo DG-4000) antes de ingresar al SEC.

Se prepararon disoluciones de polímero colocando polímero seco en un recipiente de vidrio, añadiendo la cantidad deseada de TCB, luego calentando la mezcla a 160°C con agitación continua durante 2 horas. Todas las cantidades se miden gravimétricamente. Las densidades de TCB usadas para expresar la concentración de polímero en unidades de masa/volumen son 1,463 g/ml a temperatura ambiente y 1,324 g/ml a 135°C. La concentración de inyección varió de 1,0 a 2,0 mg/ml, utilizándose concentraciones más bajas para muestras de mayor peso molecular.

Antes de experimentar cada muestra, se purgaron el detector DRI y el inyector. La velocidad de flujo en el aparato se incrementó luego a 0,5 ml/minuto, y el DRI se dejó estabilizar durante 8-9 horas antes de inyectar la primera muestra. El láser de iones de argón se encendió de 1 a 1,5 horas antes de experimentar las muestras haciendo funcionar el láser en modo de reposo durante 20-30 minutos y luego cambiando a potencia máxima en el modo de regulación de luz.

El índice de ramificación de polipropileno es menor que 1,0 medido al Mz del polímero. Preferiblemente, el índice de ramificación es 0,95 o menos, 0,9 o menos, 0,85 o menos, 0,8 o menos, 0,7 o menos, 0,6 o menos, 0,5 o menos medido al Mz del polímero.

En algunas realizaciones los polímeros de propileno tienen un punto de fusión máximo (Tm) entre 40 y 250°C, o entre 60 y 190°C, o entre 60 y 150°C, o entre 80 y 130°C. En algunas realizaciones, el punto de fusión máximo está entre 60 y 160°C. En otras realizaciones el punto de fusión máximo está entre 124-140°C. En otras realizaciones la temperatura de fusión máxima está entre 40-130°C.

En algunas realizaciones, los polímeros de propileno tienen una viscosidad (también referida a una viscosidad Brookfield o viscosidad de Fusión) de 90.000 mPa•seg o menos a 190°C (medida por ASTM D 3236 a 190°C); o 80.000 o menos, o 70.000 o menos, o 60.000 o menos, o 50.000 o menos, o 40.000 o menos, o 30.000 o menos, o 20.000 o menos, o 10.000 o menos, o 8.000 o menos, o 5.000 o menos, o 4.000 o menos, o 3.000 o menos, o 1.500 o menos, o entre 250 y 6.000 mPa•sec, o entre 500 y 5.500 mPa•sec, o entre 500 y 3.000 mPa•sec, o entre 500 y 1.500 mPa•sec, y/o una viscosidad de 8.000 mPa•seg o menos a 160°C (medida por ASTM D 3236 a 160°C); o

7.000 o menos, o 6.000 o menos, o 5.000 o menos, o 4.000 o menos, o 3.000 o menos, o 1.500 o menos, o entre 250 y 6.000 mPa·sec, o entre 500 y 5.500 mPa·seg, o entre 500 y 3.000 mPa·seg, o entre 500 y 1.500 mPa·seg. En otras realizaciones, la viscosidad es 200.000 mPa·seg o menos a 190°C, dependiendo de la aplicación. En otras realizaciones, la viscosidad es 50.000 mPa·seg o menos dependiendo de las aplicaciones.

- 5 En algunas realizaciones los polímeros de propileno tienen un calor de fusión de 100 J/g o menos, 70 J/g o menos, o 60 J/g o menos, o 50 J/g o menos; o 40 J/g o menos, o 30 J/g o menos, o 20 J/g o menos y mayor que cero, o mayor que 1 J/g, o mayor que 10 J/g, o entre 20 y 50 J/g.

- 10 En algunas realizaciones los polímeros de propileno tienen una Dureza Shore A medida por ASTM 2240 de 95 o menos, 70 o menos, o 60 o menos, o 50 o menos, o 40 o menos o 30 o menos, o 20 o menos. En otras aplicaciones el polímero de propileno tiene una Dureza Shore A de 5 o más, de 10 o más, o de 15 o más. En ciertas aplicaciones, como el embalaje, la Dureza Shore A es preferiblemente de 60 a 70.

En algunas realizaciones los polímeros de propileno tienen una Temperatura de Fallo de Adhesión por Cizallamiento (SAFT), medida por ASTM 4498, de 200°C o menos, o de 40 a 150°C, o de 60 a 130°C, o de 65 a 110°C, o de 70 a 80°C. En otras realizaciones, el polipropileno tiene un SAFT de 130 a 140°C.

- 15 En algunas realizaciones los polímeros de propileno tienen un Punto T-Peel de entre 1 Newton y 10.000 Newtons, o entre 3 y 4.000 Newtons, o entre 5 y 3.000 Newtons, o entre 10 y 2.000 Newtons, o entre 15 y 1.000 Newtons.

- 20 El Punto T-Peel se determina de acuerdo con ASTM D 1876, excepto que la muestra se produce combinando dos cortes de sustrato de papel Kraft de 2,54 cm x 7,62 cm (1 pulgada por 3 pulgadas) con un punto de adhesivo con un volumen que, cuando se comprime bajo un peso de 500 gramos ocupa 6,45 cm² (1 pulgada cuadrada) de área (2,54 cm = 1 pulgada). Una vez hechas todas las muestras se separan en pruebas una al lado de la otra (a razón de 5,08 cm (2 pulgadas) por minuto) por una máquina que registra la fuerza destructiva del insulto que se aplica. La fuerza máxima alcanzada para cada muestra probada se registró y promedió, produciendo la Fuerza Máxima Promedio que se reporta como el Punto T-Peel.

- 25 En algunas realizaciones los polímeros de propileno tienen un punto de cristalización (Tc) entre 20 y 110°C. En algunas realizaciones la Tc está entre 70 y 100°C. En otras realizaciones la Tc está entre 30 y 80°C. En otras realizaciones la Tc está entre 20 y 50°C.

- 30 En algunas realizaciones los polímeros de propileno tienen una relación de índice de fusión (110/12) de 20 o menos, preferiblemente de 10 o menos, preferiblemente de 6,5 o menos, preferiblemente de 6,0 o menos, preferiblemente de 5,5 o menos, preferiblemente de 5,0 o menos, preferiblemente de 4,5 o menos, preferiblemente entre 1 y 6,0. (110 y 12 se miden según ASTM 1238 D, 2,16 kg, 190 °C)

En otra realización, los polímeros de propileno tienen un índice de fusión (según se determina por ASTM 1238 D, 2,16 kg, 190°C) de 25 dg/min o más, preferiblemente 50 dg/min o más, preferiblemente 100 dg/min o más, más preferiblemente 200 dg/min o más, más preferiblemente 500 dg/mn o más, más preferiblemente 2.000 dg/min o más.

- 35 Preferiblemente, las composiciones de poliolefina incluyen al menos 50% en peso de propileno, preferiblemente al menos 60% de propileno, alternativamente al menos 70% de propileno, alternativamente al menos 80% de propileno, o al menos 90 por ciento en peso de propileno.

- 40 En algunas realizaciones las composiciones de poliolefina tienen un contenido amorfo de al menos 40% en peso. Preferiblemente, la composición de poliolefina tiene un contenido amorfo de al menos 50% en peso, alternativamente al menos 60% en peso, alternativamente al menos 70% en peso. En algunas realizaciones la composición de poliolefina tiene un contenido amorfo de 50%, a 99% en peso. El porcentaje de contenido amorfo se determina usando la medición de Calorimetría de Barrido Diferencial según ASTM E 794-85.

- 45 En algunas realizaciones las composiciones de poliolefina tienen una cristalinidad de 40% en peso o menos. Preferiblemente, la composición de poliolefina tiene una cristalinidad de 30% en peso o menos, alternativamente de 20% en peso o menos. En algunas realizaciones, la composición de poliolefina tiene una cristalinidad de 5% en peso a 40% en peso o de 10% en peso a 30% en peso. El porcentaje de contenido de cristalinidad se determina usando la medición de Calorimetría de Barrido Diferencial según ASTM E 794-85.

En algunas realizaciones, las composiciones de poliolefina tienen una distribución del peso molecular (Pm/Nm) de al menos 1,5, preferiblemente al menos 2, preferiblemente al menos 5, preferiblemente al menos 10, incluso alternativamente al menos 20. En otras realizaciones, el Pm/Nm es 20 o menos, 10 o menos, incluso 5 o menos.

