

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 639**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2011 PCT/US2011/066368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12088217**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2011 E 11811249 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2655439**

54 Título: **Procedimiento de polimerización y análisis de Raman para polímeros a base de olefina**

30 Prioridad:

21.12.2010 US 201061425601 P

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

12.02.2019

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**DESHPANDE, KISHORI;
STEPHENSON, SERENA K. y
DIXIT, RAVINDRA S.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 699 639 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización y análisis de Raman para polímeros a base de olefina

Antecedentes de la invención

5 Las polimerizaciones en dispersión ofrecen ventajas de procesamiento y energéticas pero requerirían un nuevo método de análisis en línea para realizar el seguimiento de la incorporación de monómeros y/o comonómeros en el polímero. La espectroscopía de infrarrojo cercano con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), basada en la transmisión de la luz a través de la muestra, es incapaz de monitorizar la concentración de monómero en presencia de dos fases debido a la dispersión. Existe una necesidad de monitorización en línea de un sistema de polimerización en dos fases.

10 Bandermann et. al., Fourier-Transform Raman Spectroscopic On-Line Monitoring of Anionic Dispersion Block Copolymerization of Styrene and 1,3-Butadiene, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, 22, páginas 690-693, describe la utilización de espectroscopía de Raman para monitorizar la copolimerización en bloque en dispersión aniónica de estireno y 1,3-butadieno.

15 Santos et al., Online Monitoring of Suspension Polymerization Reactions Using Raman Spectroscopy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, páginas 7282-7289, describe la utilización de espectroscopía de Raman para monitorizar polimerizaciones en suspensión acuosa.

20 Las polimerizaciones adicionales monitorizadas mediante espectroscopía de Raman u otra espectroscopía se describen en las referencias a continuación: patentes US nº 6.803.020 y nº 6.723.804; publicación de patente US nº 2003/0130433 y nº 2004/0176532; publicación de patente internacional nº WO2004/063234 y Reis et al., *Spectroscopic On-Line Monitoring of Reactions in Dispersed Medium: Chemometric Challenges*, *Analytica Chimica Acta*, 595 (2007), páginas 257-265; Vieira et al., *Detection of Monomer Droplets in a Polymer Latex by Near-Infrared Spectroscopy*, *Polymer*, 42 (2001), páginas 8901-8906; Jiang et al., *Resolution of Two-Way Data from On-Line Fourier - Transform Raman Spectroscopic Monitoring of the Anionic Dispersion Polymerization of Styrene and 1,3-Butadiene by Parallel Vector Analysis (PVA) and Window Factor Analysis (WFA)*, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 70 (2004), páginas 83-92; Witke et al., *Ramanspektroskopische Umsatzbestimmung Während der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid*, *Acta. Polymerica* 34:627-630, 1983), resumen; Sears et al., *Raman Scattering from Polymerizing Styrene. I. Vibrational Mode Analysis*, *J. Chem. Phys.*, 75(4), 1981, páginas 1589 - 1598; Sears et al., *Raman Scattering from Polymerizing Styrene. II. Intensity Changes as a Function of Conversion*, *J. Chem. Phys.* 75(4), 1981, páginas 1599-1602 y Chu et al., *Study of Thermal Polymerization of Styrene by Raman Scattering*, *Macromolecules*, 1981, 14, páginas 395 - 397.

25 Tal como se ha comentado anteriormente, existe una necesidad de un control en línea del procedimiento de un sistema de polimerización en dos fases. Existe una necesidad adicional de un método analítico que permite el control en línea del procedimiento, mediante la monitorización simultánea de las concentraciones de monómero y comonómero en ambas fases, permitiendo de esta manera el control en línea del procedimiento. Existe una necesidad adicional de utilizar espectroscopía en un procedimiento de polimerización en dos fases no acuosas a temperaturas de hasta 200°C o superiores y a presiones de hasta 10 MPa (100 bar). Estas necesidades y otras han sido satisfechas mediante la invención a continuación.

Compendio de la invención

40 La invención proporciona un procedimiento de monitorización y/o ajuste de una polimerización en dispersión no acuosa en dos fases líquidas de un monómero a base de olefina, donde el procedimiento monitorizar la concentración de las insaturaciones carbono-carbono en la dispersión utilizando espectroscopía de Raman,

en donde la presión de polimerización es de 1 a 10 MPa,

45 en donde, en la polimerización de dispersión, se polimerizan uno o más tipos de monómero, en presencia de por lo menos un catalizador y por lo menos un disolvente, para formar un polímero, donde el polímero forma una fase dispersa en el disolvente, y

en donde por lo menos un catalizador es soluble en por lo menos un solvente.

50 La invención proporciona además un procedimiento de dispersión no acuosa en dos fases líquidas para polimerizar un monómero en olefina, donde el procedimiento comprende polimerizar uno o más tipos de monómero, en presencia de por lo menos un catalizador y por lo menos un disolvente, para formar el polímero como fase dispersa en el disolvente, y monitorizar la concentración de las insaturaciones carbono-carbono en la dispersión mediante espectroscopía de Raman,

en donde por lo menos un catalizador es soluble en por lo menos un solvente,

en donde la presión de polimerización es de 1 a 10 MPa.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de fases de un sistema de polímero-solvente.

La figura 2 es una superposición de espectros de Raman de disolvente puro (isopentano) y de mezclas de comonomero/solvente que muestran los picos de comonomero principales de interés (rango de 700 a 1.900 cm^{-1}).

5 La figura 3 es una superposición de espectros de Raman de disolvente puro (isopentano) y de mezclas de comonomero/solvente que muestran los picos de comonomero principales de interés (rango de 2.600 a 3.1500 cm^{-1}).

La figura 4 es una superposición de espectros de Raman de una mezcla de comonomero/solvente, mezcla de reacción inicial (sin polímero) y dispersión de reacción final que contiene polímero (rango de 600 a 1.800 cm^{-1}).

10 La figura 5 es una superposición de espectros de Raman de una mezcla de comonomero/solvente, mezcla de reacción inicial (sin polímero) y dispersión de reacción final que contiene polímero (rango de 2.600 a 3.200 cm^{-1}).

La figura 6 es un gráfico que representa la predicción directa del % en peso de incorporación de octeno en el polímero a partir de la espectroscopía de Raman frente al % en peso real de incorporación de octeno según determinación mediante un método de referencia FTNIR.

15 La figura 7 es un esquema de un sistema de Raman (a) y una sonda de Raman (b) instalada en un reactor por semilotos.

La figura 8 es una superposición de espectros de Raman para monómero (etileno) y comonomero (1-octeno) durante una polimerización.

20 La figura 9 ilustra los espectros de Raman para una polimerización en dispersión, antes y después de la polimerización.

La figura 10 ilustra la expansión del pico de octeno de la figura 9 antes y después de la polimerización.

La figura 11 ilustra la expansión del pico de etileno de la figura 9 antes y después de la polimerización.

La figura 12 es un esquema que muestra un control "en línea" del procedimiento para una polimerización en dispersión.

25 Descripción detallada

Se ha encontrado que los procedimientos inventivos descritos en la presente memoria pueden utilizarse para polimerizar y monitorizar un procedimiento de polimerización en dos fases no acuosas a temperaturas de hasta 200°C o superiores y a presiones de hasta 10 MPa (100 bar). El procedimiento inventivo puede utilizarse para monitorizar las concentraciones tanto de monómero como de comonomero en ambas fases, simultáneamente; de esta manera permite el control en línea del procedimiento. La presente invención puede aplicarse a otros polímeros sintetizados utilizando una polimerización en dispersión en dos fases. Esto incluye polímeros con etileno, propileno, octeno y otras unidades de monómero/comonomero de α -olefina.

35 En una polimerización en dispersión, el reactor opera sobre una temperatura y presión críticas, induciendo una solubilidad reducida del polímero en un disolvente apropiado. Esta solubilidad limitada en disolvente, a la temperatura inferior crítica de disolución (TICD), conduce a dos fases líquidas y de esta manera permite una separación económica del producto (por ejemplo, véase la figura 1). Sin embargo, las técnicas analíticas convencionales, tales como FTIR, esenciales para el control del procedimiento, fracasan en los sistemas multifase. Se ha encontrado que la presente invención permite un control en línea preciso del procedimiento en una síntesis de polímero a alta temperatura y presión.

40 Los procedimientos inventivos pueden utilizarse en un procedimiento de polimerización homogéneamente catalizada en disolvente hidrocarburo. Los procedimientos inventivos permiten la monitorización simultánea de una composición de tanto monómero como comonomero en un sistema multifase. Esto permite un mejor control de procedimiento en un procedimiento de polimerización en dos fases de disolvente.

45 Tal como se ha comentado anteriormente, la invención proporciona un procedimiento para monitorizar y/o ajustar una polimerización en dispersión de un polímero a base de olefina, donde el procedimiento comprende monitorizar la concentración de las insaturaciones carbono-carbono en la dispersión mediante espectroscopía de Raman.

Un procedimiento inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

En una realización, el procedimiento monitoriza la polimerización en dispersión.

50 En una realización, el procedimiento monitoriza la polimerización en dispersión.

En una realización, el procedimiento monitoriza y ajusta la polimerización en dispersión.

En una realización, se polimerizan uno o más tipos de monómero, en presencia de por lo menos un catalizador y por lo menos un disolvente, para formar un polímero, donde el polímero forma una fase dispersa en el disolvente.

5 La invención proporciona además un procedimiento para polimerizar un polímero a base de olefina, donde el procedimiento comprende polimerizar uno o más tipos de monómero, en presencia de por lo menos un catalizador y por lo menos un disolvente, para formar el polímero como fase dispersa en el disolvente, y monitorizar la concentración de las insaturaciones carbono-carbono en la dispersión mediante espectroscopía de Raman,

Un procedimiento inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

10 Las realizaciones siguientes se aplican a todos los aspectos inventivos comentados anteriormente.

En una realización, el catalizador o catalizadores son solubles en por lo menos un solvente.

En una realización, el solvente o solventes son hidrocarburos.

En una realización, el procedimiento comprende además monitorizar los espectros de vibraciones del polímero a base de olefina.

15 En una realización, la dispersión se encuentra en contacto con una sonda de Raman.

En una realización, durante la espectroscopía de Raman se genera un espectro de Raman mediante un ordenador de control.

20 En una realización, el espectro de Raman se procesa utilizando un modelo quimiométrico para determinar la concentración de las insaturaciones carbono-carbono en la dispersión y/o la cantidad incorporada de uno o más tipos de monómero en el polímero a base de olefina.

En una realización, la concentración de las insaturaciones carbono-carbono y/o la cantidad incorporada de monómero o monómeros se alimenta de nuevo a un sistema de control de procedimiento.

25 En una realización, el sistema de control, basado en las insaturaciones carbono-carbono y/o en la cantidad incorporada de monómero o monómeros, monitoriza y/o ajusta el caudal de monómero, el caudal de catalizador, la temperatura de polimerización, la presión de polimerización y/o las propiedades del polímero. Algunos ejemplos de algunas propiedades del polímero incluyen la densidad, el índice de fusión, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares.

30 La polimerización no se lleva a cabo en la región/condiciones supercríticas (o en una fase). La polimerización se lleva a cabo en la región/condiciones subcríticas. En una realización adicional, la polimerización se lleva a cabo a una temperatura superior a la "temperatura de solución crítica inferior" y a una presión inferior a la "presión de punto de turbidez".

La polimerización se lleva a cabo en una región favorable a la formación de dos fases líquidas, típicamente a una temperatura y presión superiores a la temperatura crítica inferior de solución (TCIS). Por ejemplo, véase la figura 1.

35 La polimerización no es una polimerización iónica, por ejemplo una polimerización catiónica o una polimerización aniónica.