- 50 En algunas realizaciones las composiciones de poliolefina tienen al menos dos fracciones de peso molecular presentes en más de 2% en peso, preferiblemente en mas de 20% en peso, cada uno basado en el peso del polímero medido por cromatografía de permeación en gel (GPC). Las fracciones se pueden identificar en una traza de GPC observando dos poblaciones distintas de pesos moleculares. Por ejemplo, las fracciones de peso se confirman como porcentaje mediante un trazado de GPC que muestra un pico a 20.000 Pm y otro pico a 50.000 Pm donde el área bajo el primer pico representa más del 2% en peso del polímero y el área bajo el segundo pico
- 55

representa más del 2% en peso del polímero. Un experto en la técnica de la cromatografía de permeación en gel reconocerá las muchas combinaciones posibles de fracciones de peso molecular.

En algunas realizaciones las composiciones de poliolefina tienen un 20% en peso o más de fracción soluble a temperatura ambiente de hexano, y un 70% en peso o menos, preferiblemente 50% en peso o menos de insolubles de heptano en ebullición Soxhlet, en base al peso de la composición de poliolefina.

El insoluble de heptano Soxhlet se refiere a una de las fracciones obtenidas cuando una muestra se fracciona usando una técnica de extracción de disolvente sucesiva. Los fraccionamientos se llevan a cabo en dos etapas: una implica la extracción con disolvente a temperatura ambiente, y la otra extracción soxhlet. En la extracción con disolvente a temperatura ambiente, aproximadamente un gramo de polímero se disuelve en 50 ml de disolvente (p. ej., hexano) para aislar las especies de polímero amorfo o de muy bajo peso molecular. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante aproximadamente 12 horas. La fracción soluble se separa del material insoluble usando filtración al vacío. El material insoluble se somete a un procedimiento de extracción Soxhlet. Esto implica la separación de las fracciones de polímero en función de su solubilidad en diversos disolventes que tienen puntos de ebullición desde justo por encima de la temperatura ambiente hasta 110 °C. El material insoluble de la extracción con disolvente a temperatura ambiente se extrae en primer lugar durante la noche con un disolvente tal como hexano y heptano (Soxhlet); el material extraído se recupera evaporando el disolvente y pesando el residuo. La muestra insoluble se extrae entonces con un disolvente que tiene una temperatura de ebullición más alta, tal como heptano y después de la evaporación del disolvente, se pesa. Los insolubles y el cartucho de la etapa final se secan al aire en una campana para evaporar la mayor parte del disolvente, luego se secan en un horno de vacío purgado con nitrógeno. La cantidad de insoluble que queda en el cartucho se calcula luego, siempre que se conozca el peso de la tara del cartucho.

En algunas realizaciones, la composición de poliolefina tiene una fracción insoluble en heptano de aproximadamente 70% en peso o menos, basada en el peso del polímero de partida, y la fracción insoluble en heptano tiene un índice de ramificación g' de 0,9 (preferiblemente 0,7) o menos medida a la M_z del polímero. En una realización preferida la composición también tiene al menos aproximadamente 20% en peso de fracción soluble en hexano, en base al peso del polímero de partida. En otra realización, la composición de poliolefina tiene una fracción insoluble en heptano de aproximadamente 70% en peso o menos, en base al peso del polímero de partida y un M_z entre 20.000 y 5000.000 de la porción insoluble en heptano. En una realización preferida la composición también tiene al menos 20% en peso de fracción soluble en hexano, en base al peso del polímero de partida. En otra realización los polímeros producidos tienen una porción soluble en hexano de al menos aproximadamente 20% en peso, en base al peso del polímero de partida.

En algunas realizaciones, las composiciones de poliolefina incluyen propileno y de 0 a 50% molar de etileno, preferiblemente de 0 a 30% molar de etileno, más preferiblemente de 0 a 15% molar de etileno, más preferiblemente de 0 a 10% molar de etileno, más preferiblemente de 0 a 5% molar de etileno.

En realizaciones preferidas las composiciones de poliolefina incluyen propileno y de 0 a 50% molar de buteno, preferiblemente de 0 a 30% molar de buteno, más preferiblemente de 0 a 15% molar de buteno, más preferiblemente de 0 a 10% molar de buteno, más preferiblemente de 0 a 5 % molar buteno

En realizaciones preferidas las composiciones de poliolefina incluyen propileno y de 0 a 50% molar de hexano, preferiblemente de 0 a 30% molar de hexano, más preferiblemente de 0 a 15% molar de hexano, más preferiblemente de 0 a 10% molar de hexano, más preferiblemente de 0 a 5% molarde hexeno.

En realizaciones preferidas las composiciones de poliolefina incluyen terpolímeros con propileno y de 0 a 70% molar de buteno y etileno. En el terpolímero, el buteno puede variar de 5 a 65% molar y el etileno de 5 a 65% molar.

Como ejemplo de composiciones de poliolefina están las compuestas por homopolímeros y copolímeros de propileno y, opcionalmente, aditivos adicionales:

	A	B	C	D	E
Polímero de Propileno	90,3-91,9	90,3-91,9	91,3-92,9	84,3-85,9	88,3-89,9
Hexeno como % de Polímero de Propileno	0	9-11	9-11	5,4-6,6	9-11
Cera (% en peso)	6,4-7,6	7,3-8,8	4,5-5,5	1,8-2,2	0
Polipropileno maleado (% en peso)	1,3-1,5	0	1,8-2,2	0	4,55-5,45
Agente de pegajosidad (% en peso)	0	0	0	11-13	4,55-5,45

ES 2 655 738 T3

El componente de polímero de propileno de las composiciones de ejemplo A-E muestra preferiblemente un índice de ramificación como se describió anteriormente y las siguientes propiedades:

	A	B	C	D	E
Viscosidad de Fusión @ 190°C, (cps)	750-1.150	650-1.000	650-1.000	1.500-2.100	12.000-17.000
Delta Hf por DSC (kJ/kg)	35-45	35-47	35-47	18-24	12-16
Tm por DSC, (°C)	110-140	110-135	110-135	95-115	85-110

Las composiciones de ejemplo A-E tienen preferiblemente las siguientes propiedades:

	A	B	C	D	E
Tiempo establecido, (segundos)	2,5 max	2 max	2,5 max	3,5 max	--
Tiempo abierto, (segundos)	~20	~20	~26	>40	~15
% Adhesión					
Temp. ambiente	>90	>90	>90	> 100, 3gsm	--
0°C	>50	>50	>90	>400, 6gsm	--
-18°C	>10	>20	>80	--	>80@ 6°C
Delta Hf por DSC (kJ/kg)	52-65	50-60	47-63	18-24	16-21
Punto de reblandecimiento, (°C)	128-138	118-128	118-128	118-128	118-128

5

Las composiciones de poliolefina se preparan mediante cualquier proceso de síntesis convencional. Preferiblemente, las composiciones de poliolefina se preparan utilizando uno o más catalizadores de metalloceno. Se pueden utilizar uno o más reactores para preparar composiciones poliméricas. Se pueden operar múltiples reactores en serie o en paralelo. Los componentes de reacción, los sistemas de catalizadores y/o los modificadores opcionales se agregan en cargas o continuamente en forma de solución o de suspensión. Los componentes del sistema de catalizador se agregan bien por separado al reactor, o se activan en línea justo antes del reactor, o se preactivan y se bombean como una solución o suspensión activada al reactor. Un método preferido es dos soluciones activadas en línea.

10

density polyethylene powder.

15

En sistemas de catalizadores únicos, las composiciones de poliolefina que contienen componentes amorfos y semicristalinos se pueden preparar en un único reactor para generar el nivel de propiedad deseado. En particular, las estructuras ramificadas de aPP-g-scPP pueden producirse in situ en un reactor de solución continua.

En sistemas de catalizadores múltiples, se selecciona al menos un catalizador por ser capaz de producir un polímero esencialmente atáctico, p. ej. polipropileno atáctico, y se selecciona al menos otro catalizador por ser capaz de producir polímero isotáctico, polipropileno isotáctico en las condiciones de polimerización utilizadas.

20

Para sistemas basados en propileno, preferiblemente, las condiciones de polimerización producen la incorporación de cadenas de polímeros aPP e iPP dentro de la mezcla en el reactor de modo que una cantidad de polipropileno amorfo presente en el polímero POA se injerta en polipropileno isotáctico, representado en la presente memoria como (aPP- g-iPP) y/o tal que una cantidad de polipropileno isotáctico se injerta en polipropileno amorfo, representado en la presente memoria como (iPP-g-aPP). Preferiblemente, los polímeros se preparan en un proceso de polimerización en una fase de disolución, suspensión o en masa.