La dispersión comprende por lo menos dos fases líquidas y preferiblemente únicamente dos fases líquidas.

En una realización, la polimerización es una polimerización continua.

En una realización, la polimerización es una polimerización por semilotes.

La polimerización no es una polimerización en solución.

40 En una realización preferible, la polimerización en dispersión contiene únicamente dos fases líquidas.

La polimerización no es una polimerización en suspensión. Además, no se forman sólidos particulados en la reacción de polimerización.

En una realización preferible, la polimerización no comprende un fluorocarbono.

En una realización preferible, la polimerización no comprende un fluorocarbono.

45 En una realización preferible, la polimerización no comprende agua.

En una realización preferible, la polimerización no comprende un agente de suspensión o un agente dispersante.

En una realización preferible, la polimerización no comprende un emulsionante o un tensioactivo.

En una realización preferible, la polimerización no comprende un iniciador iónico.

En una realización preferible, la polimerización no comprende un iniciador de radicales libres.

- 5 Se entiende en la técnica que pueden incorporarse tres cantidades de una o más impurezas en un procedimiento de polimerización.

En una realización preferible, el catalizador o catalizadores son catalizadores de un único sitio.

En una realización, el catalizador se selecciona de catalizadores de metalloceno, catalizadores de geometría restringida y compuestos de aniloxiéter polivalente (catalizadores post-metalloceno).

- 10 En una realización, el catalizador o catalizadores son catalizadores post-metalloceno.

En una realización, el catalizador o catalizadores son catalizadores de geometría restringida.

En una realización, la polimerización comprende únicamente un catalizador.

En una realización, la selección de catalizador permite la polimerización a una temperatura de hasta 220°C.

- 15 El catalizador preferiblemente no se encuentra soportado. El catalizador es completamente soluble en el disolvente de polimerización.

En una realización, la polimerización se lleva a cabo a una presión P y a una temperatura T, y en donde T es superior a la temperatura crítica inferior de solución (TCIS).

En una realización, la presión P es inferior o igual a la presión en el punto de turbidez a T.

En una realización, la T es inferior o igual a la temperatura en el punto de burbujeo a P.

- 20 En una realización, la T es inferior o igual a 200°C, preferiblemente inferior o igual a 190°C.

En una realización, la P es inferior o igual a 10 MPa o inferior o igual a 8 MPa.

En una realización, la presión de polimerización es de 1 a 10 MPa, preferiblemente de 1,5 a 8 MPa, más preferiblemente de 2 a 5 MPa.

En una realización, la presión de polimerización es de 5 a 7,5 MPa.

- 25 En una realización, la temperatura de polimerización es superior al punto de fusión más elevado del polímero, según se determina mediante CDB.

En una realización, la temperatura de polimerización es de 60°C a 200°C, preferiblemente de 80°C a 200°C y más preferiblemente de 100°C a 200°C y todavía más preferiblemente de 150°C a 200°C.

- 30 En una realización, la temperatura de polimerización es superior a 60°C, preferiblemente superior a 80°C y más preferiblemente superior a 90°C.

En una realización, la temperatura de polimerización es superior a 100°C, preferiblemente superior a 120°C y más preferiblemente superior a 140°C.

Un procedimiento inventivo puede comprender una combinación de temperatura y presión tal como se indica en la presente memoria.

- 35 En una realización, el monómero o monómeros se encuentran presentes en una cantidad inferior o igual a 40 por ciento en peso respecto al peso total de carga alimentada al reactor.

En una realización, el monómero o monómeros se encuentran presentes en una cantidad inferior o igual a 30 por ciento en peso respecto al peso total de carga alimentada al reactor.

- 40 En una realización, la carga alimentada a la polimerización comprende 10% a 30% en peso de monómero (por ejemplo, etileno), de 5% a 35% de una α -olefina (por ejemplo, 1-octeno) y de 50% a 80% en peso de un disolvente hidrocarburo (por ejemplo, isopentano).

En una realización, la concentración de polímero en la polimerización es inferior o igual a 60 por ciento en peso respecto al peso total de la dispersión de polímero.

En una realización, la concentración de polímero en la polimerización es inferior o igual a 50 por ciento en peso respecto al peso total de la dispersión de polímero.

En una realización, la concentración de polímero en la polimerización es inferior o igual a 40 por ciento en peso respecto al peso total de la dispersión de polímero.

- 5 En una realización, la viscosidad eficaz de la mezcla de reacción es inferior o igual a 15 cP, preferiblemente inferior o igual a 10 cP, más preferiblemente inferior o igual a 6 cP.

En una realización, la polimerización tiene lugar en una configuración de reactor seleccionada del grupo que consiste en lo siguiente: (a) un reactor y (b) dos o más reactores configurados en serie.

- 10 En una realización, cada reactor es un reactor de tanque de agitación. En una realización preferente, no se encuentra presente ninguna fase gaseosa en la mezcla del reactor bajo condiciones de estado estable.

En una realización preferente, no se encuentra presente ningún polímero fundido en la polimerización.

En una realización preferente, la polimerización no contiene un polímero fundido.

En una realización preferente, la dispersión de polímero comprende solvente y polímero.

- 15 La invención proporciona además un aparato para monitorizar y/o ajustar una polimerización en dispersión de cualquier realización descrita en la presente memoria, donde dicho aparato comprende por lo menos un reactor y por lo menos una sonda de Raman.

Un procedimiento inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

- 20 Un aparato inventivo puede comprender una combinación de dos o más combinaciones descritas en la presente memoria.

La invención proporciona además un polímero formado a partir de un procedimiento inventivo.

Un procedimiento inventivo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

Espectroscopía de Raman

- 25 Un espectrómetro de Raman típicamente incluye lo siguiente: una sonda de Raman, una fuente de láser, una cámara CCD y un ordenador de control. Ejemplos de sondas de Raman incluyen, aunque sin limitarse a ellas, una sonda óptica de inmersión, un cabezal de filtro y cables de fibra óptica.