25

En una realización, los polímeros de propileno se preparan como una mezcla de reactor usando un sistema multicatalizador. Un primer catalizador es un compuesto de metal de transición estereorrígido utilizado para producir los macromonómeros de polipropileno semicristalino, que se selecciona del grupo que consiste en: (a) bis (indenil) zirconocenos con puente racémico o hafnocenos, (b) rac-dimetilsililo puente bis (indenil) zirconoceno o hafnoceno, (c) rac-dimetilsililo bis (2-metil-4-fenilindenil) zirconio o dicloruro de hafnio o dimetilo, (d) rac-dimetilsililo puente bis

30

(indenil) hafnoceno tal como rac-dimetilsililo bis (indenil) hafnio dimetilo o dicloruro. Al menos un catalizador adicional utilizado para producir macromonómeros de polipropileno amorfo se selecciona del grupo que consiste en: (a) 1,1'-bis (4-trietil-sililfenil) metileno- (ciclopentadienil) (2,7-di-butil terciario) 9-fluorenil) hafnio dimetil, (b) di (p-trietilsililfenil) metileno (ciclopentadienil) (3,8-di-t-butilfluorenil) dicloruro de circonio, (c) di (p-trietilsililfenil) metileno (ciclopentadienil) (3,8-di-t-butilfluorenil) dicloruro de hafnio, (d) di (p-trietilsililfenil) metileno (ciclopentadienil) (3,8-di-t-butilfluorenil) zirconio dimetilo, o (e) di (p-trietilsililfenil) metileno (ciclopentadienil) (3,8-di-t-butilfluorenil) hafnio dimetilo.

En una realización, la composición pegajosa comprende una composición de poliolefina que comprende un polímero de propileno que tiene: (a) un Punto T-Peel de 1 Newton o más en papel Kraft, (b) un Pm de 10.000 a 100.000, y (c) un índice de ramificación (g') de: (i) de 0,4 a 0,98 medido en el Mz de la poliolefina cuando la poliolefina tiene un Pm de 10.000 a 60.000, o (ii) de 0,4 a 0,95 medido en el Mz de la poliolefina cuando la poliolefina tiene un Pm de 10.000 a 100.000.

En una realización, la composición pegajosa comprende una composición de poliolefina que comprende un copolímero de propileno-hexeno que tiene: (a) un Punto T-Peel de 1 Newton o más en papel Kraft, (b) un Pm de 10.000 a 100.000, (c) un índice de ramificación (g') de: (i) de 0,4 a 0,98 medido en el Mz de la poliolefina cuando la poliolefina tiene un Pm de 10.000 a 60.000, o (ii) de 0,4 a 0,95 medido en el Mz de la poliolefina cuando la poliolefina tiene un Mw de 10.000 a 100.000, y (d) un contenido de comonómero de hexeno de menos del 25% en peso.

En una realización, la composición pegajosa comprende una composición de poliolefina que comprende un copolímero de propileno-octeno que tiene: (a) un Punto T-Peel de 1 Newton o más en papel Kraft, (b) un Pm de 10.000 a 100.000, y (c) un índice de ramificación (g') de: (i) de 0,4 a 0,98 medido en el Mz de la poliolefina cuando la poliolefina tiene un Pm de 10.000 a 60.000, o (ii) de 0,4 a 0,95 medido en el Mz de la poliolefina cuando la poliolefina tiene un Pm de 10.000 a 100.000.

Composiciones antibloqueantes

Las composiciones antibloqueantes inhiben el bloqueo de partículas, es decir, el apelmazamiento, la aglomeración, la agregación y/o la adherencia, cuando recubren al menos parcialmente la superficie de las partículas en una cantidad suficiente. Las composiciones antibloqueantes incluyen polvos, siliconas, tensioactivos, ceras, polímeros y combinaciones de los mismos.

Las composiciones antibloqueantes incluyen compuestos orgánicos o inorgánicos tales como los seleccionados del grupo que consiste en talco, mica, carbonato de calcio, sílice finamente dividida o pirógena, ácidos orgánicos, ésteres orgánicos metálicos, derivados de celulosa, trihidrato de alúmina, polvo de mármol, polvo de cemento, arcilla, feldespato, alúmina, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de zinc, sulfato de bario, silicato de aluminio, silicato de calcio, dióxido de titanio, titanatos, caliza, polímeros en polvo o combinaciones de los mismos. Algunas composiciones antibloqueantes muestran una TMA mayor que 75°C, como el polietileno en polvo, el poliestireno, y el polipropileno. Las composiciones antibloqueantes mencionadas anteriormente pueden emplearse en su forma purificada o en mezclas. Las composiciones antibloqueantes se pueden emplear en cualquier forma; sin embargo, se prefieren generalmente en polvo.

Preferiblemente, la composición antibloqueante es un polvo polimérico, una sal de un ácido orgánico, p. eg. estearato de calcio, o una combinación de los mismos. Ejemplos de composiciones antibloqueantes se componen de Ligafluid, que es una dispersión de estearato de calcio disponible comercialmente de Peter Greven Fett-Chemie. Otro ejemplo de composición antibloqueante es el polvo de polietileno tal como el polietileno de baja densidad, que está disponible comercialmente como HA2454 de E.I. Du Pont De Nemours and Company. En realizaciones alternativas se utilizan combinaciones de Ligafluid y HA2454.

Las composiciones pegajosas se ponen en contacto con una cantidad efectiva de composición antibloqueante. La cantidad efectiva depende del agente antibloqueante, del polímero de composición pegajosa, y de la temperatura de cada composición cuando se ponen en contacto. No es necesario que cada partícula o pelet esté totalmente cubierto con el agente antibloqueante. Además, no es necesario que cada partícula esté cubierta con cualquier agente antibloqueante. Usualmente, las partículas están suficientemente recubiertas de manera que la cantidad promedio de recubrimiento superficial es superior al 50 por ciento. Típicamente, una cantidad efectiva de agente antibloqueante es aquella cantidad que disminuye el límite elástico sin confinar de la composición pegajosa en al menos un 20 por ciento, preferiblemente en al menos un 30 por ciento o al menos en un 50 por ciento. En algunas realizaciones, el límite elástico sin confinar de la composición pegajosa se reduce en un 100 por ciento o más, o incluso en un 1.000 por ciento o más.

En algunas realizaciones la composición pegajosa está sustancialmente recubierta con al menos el 0,05% en peso, basado en el peso total de las partículas de composición pegajosa. Preferiblemente, la composición pegajosa está sustancialmente recubierta con al menos el 0,1% en peso, o al menos el 0,3% en peso, o al menos el 0,5% en peso, o al menos el 0,7% en peso, o al menos el 0,8% en peso, o al menos el 1,0% en peso, o al menos el 1,5% en peso, basado en el peso total de las partículas de composición pegajosa.

Métodos

Los métodos para preparar partículas resistentes a la aglomeración incluyen las etapas de: proporcionar partículas de composición pegajosa, aumentar la pegajosidad de las partículas de composición pegajosa, p. ej., aumentar la temperatura ambiente, y poner en contacto las partículas de composición pegajosa con una composición antibloqueante para que las partículas de composición pegajosa estén recubiertas al menos parcialmente con la composición antibloqueante.

El material pegajoso puede recubrirse de diferentes maneras, que incluyen mezcla simple, agitación, volteo, transporte por aire, peletización en hebras, peletización bajo el agua y combinaciones de los mismos. Como ejemplo de equipos/procesos de mezcla ejemplares se incluyen cualquier medio mecánico para mover los pelets tales como volteo simple, o mezcla en un recipiente giratorio cónico, mezclador de cinta, volteador de tambor, mezclador de paleta, bandeja de aglomeración, transportador neumático de lecho fluidificado bajo aire o gas inerte, agitación, vibración, transportador de tornillo o mezclado de pelets mediante recirculación en recipientes (por ejemplo, silos). Los procesos de peletización en hebras extruyen los materiales pegajosos en hebras que luego se espolvorean y se cortan en pelets.