En una realización, el rango de frecuencias es de 300 a 3.000 cm^{-1} .

En una realización, el espectro de Raman se genera mediante un ordenador de control.

- 30 En una realización, el espectro de Raman se procesa utilizando un modelo quimiométrico para determinar la concentración de las insaturaciones carbono-carbono en la dispersión y/o la cantidad incorporada de uno o más tipos de monómero en el polímero a base de olefina. Ejemplos de modelos quimiométricos incluyen, aunque sin limitarse a ellos, cuadrados mínimos parciales, cuadrados mínimos clásicos y regresiones lineales.

- 35 En una realización, la concentración de las insaturaciones carbono-carbono y/o la cantidad de incorporación de uno o más monómeros se alimenta nuevamente, por ejemplo mediante un controlador (por ejemplo, un controlador de Siemens), a un sistema de control de procedimiento, tal como una válvula de control de la alimentación.

En una realización, el sistema de control utiliza información del espectrómetro para monitorizar y/o ajustar el caudal de monómero, el caudal de catalizador, la temperatura de polimerización, la presión de polimerización y/o las propiedades del polímero.

- 40 En una realización, el espectrómetro de Raman comprende un láser incidente de 20 a 40 mW.

En una realización, el tiempo de recolección es de 10 a 25 segundos, preferiblemente de 10 a 20 segundos.

En una realización, la relación de señal a ruido (S/R) es superior a 10, preferiblemente superior a 15.

En una realización, el límite inferior de detección (LID) es de 0,5% a 2% en peso de monómero, basado en la relación de señal a ruido y en la concentración.

- 45 ***Solventes/Monómeros/Polímeros***

Los solventes incluyen, aunque sin limitarse a ellos, uno o más alquenos C₂-C₂₄, tales como etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, hexanos mixtos, n-octano, isooctano, octanos mixtos, ciclopentano, ciclohexano, etc., aromáticos de un solo anillo, tales como tolueno y xilenos, e isoparafinas C₄ a C₁₅₀.

Entre los disolventes adecuados se incluyen, aunque sin limitarse a ellos, los mostrados a continuación en la Tabla 1.

5

Tabla 1: disolventes

Disolvente	T (°C) LCEP	P (MPa) (Bar) LCEP
Metilciclohexano	275	4,3 (43)
Ciclohexano	256,5	4,41 (44,1)
Octano	240	2,71 (27,1)
2-Metilheptano	232	2,57 (25,7)
Ciclopentano	214	4,11 (41,1)
Isooctano	203	2,18 (21,8)
Hexano	175	2,1 (21)
Isohexano	152,2	1,75 (17,5)
Pentano	148,4	2,18 (21,8)
Isopentano	110,4	1,43 (14,3)
*PCFI=punto crítico final inferior		

El uno o más monómeros incluyen, aunque sin limitarse a ellos, monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, polienos y combinaciones de los mismos.

10

En una realización, el uno o más monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₂₀, estireno, estireno sustituido con alquilo, dienos, nafténicos y combinaciones de los mismos.

En una realización, el uno o más monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₂₀, estireno, estireno sustituido con alquilo, dienos y combinaciones de los mismos.

En una realización, el uno o más monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₂₀, dienos y combinaciones de los mismos.

15

En una realización, el uno o más monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₂₀ y combinaciones de los mismos.

En una realización, el uno o más monómeros se seleccionan del grupo que consiste en etileno, α -olefinas C₃-C₁₀ y combinaciones de los mismos.

20

En una realización, el uno o más monómeros son etileno y una α -olefina C₃-C₂₀ y preferiblemente una α -olefina C₃-C₁₀.

En una realización, el uno o más monómeros son etileno y una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el uno o más monómeros son etileno, una α -olefina seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y un dieno.

25

En una realización, el uno o más monómeros son etileno, propileno y un dieno, y preferiblemente 5-etilidén-2-norborneno (ENB).

En una realización, el uno o más monómeros son propileno y etileno o una α -olefina C₃-C₂₀ y preferiblemente una α -olefina C₃-C₁₀.

En una realización, el uno o más monómeros son propileno y etileno.

En una realización, el polímero es un polímero basado en etileno. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno o un interpolímero de etileno/ α -olefina.

En una realización, el polímero a base de olefina es un polímero a base de etileno o un polímero a base de propileno.

En una realización, el polímero a base de olefina es un polímero a base de etileno.

5 En una realización, el polímero a base de olefina es un polímero a base de propileno.

En una realización, el polímero se encuentra presente en una cantidad de 30 a 40 por ciento en peso, respecto al peso total del contenido del reactor.

En una realización, el polímero tiene una densidad de 0,86 a 0,92 g/cm³.

10 Un polímero a base de olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

Un polímero a base de etileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

Un polímero a base de propileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

15 **Interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno**

En los interpolímeros de etileno/ α -olefina/dieno se han polimerizado C₂ (etileno), por lo menos una α -olefina y un dieno. Los ejemplos adecuados de las α -olefinas incluyen las α -olefinas C₃-C₂₀. Los ejemplos adecuados de dienos incluyen los dienos no conjugados C₄-C₄₀.

20 La α -olefina preferiblemente es una α -olefina C₃-C₂₀, preferiblemente una α -olefina C₃-C₁₆ y más preferiblemente una α -olefina C₃-C₁₀. Las α -olefinas C₃-C₁₀ preferibles se seleccionan del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y más preferiblemente propileno. En una realización preferible, el interpolímero es un EPDM. En una realización adicional, el dieno es 5-etilidén-2-norborneno (ENB).