La composición pegajosa y el agente antibloqueante se ponen en contacto a cualquier temperatura que no provoque que el agente antibloqueante se evapore, o se vuelva demasiado viscoso, o reaccione significativamente con la composición pegajosa. Dichas temperaturas a menudo varían dependiendo de los componentes de la composición pero típicamente son de -10 a 200°C, o de 0 a 150°C, o de 30 a 100°C. En algunas realizaciones, la composición antibloqueante y la composición pegajosa se ponen en contacto a una temperatura superior a 25°C o superior a 30°C, o superior a 35°C, o superior a 50°C, o superior a 60°C, o superior a 70°C. En otras realizaciones, la composición antibloqueante y la composición pegajosa se ponen en contacto a una temperatura de 25°C a 75°C o de 25°C a 50°C o de 25°C a 40°C. En realizaciones, en las que la composición pegajosa es cristizable, la composición pegajosa y el agente antibloqueante se ponen en contacto preferiblemente a la temperatura que induce la cristalización en la composición pegajosa.

En una realización, los métodos para preparar partículas resistentes a la aglomeración entran en contacto con la composición pegajosa y la composición antibloqueante a una temperatura cercana o superior a la temperatura de transición vítrea (Tg) de la composición pegajosa. Así, la composición pegajosa y la composición antibloqueante se ponen en contacto a la Tg de la composición pegajosa, o a 5°C o más por encima de la Tg, o a 10°C o más por encima de la Tg, o a 15°C o más por encima de la Tg, o a 20°C o más por encima de la Tg.

En una realización, los métodos para preparar partículas resistentes a la aglomeración ponen en contacto la composición pegajosa y la composición antibloqueante a una temperatura cercana o superior a la temperatura de reblandecimiento de anillo y bola de la composición pegajosa. Por lo tanto, la composición pegajosa y la composición antibloqueante se ponen en contacto a la temperatura de reblandecimiento de anillo y bola de la composición pegajosa, o a 5°C o más, o a 10°C o más, o a 15°C o más, o a 20°C o más de la temperatura de reblandecimiento de anillo y bola de la composición pegajosa.

En una o más realizaciones, los presentes métodos preparan partículas de material pegajoso que son partículas sustancialmente vertibles, de flujo libre que resisten el bloqueo. "Vertible" significa que las partículas recubiertas fluirán a través de un embudo y darán un valor de vertibilidad (según ASTM D1895 Método B) tanto inicialmente como después de almacenamiento a temperatura elevada. Preferiblemente, las partículas de flujo libre tienen un valor de veribilidad inicial de menos de dos segundos, o menos de 1,8 segundos, o menos de 1,6 segundos, o menos de 1,5 segundos, o menos de 1,4 segundos.

Preferiblemente, la composición pegajosa y la composición antibloqueante se ponen en contacto mientras están sumergidas en un primer fluido, p. ej., un aparato de peletización subacuático. Por ejemplo, la composición pegajosa, o sus componentes, se carga en un recipiente o un extrusor para fundirse, cizallarse y/o mezclarse. El recipiente puede estar a presión atmosférica, presurizado o al vacío y puede purgarse o no con aire o un gas inerte como nitrógeno, argón, etc. La presión, el vacío y la purga, si la hubiera, pueden aplicarse de forma secuencial o continua en cualquier combinación y orden. La energía requerida convierte la formulación en una mezcla o líquido fundido o semi-sólido que fluye adecuadamente por gravedad o bajo presión cuando se genera en un proceso de flujo discontinuo o continuo. La energía aplicada puede ser térmica y/o mecánica en forma de cizalladura baja, media o alta según sea necesario por los requisitos de la formulación lo que afecta directa y significativamente a la temperatura de la composición pegajosa fundida, semi-sólida o líquida.

La temperatura del primer fluido puede variar dependiendo de los componentes de la composición pero típicamente es de -10 a 200°C, o de 0 a 150°C, o de 30 a 100°C. En algunas realizaciones, la temperatura del primer fluido es superior a 25°C o superior a 30°C, o superior a 35°C, o superior a 50°C, o superior a 60°C, o superior a 70°C. En otras realizaciones, el primer fluido se pone en contacto a una temperatura de 25°C a 75°C o de 25°C a 50°C o de 25°C a 40°C. En realizaciones, en las que la composición pegajosa es cristizable, la temperatura del primer fluido es una temperatura que induce la cristalización en la composición pegajosa.

En una realización, la temperatura del primer fluido es cercana o superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición pegajosa. Por lo tanto, la temperatura del primer fluido es la T_g de la composición pegajosa, o 5°C o más por encima de la T_g , o 10°C o más por encima de la T_g , o 15°C o más por encima de la T_g , o 20°C o más por encima de la T_g .

5 En una realización, la temperatura del primer fluido es cercana o superior a la temperatura de reblandecimiento de anillo y bola de la composición pegajosa. Por lo tanto, la composición pegajosa y la composición antibloqueante se ponen en contacto a la temperatura de reblandecimiento de anillo y bola de la composición pegajosa, o 5°C o más por encima, o 10°C o más por encima, o 15°C o más por encima, o 20°C o más por encima de la temperatura de reblandecimiento de anillo y bola de la composición pegajosa.

10 Por ejemplo, la composición pegajosa se extruye a un peletizador subacuático donde contacta con un primer fluido que incluye la composición antibloqueante. La peletización subacuática incluye las etapas de extrusión del material pegajoso a través del orificio de la placa perforada que se sumerge en un primer fluido que contiene la composición antibloqueante, cortado de dicho material plástico a medida que se extruye mientras está en contacto con el primer fluido para formar partículas recubiertas con la composición antibloqueante, y separación de las partículas del primer fluido. Ejemplos de peletizadores subacuáticos se enseñan en patentes de EE.UU. n° 4.569.810 y 4.663.099.

15 En un peletizador subacuático, una masa fundida presurizada de composición pegajosa avanza a través de una boquilla regulada térmicamente hacia un recipiente que contiene el primer fluido. La composición pegajosa pasa a través de la boquilla y se corta mediante cuchillas giratorias en la unidad de peletización. El primer fluido controlado térmicamente elimina los pelets de la cuchilla y los transporta a través de un colector de aglomerado para eliminar pelets gruesos y/o de gran tamaño. Los pelets se deshidratan, mediante por ejemplo un secador centrífugo o un lecho fluidizado, para eliminar la humedad superficial de los pelets.

20 Como saben los expertos en la técnica de extrusión, la temperatura del agua, la velocidad de rotación de las cuchillas de corte del extrusor, y la velocidad de flujo de la masa fundida a través de la boquilla de extrusión afectan a la geometría del pelet. La temperatura del pelet, tanto interior como exterior, es decir, capa exterior, también influyen en la formación y el secado del pelet.

Se pueden utilizar procesos convencionales adicionales antes o después del secado, tales como recubrimiento, cristalización potenciada, operaciones de enfriamiento, u otros procesos apropiados para el material peletizado.

30 La cantidad de composición antibloqueante presente en el primer fluido es suficiente para recubrir sustancialmente las partículas de la composición pegajosa a medida que entran en contacto con el primer fluido pero aún no son suficientes para interferir con el procesado. Cuando el primer fluido es agua, la cantidad de composición antibloqueante es típicamente menor del 5% en peso del agua. Preferiblemente, la composición antibloqueante está presente en menos de 2% en peso, o en menos de 1,5% en peso, o en menos de 1,0% en peso, o en menos de 0,9% en peso, o en menos de 0,75% en peso, basado en el peso de agua.

35 Opcionalmente, una vez separadas del primer fluido, las partículas de la composición pegajosa pueden ponerse en contacto con una composición antibloqueante adicional. La composición antibloqueante utilizada en el primer fluido puede ser la misma o diferente de la composición del antibloqueante adicional.

40 La Figura 1 es un diagrama esquemático de un ejemplo de aparato para preparar partículas resistentes a la aglomeración. El aparato 1 muestra un circuito de líquido 2 del peletizador, es decir, circuito de agua 2, operado con un circuito de líquido caliente adicional 3, es decir, circuito de agua caliente 3, para elevar la temperatura del pelet mientras se ponen en contacto los pelets con composiciones antibloqueantes. El circuito de agua 2 se mantiene a una temperatura por debajo de la temperatura del circuito de agua caliente 3. Un ejemplo de temperatura para el circuito de agua 2 es de 5 a 10°C.

45 Con referencia a la Figura 1, se prepara una composición pegajosa y se transporta a un extrusor 4, que mantiene una temperatura de funcionamiento favorable. La extrusora 4 está conectada a un aparato de peletización subacuático 5 que peletiza la composición pegajosa y pone en contacto la composición pegajosa con un primer fluido, p. ej., agua. Del aparato de peletización subacuático 5, los pelets se desplazan a un aparato de secado 6, p. ej., un secador giratorio, que elimina el exceso de agua. El agua sobrante eliminada de los pelets se retorna opcionalmente de vuelta al aparato 5 de peletización subacuática a través del circuito de agua 2 del peletizador y el depósito 7 de antibloqueante.

50 Los pelets se transportan desde el secador giratorio 6 a uno o más tanques agitados 8 y 9, que contienen aditivos adicionales, que incluyen opcionalmente la misma y/o una composición antibloqueante diferente. Aunque se muestran dos tanques agitados en la Figura 6, se puede utilizar un tanque agitado como alternativa. Si se utilizan múltiples tanques agitados, el aparato puede operarse en un estado semicontinuo. Los pelets se procesan en el tanque agitado 8, eliminando así las composiciones aditivas para recubrir los pelets, mientras que un segundo tanque agitado 9 se llena con agua y composiciones aditivas. El flujo de pelets se alterna entonces al segundo tanque agitado 9 recién lleno permitiendo de este modo que el primer tanque agitado 8 se rellene con agua y composiciones de aditivos.

Cuando se ponen en contacto con agua caliente del circuito de agua caliente 3 en los tanques agitados 8 y 9, los pelets simultáneamente se calientan, se endurecen y se recubren con aditivos, p. ej., composición antibloqueante. Los pelets espolvoreados/recubiertos mientras están a una temperatura elevada son menos susceptibles a la pérdida de polvo durante el enfriamiento y el almacenamiento. Por lo general, se prefiere una menor generación de polvo libre debido a problemas de seguridad y/o mantenimiento, p. ej., el efecto que el polvo puede tener en la clasificación de riesgo eléctrico del área de procesado. Como una precaución de seguridad adicional y como una alternativa al aparato de la Figura 1, los aditivos, tales como la composición antibloqueante, podrían agregarse al agua en un tanque separado en un lugar seguro / libre de polvo y luego circularse al tanque de almacenamiento 11.

De los tanques agitados 8 y 9, los pelets son transportados a un segundo aparato de secado 10, p. ej., un secador giratorio, que elimina el exceso de agua. El exceso de agua extraído de los pelets se retorna opcionalmente a un tanque de almacenamiento 11 a través del circuito de agua caliente 3, que mantiene la concentración adecuada de aditivos en el suministro de agua y en los tanques agitados 8 y 9. El circuito de agua 3 se mantiene a más de 10°C, o a más de 30°C, o a más de 50°C, o a más de 75°C.

Los pelets se desplazan desde el segundo aparato de secado 10 a un aparato de enfriamiento 12, donde se enfrían, p. ej., a temperatura ambiente o cerca de la temperatura ambiente, y se preparan para el envasado.

Ciertos materiales pegajosos de baja viscosidad, p. ej., poliolefinas amorfas, tienen menos probabilidades de atascar el equipo de proceso, p. ej., el intercambiador de calor o las boquillas de extrusión. Por lo tanto, justo antes de la extrusión, estos materiales pueden enfriarse opcionalmente a una temperatura inferior a su punto de reblandecimiento de anillo y bola para ayudar a formar partículas sólidas. Por ejemplo, tales materiales pueden enfriarse hasta 10°C o 20°C o 30°C por debajo de su punto de reblandecimiento de anillo y bola sin producir una caída de presión significativa en el equipo de procesado.

La Figura 6 es un diagrama esquemático de otro ejemplo de aparato para preparar partículas resistentes a la aglomeración. Tal aparato puede reemplazar una configuración de extrusor de enfriamiento como se describe en la publicación de la patente EE.UU. n° 2009/0121372.

Con referencia a la figura 6, un aparato de corte de hebras 13 incluye un refrigerador de masa fundida 14, un recipiente 15 para contener un líquido refrigerante y aditivos opcionales, y un cortador de hebras 16. Primero, una corriente de polímero fundido se desplaza a un refrigerador de masa fundida 13, que forma una hebra sólida o semisólida. La hebra de polímero se pasa opcionalmente a través de rodillos a una boquilla 14. Preferiblemente, la hebra de polímero sale de la boquilla 14 en un ángulo de 0 a 90 grados medido desde el paralelo al recipiente 15.

De la boquilla, la hebra de polímero pasa a través del recipiente 15 que tiene una o más zonas para poner en contacto la hebra polimérica con un fluido refrigerante, p. ej., agua, y aditivos opcionales, p. ej., composición antibloqueante. Como se muestra en la Figura 6, el recipiente 15 incluye dos zonas, en donde solo la segunda zona contiene una composición antibloqueante. Sin embargo, la composición antibloqueante puede estar presente en una o más en un recipiente de múltiples zonas. El recipiente 15 o partes del mismo pueden estar cubiertos opcionalmente con una cubierta para polvo 18. Opcionalmente, una cuchilla neumática elimina el exceso de fluido y/o la composición antibloqueante. Preferiblemente, cualquier composición antibloqueante en exceso que se recircula al recipiente 15 a través del circuito de recirculación 19. Desde el recipiente 15 la hebra de polímero se desplaza a un cortador de hebra 16 donde el polímero se corta en pelets.

Preferiblemente, el recipiente 15 incluye más de una zona, es decir, etapa, en la que la temperatura del líquido aumenta o disminuye para inducir la cristalización del polímero, el espolvoreado, y el secado. Por ejemplo, en una realización, una primera zona se mantiene entre 20 y 30°C, o 25°C. Una segunda zona para espolvorear se mantiene entre 40 y 50°C o 45°C, y una tercera zona para enfriar se mantiene entre 20 y 35°C o 30°C.

=> página 28

Algunas características de la presente invención se describen en términos de un conjunto de límites superiores numéricos y un conjunto de límites inferiores numéricos. Debe apreciarse que los intervalos desde cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior están dentro del alcance de la invención a menos que se indique lo contrario.

La descripción anterior pretende ser ilustrativa, y no debe considerarse limitante. Los expertos en la técnica sabrán que pueden realizarse diversas modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. Por consiguiente, se considerará que esta descripción incluye todas aquellas modificaciones que caigan dentro de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos, que no deben entenderse como limitantes, presentan ciertas realizaciones y ventajas de las presentes composiciones y métodos. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes están basados en el peso.

Ejemplo 1

Se preparó una composición pegajosa, Composición A, y se peltizó en un tanque simple. La resistencia de los pelets a la aglomeración se observó a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas.

5 La composición A estaba compuesta de 88,3-89,9% en peso de copolímero de propileno-hexeno, 4,55-5,45% en peso de polipropileno maleado, 4,55-5,45% en peso de agente de pegajosidad, y un antioxidante. El copolímero de propileno-hexeno tenía un contenido de hexeno de 9-11% en peso. El copolímero de propileno mostró una Viscosidad de Fusión @ 190°C de 9.720 cps, un Delta Hf medido por DSC de 26 KJ/Kg. Los pelets de la Composición A se espolvorearon con polietileno de alta densidad.

10 Se preparó la composición A, se extruyó, se peletizó, se secó y luego se envió a un tanque simple para el espolvoreado. El tanque se llenó con agua y se suministró mediante un circuito de agua caliente. El tanque no se agitó más que por el movimiento de agua caliente. La tasa de rotación del tanque fue de aproximadamente una vez por minuto. La temperatura del agua y el contenido de antibloqueante para varios experimentos se exponen en la Tabla 1:

TABLA 1

	Temp. del agua (°C)	Contenido de Antibloqueante del agua (% en peso)
Experimento 1	38	0,07
Experimento 2	38	0,32
Experimento 3	38	0,44
Experimento 4	50	0,36
Experimento 5	63	0,34
Experimento 6	96	0,19

15 Los pelets resultantes estaban sustancialmente espolvoreados. Los pelets espolvoreados se ensayaron para determinar la resistencia a la aglomeración usando el Método B de ASTM D 1895. Por consiguiente, los pelets se almacenaron a 45°C durante tres días en un recipiente de 7,62 cm (3 pulgadas) con 3.500 gramos de presión aplicada. Los tubos se abrieron después de tres días, se evaluaron de acuerdo con la rapidez con que se produjeron los pelets y si se requirió presión para romper cualquier aglomeración observada. Los pelets peletizados a 38°C (100°F) recibieron una clasificación de 1, es decir, se colapsaron mientras se sacaban. Los pelets peletizados a 43°C (110°F) recibieron una clasificación de 1,5, es decir, se desmoronaron solos en menos de 10 segundos. Los pelets peletizados a 49°C (120°F) recibieron una clasificación de 3, es decir, se aglomeraron, pero se desmoronaron tocando con el dedo.