25 En una realización, el dieno es un hidrocarburo dieno C₆-C₁₅ de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico. Los dienos no conjugados ilustrativos son dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno y 1,5-heptadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, 5,7-dimetil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno e isómeros mixtos de dihidromirceno; dienos alicíclicos de un solo anillo, tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno; dienos multianillo alicíclicos fusionados y de anillos puenteados, tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno; alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilidén-norbornenos, tales como 5-metilén-2-norborneno (MNB), 5-etilidén-2-norborneno (ENB), 5-vinil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropilidén-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno y 5-ciclohexilidén-2-norborneno. El dieno preferiblemente es un dieno no conjugado seleccionado de ENB, dicitopentadieno, 1,4-hexadieno o 7-metil-1,6-octadieno, y preferiblemente, ENB, dicitopentadieno o 1,4-hexadieno, más preferiblemente ENB o ciclopentadieno, y todavía más preferiblemente ENB.

35 En una realización preferible, el interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado, respecto al peso del interpolímero.

Un interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Interpolímeros e etileno/ α -olefina

40 Los interpolímeros de etileno/ α -olefina incluyen polímeros formados mediante polimerización de etileno con una o más, y preferiblemente una, α -olefina C₃-C₁₀. Las α -olefinas ilustrativas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. Preferiblemente, la α -olefina es propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Los copolímeros preferentes incluyen copolímeros de etileno/propileno (EP), copolímeros de etileno/buteno (EB), copolímeros de etileno/hexeno (EH) y copolímeros de etileno/octeno (EO).

45 Un interpolímero de etileno/ α -olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

Polímeros a base de propileno

50 En una realización, el polímero es un polímero a base de propileno. En una realización adicional, el polímero a base de propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina y preferiblemente un copolímero, o un interpolímero de propileno/etileno y preferiblemente un copolímero.

Los comonómeros preferentes incluyen, aunque sin limitarse a ellos, α -olefinas C_2 y C_4 - C_{20} y preferiblemente α -olefinas C_2 y C_4 - C_{10} . Los comonómeros preferentes incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y todavía más preferiblemente, etileno.

5 Un polímero a base de propileno puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

DEFINICIONES

10 El término "polímero" tal como se utiliza en la presente memoria se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante polimerización de monómeros, sean del mismo tipo o de tipos diferentes. De esta manera, el término genérico polímero comprende el término homopolímero (utilizado para referirse a polímeros preparados a partir de únicamente un tipo de monómero, en el entendido de que pueden incorporarse cantidades residuales de impurezas en la estructura del polímero) y el término interpolímero tal como se define posteriormente en la presente memoria.

15 El término "interpolímero", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de por lo menos dos tipos diferentes de monómero. De esta manera, el término genérico interpolímero incluye copolímeros (utilizados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómero) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómero.

La expresión "polímero a base de olefina", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que contiene por lo menos un porcentaje en peso mayoritario, respecto al peso del polímero, olefina polimerizada (por ejemplo, etileno o propileno) y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

20 La expresión "polímero a base de etileno", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que contiene por lo menos un porcentaje en peso mayoritario de etileno polimerizado (respecto al peso de polímero) y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

La expresión "polímero a base de propileno", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero que contiene por lo menos un porcentaje en peso mayoritario de propileno polimerizado (respecto al peso de polímero) y, opcionalmente, uno o más comonómeros adicionales.

25 La expresión "fase rica en polímero", tal como se utiliza en la presente memoria, en relación a dos o más fases bajo consideración, se refiere a la fase que contiene la mayor concentración de polímero, según se mide por su fracción en peso, respecto al peso total de esta fase.

30 La expresión "fase rica en disolvente", tal como se utiliza en la presente memoria, en relación a dos o más fases bajo consideración, se refiere a la fase que contiene la mayor concentración de disolvente, según se mide por su fracción en peso, respecto al peso total de esta fase.

El término "fase", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una región del espacio (un sistema termodinámico) en la totalidad del cual todas las propiedades físicas de un material son uniformes. Ejemplos de propiedades físicas incluyen la densidad, el índice de refracción y la composición química.

Una fase líquida-líquida es una combinación de dos fases líquidas separadas, que no son miscibles.

35 El término "solvente", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una sustancia (por ejemplo, un hidrocarburo (excluyendo monómero y comonómero)) que disuelve una especie de interés, como un monómero y/o catalizador, que resulta en una fase líquida.

El término "hidrocarburo", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un compuesto químico o molécula que contiene únicamente átomos de hidrógeno y carbono.

40 La expresión "polimerización en dispersión", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un procedimiento de polimerización, en el que el polímero formado es insoluble en el disolvente de polimerización.

La expresión "polimerización en dispersión", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un procedimiento de polimerización, en el que el polímero formado se disuelve en el disolvente de polimerización.

45 La temperatura crítica inferior de solución (TCIS), tal como se utiliza en la presente memoria, se define como una temperatura sobre la cual, una solución de composición fija, a una presión fija, se separa en dos fases líquidas y, bajo la cual, la solución existe como una única fase líquida.

La expresión "sistema de polimerización", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una mezcla que comprende monómeros, solvente y catalizador, y que experimentará una reacción de polimerización bajo condiciones apropiadas. El sistema de polimerización corresponde a la carga de alimentación total al reactor.

50 La expresión "reactor adiabático", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un reactor que no tiene ningún mecanismo activo de eliminación del calor y ningún mecanismo de adición de calor.