25 Como se muestra en la Figura 5, los pelets peletizados a una temperatura de agua más alta eran menos susceptibles a la aglomeración. Los pelets peletizados a una temperatura más alta llegaron a flujo libre más rápido, es decir, no necesitaron ser forzados/separados. Los pelets peletizados a una temperatura inferior se aglomeraron y no lograron un estado de flujo libre después de un tiempo.

Ejemplo 2

30 Se preparó una composición pegajosa, Composición B, se peletizó bajo agua con una composición antibloqueante en el agua del peletizador, y luego se espolvoreó con una segunda composición antibloqueante. La resistencia de los pelets a la aglomeración se observó a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas.

35 La composición B estaba compuesta de 88,3-89,9% en peso de copolímero de propileno-hexeno, 4,55-5,45% en peso de polipropileno maleado, 4,55-5,45% en peso de agente de pegajosidad, y un antioxidante. El copolímero de propileno-hexeno tenía un contenido de hexeno de 9-11% en peso. El copolímero de propileno mostró una Viscosidad de Fusión @ 190°C de 9.800 MPa.s y un Delta Hf medido por DSC de 21 KJ/Kg.

40 La composición antibloqueante en la peletizadora subacuática era una dispersión de estearato de calcio disponible comercialmente como Ligafluid de Peter Greven Fett-Chemie. Posteriormente, los pelets se espolvorearon con un polietileno de baja densidad, que está disponible comercialmente como HA2454 de E.I. Du Pont De Nemours and Company.

45 Usando una configuración de aparato mostrada en la Figura 1, se peletizaron pelets de Composición B. El Ligafluid impartió un recubrimiento de estearato de calcio al 0,1% en peso sobre una parte sustancial de la superficie de los pelets. Durante tres experimentos, el circuito de agua de espolvoreado se mantuvo a 38°C (100°F), 43°C (110°F) y 49°C (120°F), respectivamente. El circuito de agua de espolvoreado se cargó con 2,86 kg (6,3 lbs) de polvo para los tres experimentos. No se agregó polvo adicional para los experimentos dos y tres.

Los pelets resultantes estaban sustancialmente espolvoreados. Los pelets espolvoreados se ensayaron para determinar la resistencia a la aglomeración usando el Método B de ASTM D 1895. Por consiguiente, los pelets se almacenaron a 45°C durante tres días en un recipiente de 7,62 cm (3 pulgadas) con 3.500 gramos de presión aplicada. Con referencia a la Figura 5, las muestras de pelet se recogieron y se colocaron en un tubo de 7,62 cm (tres pulgadas) a 45°C y 3.500 gramos de presión. Los tubos se abrieron después de tres días, clasificados según la rapidez con que los pelets cedieron a la presión tal como se describe en el Ejemplo 1.

Sin estar limitados por la teoría, los pelets preparados a 49°C (120°F) parecen ser una anomalía causada por niveles de polvo mantenidos inadecuadamente en el agua del circuito de agua del peletizador, es decir, no cargar el nivel de polvo al comienzo de cada experimento, mala mezcla, ablandamiento de la cera, o combinaciones de los mismos.

Se teoriza que la peletización a 49°C (120°F) y temperaturas más altas podría lograrse usando el mismo aparato proporcionando una mayor concentración de polvo en el agua del tanque de espolvoreado, agitando el tanque de espolvoreado, y/o usando un polímero de punto de fusión más alto.

Ejemplo 3

El procedimiento de ensayo del Ejemplo 2 se modificó usando una composición antibloqueante diferente. La resistencia de los pelets a la aglomeración se observó a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas.

Usando una configuración de aparato mostrada en la Figura 1, se prepararon los pelets de Composición B y se recubrieron con estearato de calcio como se describe en el Ejemplo 2 y luego se contactaron con un circuito de agua caliente a 50°C. El circuito de agua calentada contenía una composición antibloqueante adicional. En un primer experimento, el agua calentada contenía una cera de etileno bisestearamida, que está disponible comercialmente como Acrawax C de Lonza Group. En un segundo experimento, el agua calentada contenía un polietileno de baja densidad, que está disponible comercialmente como HA2454 de E.I. Du Pont De Nemours and Company.

Los pelets se secaron durante la noche a temperatura ambiente y se sometieron a maduración en horno bajo carga a 50°C durante 3 días. Después de la maduración en horno, los pelets se enfriaron a temperatura ambiente y se extrajeron de un recipiente de calentamiento descrito en los procedimientos de ensayo de ASTM. El grado de aglomeración, si lo hubo, se observó. Los resultados se proporcionan en la Tabla 2:

TABLA 2

Muestra	Tipo de Antibloqueante en Agua Caliente	Cantidad de Antibloqueante en Agua Caliente (% en peso)	Temp. del Horno(°C)	Días en el Horno	Peso Adicional Requerido Para Colapsar Los Pellets Después De La Extracción (g)
Composición A w/0,1 CaSt de Ligafluid	Acrawax AtomizadoC	0,3	50	3	0 (colapsado ~ 15 segundos después de la extracción)
Composición A w/0,1 CaSt de Ligafluid	Polietileno de baja densidad en polvo	1,0	50	3	0 (colapsado unos segundos después de la extracción)

Como se muestra en la Tabla 2, el espolvoreado de la Composición B tanto con estearato de calcio como con polvo de polietileno de baja densidad produjo resultados favorables, es decir, los pelets se separaron rápidamente sin fuerza añadida para hacerlo. Se observó que los pelets preparados con polvo de LDPE formaban un recubrimiento más uniforme de los pelets en comparación con las técnicas de espolvoreado en seco o de espolvoreado húmedo a temperatura ambiente. Sin estar limitado por la teoría, se cree que el agua a temperatura elevada hace que una pequeña porción de la fase cristalina del polímero se funda en o cerca de la superficie del pelet y se vuelva pegajosa, mejorando de este modo el espolvoreado.

Se observó que variar la temperatura del circuito de agua del peletizador podría dificultar la formación de pelets, es decir, el polímero debería salir de la boquilla con suficiente viscosidad para cortar limpiamente. Sin estar limitado por la teoría, se cree que el agua de la peletizadora tiene un efecto limitado sobre el corte del pelet debido a que se puede transferir muy poco calor en la fracción de segundo que requieren los pelets para salir del orificio de la boquilla del extrusor. Por el contrario, la temperatura del agua de peletización tendrá un mayor impacto en los pelets en los próximos segundos después del corte, ya que los pelets salen del área de corte y se mueven hacia el circuito de agua del peletizador. En los casos en que los pelets no se recubrieron rápidamente, mostraron una mayor susceptibilidad a la aglomeración.

Además de tener un recubrimiento más uniforme, los pelets mostraron una cristalización y un endurecimiento más rápidos en comparación con otras técnicas de espolvoreado en secos o en húmedo. Los pelets de endurecimiento más rápido pueden someterse antes a una carga tras la peletización, lo que facilita el envasado. Además, el envasado de pelets calientes evitó que la humedad atmosférica se condensara en los pelets limitando así las preocupaciones relacionadas con el envasado de pelets húmedos.

Como se muestra en la Figura 2 y con referencia a la Tabla 3, la prueba DSC isotérmica de la Composición B muestra que la semivida de cristalización disminuye a medida que aumenta la temperatura del agua de peletización.

TABLE 3

Series	Temperatura (°C)	Semivida de cristalización de la Composición B (Minutos)
1	0	>45
2	15	5,7
3	25	2,3
4	30	1,8

- 5 Como se muestra en las Figuras 3 y 4, se mostraron propiedades de endurecimiento favorables.

Ejemplo 4

Se prepararon y peletizaron dos composiciones pegajosas, Composición C y Composición D, usando un aparato de corte de hebras.

- 10 La composición C estaba compuesta por 90,3-91,9 homopolímero de propileno, 6,4-7,6 cera, 1,3-1,5 polipropileno maleado. El homopolímero de propileno mostró una Viscosidad de Fusión @ 190°C de 1.048 MPa.s.

La composición D estaba compuesta de 88,3-89,9% en peso de copolímero de propileno-hexeno, 4,55-5,45% en peso de polipropileno maleado, 4,55-5,45% en peso de agente de pegajosidad, y un antioxidante. El copolímero de propileno-hexeno tenía un contenido de hexeno de 9-11% en peso. El copolímero de propileno mostró una Viscosidad de Fusión a 190°C de 10.667 MPa.s.