- La expresión "solución de polímero en una sola fase", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la disolución completa del polímero en uno o más solventes (típicamente de peso molecular muy inferior al del polímero) para formar una fase homogénea (más frecuentemente en estado líquido).
- 5 La expresión "concentración de polímero en la fase rica en polímero", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la fracción en peso de polímero, respecto al peso total de solución que contiene el polímero (fase rica en polímero).
- La expresión "concentración de polímero en la fase rica en polímero", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la fracción en peso de polímero, respecto al peso total de solución que contiene el polímero (fase rica en solvente).
- 10 La expresión "región subcrítica", tal como se define en la presente memoria, se refiere a una temperatura de polimerización inferior a la temperatura crítica del medio de polimerización (definida como la mezcla de uno o más solventes, monómero y uno o más comonómeros (sin catalizador o catalizadores o cocatalizador o cocatalizadores) y una presión de polimerización inferior a la presión crítica del medio de polimerización).
- 15 La expresión "temperatura crítica", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la temperatura del medio de polimerización, sobre la cual el medio de polimerización no se separa en fases, con independencia de cualquier cambio de la presión.
- La expresión "presión crítica", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la presión del medio de polimerización, sobre la cual el medio de polimerización no se separa en fases, con independencia de cualquier cambio de temperatura.
- 20 La expresión "presión en el punto de turbidez", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la presión bajo la cual la solución de polímero de una composición fija a una temperatura fija se separa en dos fases líquidas. A una presión superior a esta presión, la solución de polímero es una fase líquida única.
- La expresión "temperatura en el punto de turbidez", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la temperatura (temperatura umbral) sobre la cual la solución de polímero de una composición fija a una presión fija se separa en dos fases líquidas. A una temperatura superior a esta temperatura, la solución de polímero es una fase líquida única. Además, la temperatura en el punto de turbidez también puede ser una temperatura techo bajo la cual existen dos fases y sobre la cual existe una fase.
- 25 La expresión "presión en el punto de burbujeo", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a aquella presión, a temperatura constante, a la que, en una solución en dos fases líquidas, aparece una primera burbuja de vapor.
- 30 La expresión "viscosidad efectiva", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la viscosidad de una dispersión, que contiene dos o más fases líquidas, calculada como la fracción de cada fase, y en donde una fase densa se encuentra totalmente dispersa en una fase continua.
- La expresión "catalizador soluble en el disolvente", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la cantidad de catalizador que puede disolverse en el disolvente.
- 35 La expresión "fase dispersa", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere al líquido no disuelto que se distribuye en un disolvente o fase continua.
- La expresión "mezcla de reacción", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a todo el contenido químico en un reactor, tal como monómero, comonómeros, disolvente, cualquier cantidad de polímero o no polímero, y/o catalizador. Antes de iniciarse una reacción de polimerización, típicamente no hay polímero en el reactor.
- 40 La expresión "peso total alimentado al reactor", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la cantidad (peso) total de componentes, tales como monómero, comonómero, disolvente, hidrógeno y/o catalizador, que se añaden al reactor respectivo.
- La expresión "condiciones de estado estable", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a las condiciones del reactor bajo las que variable en consideración, tal como la temperatura o la composición, no muestra cambios con el tiempo.
- 45 La expresión "tipo de monómero", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la composición química y al número de átomos de carbono en un monómero.
- La expresión "ajustar la polimerización en dispersión", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a medir una o más condiciones del reactor y enviar la información medida a un sistema de control que, a su vez, envía la salida para llevar a cabo el cambio o cambios apropiados en una o más condiciones del reactor hasta uno o más niveles dentro de los límites deseados.
- 50

La expresión "monitorizar una polimerización en dispersión", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a medir los parámetros de reacción, tales como, por ejemplo, la temperatura, la presión y/o la concentración de monómero, en el reactor, con el fin de garantizar que los parámetros medidos se encuentran dentro de los límites deseados.

5 La expresión "alimentado nuevamente", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un procedimiento en donde los datos de una o más condiciones del reactor se envían a un sistema de control de procedimiento.

La expresión "sistema de control de procedimiento", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un dispositivo/aparato capaz de recibir entrada de otro u otros dispositivos/aparatos y que puede utilizar tales entradas para modificar las condiciones del reactor.

10 Las expresiones "que comprende", "que incluye", "que tiene" y derivados de las mismas no pretenden excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, se indique específicamente o no. En contraste, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier referencia siguiente a cualquier otro componente, etapa o procedimiento, a excepción de aquellos que no resultan esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no definido o indicado específicamente.

MÉTODOS DE ENSAYO

Espectroscopía de Raman

Se utilizó un sistema Raman RXN1 de Kaiser Optical Systems, Inc. (KOSI) para monitorizar las polimerizaciones. Las especificaciones para este sistema particular eran las siguientes:

- 20 • láser Invictus de clase IIIb de 785 nm con potencia de salida máxima de 400 mW.
- obturador del láser y control de potencia de salida del láser controlados por ordenador.
- Cámara con conexión USB.
- Cabezal de sonda de MR con enclavamiento del láser y conexión de fibra óptica a láser y cámara.
- Óptica de inmersión (longitud: 45,7 cm (18"), diámetro: 1,27 cm (½")) de distancia focal corta.

25 El software de recolección de los datos era iCRaman. El cabezal de sonda se unió al extremo de la óptica de inmersión de "longitud: 45,7 cm (18"), diámetro: 1,27 (½)" y se insertó la óptica de inmersión en el tope del reactor hasta inmediatamente en la parte superior de las palas de mezcla y se fijó mediante un accesorio Swagelok. La punta de la óptica de inmersión se situó aproximadamente a 1,27 cm (½ pulgada) del serpentín de enfriamiento/calentamiento dentro del reactor.

30 La salida de potencia del láser directamente en el láser se fijó en 160 mW aunque cayó a aproximadamente 85 mW al alinearla correctamente, al final del tramo largo de cable de fibra óptica. Se previó otra pérdida de potencia de aproximadamente "factor 2" llegada la luz a la punta de la óptica de inmersión. Por lo tanto, se expuso la muestra en el interior del reactor a aproximadamente 40 mW de potencial con el láser activado y el obturador del mismo abierto.

35 Se recogieron los espectros cada 10-12 segundos y se guardó cada espectro en la forma en bruto (extensión .spc) para la futura construcción del modelo y el análisis. La recogida espectral se inició con el inicio de la polimerización por lotes o en el caso de que hubiese muestra en el reactor para el análisis. Se seleccionó un tiempo corto de recogida espectral debido a la velocidad de la reacción en el reactor por semilotes después de la adición del catalizador.

Las relaciones de "señal a ruido (S/R)" (calculadas como la altura del pico dividida por el error RMS de la línea base circundante) se muestran en la Tabla 2.