- 15 Con referencia a la Figura 6, los pelets de la Composición C se prepararon usando un peletizador de rampa de agua de corte húmedo. El aparato de peletización consistió en un extrusor de doble tornillo con sistema de alimentación de pelets, placa perforada, sistema de rampa de agua, peletizador y secador giratorio. La rampa de agua tenía diez pies de largo y cinco estaciones de rociado a lo largo de dicha rampa de agua. Los rociados proporcionaron un enfriamiento adicional y empujaron la hebra de polímero por debajo del flujo de agua para que el polímero no flotara.
- 20 En general se observó que era posible una mejor transferencia de calor si la hebra de polímero estaba sumergida.

- 25 Durante una primera serie de experimentos usando la Composición C, la extrusora se mantuvo a 113,3°C (236°F). Este experimento produjo pelets cilíndricos uniformes que estaban ligeramente aplanados. Sin estar limitado por la teoría, se cree que la forma aplanada se debió a la presión ejercida sobre la hebra de polímero por los rodillos de alimentación del peletizador. Las hebras sin cortar eran uniformemente redondas. Los pelets se centrifugaron. El tamaño del pelet fue de 2,5 g/50 pelets.

A temperaturas más altas, disminuyó la presión del cabezal de la boquilla, lo que redujo la mezcla de retroceso. A tales temperaturas, se observaron pequeñas cantidades de pelets sin fundir. La presión del cabezal de la boquilla se incrementó al usar diferentes tamaños de cabezales.

- 30 En una configuración alternativa, se añadió una extensión de baño de agua de diez pies para aumentar el enfriamiento. No se utilizaron estaciones de rociado en el baño de agua extendido. Se prepararon las siguientes combinaciones de temperaturas de fusión, tamaños de boquilla y tamaños de pelets:

TABLA 5

Temperatura de fusión (°C; °F)	Tamaño del orificio de la boquilla (mm)	Tamaño del pelet (g/50 pelets)	Notas
113,3; 236	3	2,5	Pelets cilíndricos uniformes
116,7; 242	4,5	1,0	Pelets aplanados uniformes
126,1; 259	6,5	Ninguno	Demasiado blando para cortar
126,7; 260	4,5	0,9 w/ variación	Pelets planos
128,3; 263	3	0,2	Pelets planos uniformes

En una segunda serie de experimentos usando la Composición D, la temperatura de fusión del extrusor fue de 132,2°C (270°F). Se prepararon hebras uniformes consistentes, pero las hebras eran demasiado blandas para formar pelets. Se agregaron dos secciones de 3,05 metros (diez pies) al baño de agua para alcanzar una longitud total de 8,84 m (29 pies). Las secciones de extensión no utilizaron estaciones de rociado. Con el baño de agua más largo, la Composición D se peletizó. En una configuración alternativa, los rodillos de alimentación del peletizador se aceleraron para estirar y adelgazar la hebra para promover aún más el enfriamiento de la hebra.

Como se muestra en los experimentos del Ejemplo 4, se puede usar un dispositivo de corte de hebras para peletizar composiciones pegajosas.

Ejemplo 5

Se preparó una composición pegajosa, Composición E, se peletizó bajo agua y luego se espolvoreó con una composición antibloqueante mientras que la Composición E estaba en contacto con el agua de peletización. Se observó la resistencia de los pelets a la aglomeración a temperaturas elevadas.

La Composición E estaba compuesta de 99,5% en peso de copolímero de propileno-hexeno y un antioxidante. El copolímero de propileno-hexeno tenía un contenido de hexeno de 9-11% en peso.

El polvo utilizado para este experimento fue DuPont Coathylene HA2454 (polietileno de baja densidad). La carga inicial fue del 1% en peso del inventario del agua del pelet en donde se añadió el polvo durante un período de una hora. La temperatura objetivo para el inicio de la peletización fue de 38°C (100°F). Se añadió polvo continuamente para alcanzar aproximadamente el 1% en peso de la salida del extrusor. Durante el período de peletización la temperatura del agua del pelet se ajustó en un intervalo de 29 a 41°C (85 a 105°F) para ver el efecto de la temperatura.

Con referencia a la Figura 1, el HA2454 se añadió al depósito de antibloqueante 7 y el circuito de líquido 2 se mantuvo a aproximadamente de 29 a 41°C (85 a 105°F) durante el experimento. El depósito de antibloqueante 7 estaba equipado con una bomba separada IKA para añadir el HA2454. Además, el depósito de antibloqueante 7 estaba equipado con un agitador de turbina para mantener el HA2454 suficientemente suspendido en solución. No se agregó ningún otro antibloqueante al sistema. El agua de los secadores giratorios 6 se retornó al depósito de antibloqueante en la parte superior del depósito. Por el contrario, el flujo hacia la peletizadora 5 se tomó desde el fondo del depósito de antibloqueante para evitar que cualquier HA2454 que pudiera estar flotando en la parte superior del depósito atascase las líneas. Además, los pelets salieron de los secadores giratorios 6 y baipasaran el resto del equipo que se muestra en la Figura 1. Los pelets se enviaron a continuación al envasado. En otras palabras, en este ejemplo, el espolvoreado en húmedo se produjo en una etapa en donde el HA2454 se añadió al agua de peletización que hace contacto directo con el aparato de peletización subacuático 5 y no se utilizó ningún otro agente antibloqueante ni antes ni después del contacto del HA2454 con el pelet.

TABLA 6

Hora	Polvo en agua (% en peso)	Temperatura del agua (°C; °F)	Tamaño de pelet (g/50)	Polvo en pelet (% en peso)
10:05 am				
10:55 am	0,4	35,3; 95,5	1,8	0,65
11:20 am	0,62	32,2; 89,9	4,5	0,39
11:35 am	0,5	35;95	4,5	0,12
11:55 am	0,67	36,4; 97,5	4,6	0,48
12:15 pm	0,7	40,4; 104,8	4,4	0,28
12:40 pm	0,73	31,5; 88,7	4,6	0,52

La Tabla 6 muestra que la concentración de polvo en los pelets varió de 0,12 a 0,65% en peso.

La aglomeración de la Composición E se probó de dos maneras: (i) ensayo a corto plazo de pelets frescos en condiciones ambientales y (ii) ensayo a largo plazo de pelets madurados bajo calor. Para el ensayo a corto plazo, se recogieron dos muestras de pelets frescos a la salida del secador giratorio y se colocaron inmediatamente en tubos de PVC con pesos de compresión equivalentes a la carga de dos supersacos apilados de 500 kg. Estos tubos se dejaron estar durante un día bajo la carga y luego se abrieron por debajo. Cuando se hizo esto, los pelets fluyeron libremente, lo que indica que no habría problemas de aglomeración de los pelets espolvoreados en húmedo cuando completaran su cristalización y se endurecieran en su envase.

Se realizó un ensayo a largo plazo de una manera similar a la prueba a corto plazo en donde las muestras se vertieron en tubos de PVC y se colocaron bajo carga. También se estableció como control una muestra de la Composición E usando Ligafluid, una dispersión de estearato cálcico. Los tubos cargados se colocaron en un horno

- 5 a 55°C durante dos semanas, se retiraron y se dejaron enfriar. El tubo de PVC se retiró de alrededor de la muestra de pelet con la carga de compresión todavía aplicada. Esto dejó columnas independientes de pelets aglomerados soportando los pesos de compresión. Se midió entonces la cantidad de tiempo requerida para que la columna de pelets colapsase bajo la carga, lo que se muestra en la Tabla 7. Además, se muestra la muestra comparativa en donde solo se usó estearato cálcico como antibloqueante sin HA2454.

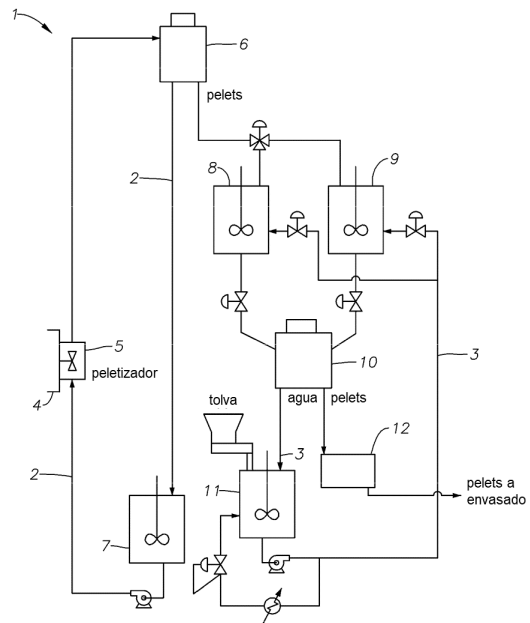
TABLA 7

Hora	Polvo en pelets (% en peso)	Temperatura del Horno (°C)	Tiempo en el horno (días)	Tiempo para colapso (min)
11:55am	0,48	55	8	6
12:15 pm	0,28	55	14	11
12:40 pm	0,52	55	14	12
Comparativo	0,05% en peso de CaSt de Ligafluid	55	14	No se colapsaría; fuertemente aglomerado

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar partículas resistentes a la aglomeración que comprende las etapas de:
 - a. proporcionar partículas de composición pegajosa con un límite elástico sin confinar de al menos 718 Pa (15 lbs/ft²) a o por encima de 25°C medido por ASTM D6773;
 - 5 b. aumentar la pegajosidad de las partículas de composición pegajosa poniendo en contacto la partícula de composición pegajosa con un primer fluido a una temperatura de al menos 25°C; y
 - c. poner en contacto las partículas de composición pegajosa con una composición antibloqueante mientras las partículas de composición pegajosa están en contacto con el primer fluido en donde el primer fluido está a una temperatura de al menos 25°C,
- 10 en donde las partículas de composición pegajosa son pelets de poliolefina y están recubiertas al menos parcialmente con la composición antibloqueante.
2. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de la reivindicación 1, en donde la composición pegajosa comprende una composición de poliolefina que comprende al menos 75 por ciento en peso de propileno, basado en el peso de la composición de polímero.
- 15 3. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde la composición polimérica comprende propileno y un comonomero seleccionado del grupo que consiste en buteno, hexeno, octeno o combinaciones de los mismos.
4. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer fluido es un fluido de base acuosa.
- 20 5. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer fluido es un fluido de base acuosa a una temperatura de 25°C a 75°C.
6. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el primer fluido está sustancialmente libre de tensioactivo.
- 25 7. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de composición pegajosa entran en contacto con el primer fluido en un peletizador subacuático.
8. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas de composición pegajosa entran en contacto con el primer fluido en un lecho fluidizado.
- 30 9. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición antibloqueante es un polímero, una sal de un ácido orgánico, o combinaciones de los mismos.
10. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición antibloqueante es un polímero.
- 35 11. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición antibloqueante es un polvo polimérico.
12. El método para preparar partículas resistentes a la aglomeración de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición antibloqueante es un polvo de polietileno de baja densidad.

Fig. 1



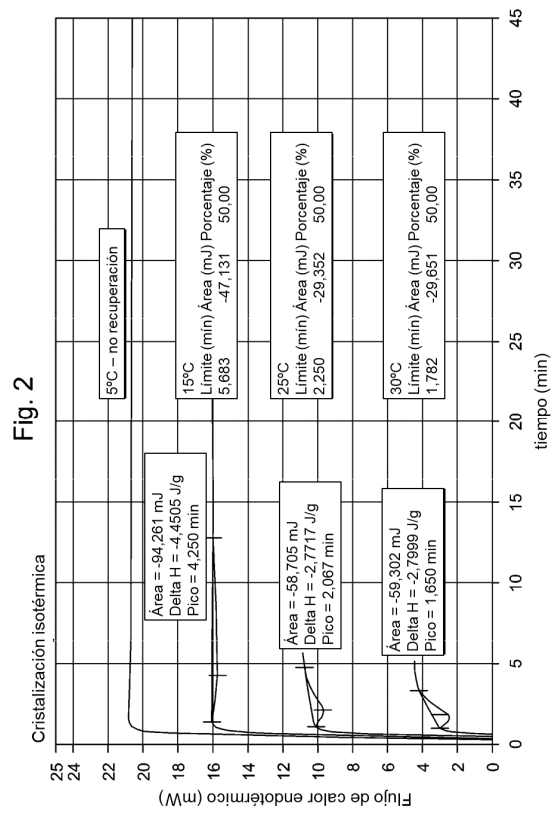


Fig. 3

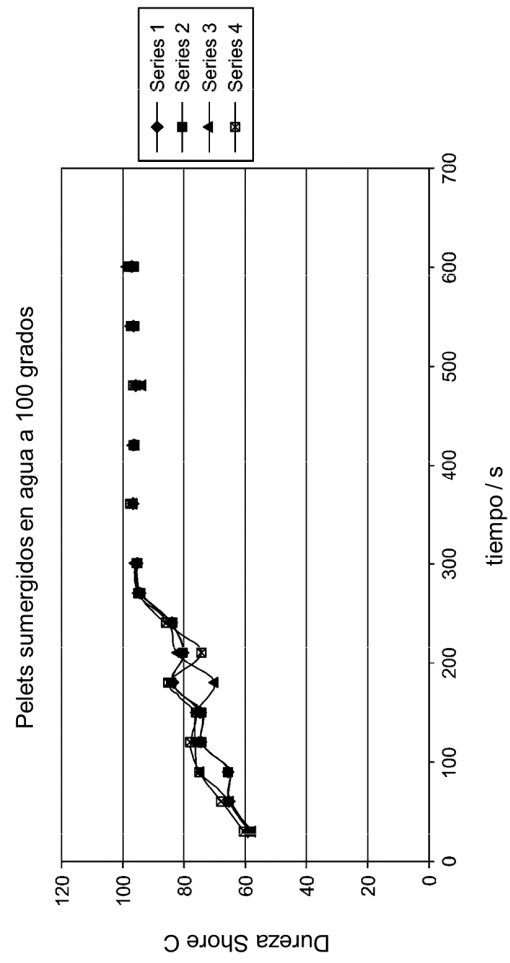
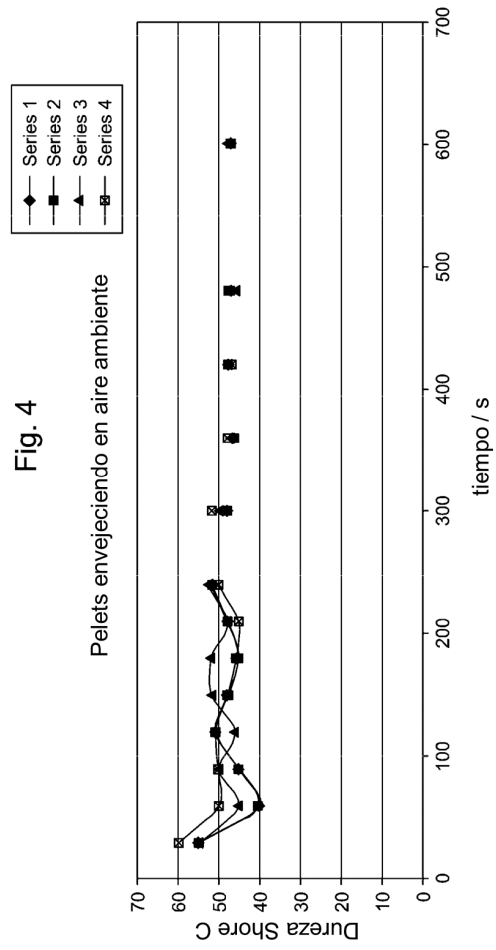


Fig. 4



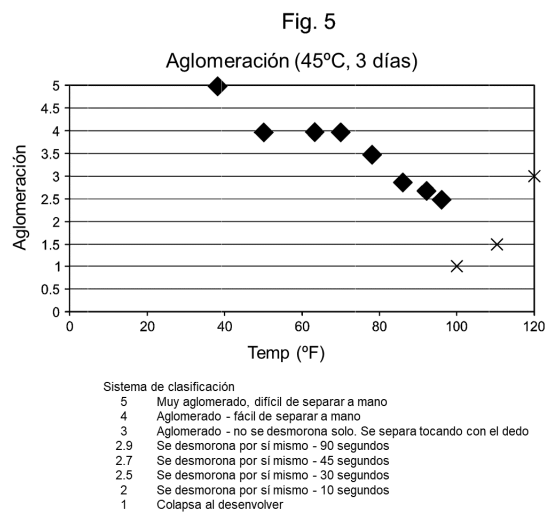


Fig. 6