40 Tabla 2

Lotes ejemplares:	S/N
Lote de octeno inicial 1	20
Lote de octeno inicial 2	25
Lote de etileno inicial 1	26
Lote de etileno inicial 2	26
Lote final de octeno 1	23

Lote final de octeno 2	39
Lote final de etileno 1	12
Lote final de etileno 2	17
11% octeno en isopentano (no hay polímero)-S/R 50,4% etileno en isopentano (no hay polímero)-S/R 19	

Se estimaron los límites inferiores de detección con estos parámetros de recogida (LID definido como un S/R pico >3) mediante el cálculo de las relaciones de S/R para una serie de concentraciones de etileno y octeno en isopentano y después se generaron gráficos de "S/N frente a concentración" y se ajustó una línea de tendencia, forzando que pasase por la ordenada en el origen. La línea resultante se utilizó para calcular las concentraciones que correspondían a una S/R de 3 (para el etileno, el LID era aproximadamente de 0,6% en peso y para el octeno, el LID era de aproximadamente 1,8% en peso; cada % en peso se basa en una regresión del gráfico de "señal a ruido" frente a concentración.

Se muestran los espectros de Raman de varias polimerizaciones por lotes en las figuras 2-5.

10 La figura 2 es una superposición de espectros de Raman de disolvente puro (isopentano) y de mezclas de comonomero/disolvente que muestran los picos de comonomero principales de interés (rango de 500 a 1.900 cm^{-1}). Estos espectros no presentan polímero por lo que son líquidos en una única fase.

La figura 3 es una superposición de espectros de Raman de disolvente puro (isopentano) y de mezclas de comonomero/disolvente que muestran los picos de comonomero principales de interés (rango de 2.600 a 3.200 cm^{-1}).
15 Estos espectros no presentan polímero por lo que son líquidos en una única fase.

La figura 4 es una superposición de espectros de Raman de una mezcla de comonomero/disolvente, mezcla de reacción inicial (sin polímero) y dispersión de reacción final que contiene polímero (rango de 500 a 1.900 cm^{-1}).

La figura 5 es una superposición de espectros de Raman de una mezcla de comonomero/disolvente, mezcla de reacción inicial (sin polímero) y dispersión de reacción final que contiene polímero (rango de 500 a 1.900 cm^{-1}).

20 Se creó un modelo de PLS (por sus siglas en inglés, mínimos cuadrados parciales) para modelar directamente la incorporación de octeno en el polímero sin pasar primero por el intermediario de predicción del consumo de octeno. Se utilizaron varios espectros del final de cada tanda de isopentano en el reactor como entradas al modelo, para un total de 54 espectros incluidos. Se utilizó una región espectral de 544 a 1.720 cm^{-1} . Esta región no sólo incluye las transiciones de etileno y octeno, sino también una gran cantidad de información sobre el esqueleto de los polímeros y sobre los disolventes, a fin de centrarse en la composición del polímero y no en las concentraciones de los monómeros.
25 Los valores reales de incorporación de octeno se encuentran comprendidos entre aproximadamente 15% en peso de octeno en el polímero y aproximadamente 38% en peso de octeno en el polímero y el modelo era independiente de las concentraciones iniciales o finales de monómero octeno. Cada porcentaje en peso se basa en el peso real del polímero.

30 Un gráfico del "% en peso predicho de octeno frente al % en peso real de octeno" para el modelo se muestra en la figura 6. El error estándar de la validación cruzada (EEVC) indica la capacidad predictiva del modelo. En éste, el EEVC es de 2,2% en peso, por lo que la concentración de octeno incorporado en el polímero se encuentra dentro de la incorporación aproximada de 4,4% en peso.

Peso molecular y distribución de pesos moleculares: CPG (cromatografía de permeación en gel)

35 Para las mediciones de cromatografía de permeación en gel (CPG), el sistema cromatográfico utilizado era un modelo PL-210 de Polymer Laboratories. Los compartimientos de columna y carrusel se hicieron funcionar a 145°C. Se utilizaron cuatro columnas LS Mixed-A de 20 μm de Polymer Laboratories con un disolvente de 1,2,4-triclorobenceno (TCB). Las muestras se prepararon a una concentración de "0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente". El disolvente utilizado para preparar la muestra contenía 200 ppm del antioxidante hidroxitolueno butilado (HTB). Las muestras se prepararon mediante agitación ligera durante 1-2 horas a 160°C. El volumen de inyección era de 200 microlitros y el caudal era de 1,0 ml/min. La calibración del juego de columnas de CPG se llevó a cabo con una distribución estrecha de pesos moleculares, estándares de poliestireno, obtenida de Varian Inc. (Anteriormente Polymer Laboratories). Los pesos moleculares de los picos de estándares de poliestireno se convirtieron en los pesos moleculares de polietileno utilizando T. Williams e I.M. Ward, "The Construction of Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions," J. Polym. Sci. Polym. Lett., 6, 631, 1968).
45

Densidad

Se midió la densidad de acuerdo con la norma ASTM D 792-08. Se prensaron aproximadamente 16 g de material de polímero (prensa hidráulica Monarch ASTM modelo nº CMG30H-12-ASTM) en una matriz de "2,54 cm x 2,54 cm (una pulgada x una pulgada)". La muestra se prensó a 190°C a 24.910 N (5.600 lbf) durante seis minutos. A continuación, se incrementó la presión a 149,5 kN (15 tonf), enfriando simultáneamente la muestra de 190°C a 30°C a razón de 15°C/minuto.

Incorporación de octeno

Se midió la incorporación de octeno utilizando el espectrómetro Nicolet Magna 560. Se prepararon películas delgadas de material de calibración, de aproximadamente 0,05-0,14 mm de grosor, mediante moldeo por compresión de la muestra de polímero entre láminas recubiertas con Teflon u hojas de aluminio. Resulta importante que las películas presenten un acabado mate para evitar franjas de interferencia, al examinar las películas en modo de transmisión en un espectrómetro de FT-IR. La absorbancia de cada estándar se recogió utilizando 32 escaneos en el fondo. Se recogieron los espectros de las muestras a una resolución de 4 cm⁻¹ o inferior, 1 nivel de llenado cero y función de apodización de Happ-Genzel. Los espectros (estándares) obtenidos se corrigieron para la línea base a 2.450 cm⁻¹. La segunda derivada de los espectros de absorbancia normalizados se calculó en un intervalo de 4.000 a 400 cm⁻¹. Para generar la curva de calibración, se calcularon los "valores de pico-a-pico" de los espectros de segunda derivada para las muestras controladas en el intervalo de 1.390-1.363 cm⁻¹, se registraron y se representaron gráficamente frente al porcentaje en peso de octeno en cada control de polímero, según se determina mediante RMN ¹³C. Se calcularon los niveles de octeno en los polímeros preparados en la presente memoria utilizando una curva de calibración.

PARTE EXPERIMENTAL

Polimerización representativa de un copolímero de etileno/octeno

En la polimerización se utilizó un reactor de semilotes, controlado utilizando un controlador de Siemens. En primer lugar, se añadió octeno al reactor a un caudal de 160 g/min. A continuación, se añadió disolvente (isopentano) a una tasa de 400 g/minuto. A continuación, el reactor se calentó a 140°C utilizando calentadores de banda eléctrica. A continuación, se añadió hidrógeno a razón de 160 sccm (centímetros cúbicos estándares) seguido de la adición de etileno, a una cantidad requerida para alcanzar la presión deseada en el reactor ((3,15-5,25 MPa) (450-750 psig)). Se controló cada una de las adiciones de octeno, solvente e hidrógeno utilizando un controlador de flujo. Se controló la adición de etileno utilizando un regulador de presión.

La mezcla de reacción se agitó continuamente a 1.400 rpm para mantener condiciones homogéneas. Para iniciar la polimerización, una solución que contenía el catalizador, cocatalizador y un secuestrante, se inyectó automáticamente a razón de 8 ml/min utilizando una bomba recíproca de alta presión (Accuflow Series II), establecida en 10,5 MPa (1.500 psi). El catalizador era circonio, dimetil[[2,2"-[1,3-propanodilbis(oxi-kO)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetiletil)-5'-metil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-kO]](2-)-, (OC-6-33)-. Ver la publicación de patente internacional nº WO 2007/136494 (nº de cat. All). Se activó este catalizador utilizando un cocatalizador de tetrapentafluorofenilo-borato. Como secuestrante se utilizó un metilalumoxano modificado.

La figura 7 ilustra adicionalmente la polimerización anteriormente indicada. Tal como se ha comentado, se utilizó la espectroscopía de Raman para monitorizar la polimerización de etileno en disolvente de isopentano. La concentración alimentada de etileno era de 7,7% en peso y se alimentó 1-octeno a una concentración de 13,7% en peso. Cada porcentaje en peso se basa en el peso del contenido del reactor. El copolímero de etileno/octeno se obtuvo utilizando el catalizador anteriormente indicado, a 140°C y 3 MPa (30 bar), en un reactor por semilotes de 3,8 libros (un galón). Se instaló una sonda de Raman en el reactor con el fin de obtener espectros de Raman del procedimiento (véase la figura 8). Tal como se muestra en la figura 8, el etileno y el octeno muestran desplazamientos de Raman claros, en 1.621 cm⁻¹ y 1.642 cm⁻¹, respectivamente. Además, la intensidad de los picos se redujo al completarse la reacción debido a las concentraciones más bajas de reactantes.

Se completó la polimerización en aproximadamente diez minutos y se depositó el polímero, a 140°C, en un tanque de producto situado bajo el reactor. La muestra de polímero se aisló, se lavó y se secó. Los resultados de esta polimerización se muestran en la Tabla 3 (ver el lote nº 1).

Se recogieron los espectros de Raman en bruto utilizando el el espectrómetro de Raman. Se muestran en la figura 9 ejemplos de espectros de Raman, antes y después de la adición de catalizador. La simple observación de estos espectros muestra diferencias antes y después de la formación de polímero. Es decir, hay una intensidad mucho mayor en la región de huella C-C entre 800 y 1.500 cm⁻¹ en los espectros "posteriores" que en los espectros "anteriores", debido a la formación de enlaces C-C durante la polimerización. También cabe destacar que las intensidades de la transición del octeno a ~1.350 cm⁻¹ y las transiciones C=C de etileno/octeno inmediatamente superiores a 1.600 cm⁻¹ son más pequeñas tras completarse la polimerización, en comparación con las intensidades de estos picos antes de la polimerización. Éste es un segundo indicador de que una región ha tenido lugar y que el octeno/etileno se ha consumido en la producción del polímero con enlaces C-C. Las figuras 10 y 11 muestran expansiones de los picos de octeno y etileno antes y después de la reacción.

Con el fin de pasar de una representación cualitativa derivada de la inspección visual de los espectros a un resultado cuantitativo útil que pueda utilizarse en la monitorización de la reacción y el control de procedimiento por

5 retroalimentación, se utilizó un modelo quimiométrico de mínimos cuadrados parciales (PLS). Se generaron modelos utilizando la caja de herramientas de software de PLS/IQ de Gram, utilizando la región espectral completa de 544 a 1.720 cm^{-1} con el fin de incorporar información tanto de reactantes como de productos en el modelo predictivo, a fin de proporcionar resultados más exactos. El modelado de PLS es bien conocido por el experto en quimiometría y puede encontrarse información detallada en varios buenos libros de texto (por ejemplo, K.R. Beebe, R.J. Pell, M.B. Seasholtz, *Chemometrics A Practical Guide*; John Wiley & Sons, Inc, 1998).

10 La Tabla 3 resume las tandas de polimerización por lotes utilizadas como calibraciones para los estudios de espectroscopía de Raman. Se proporcionan las columnas de número de lote, los mmoles de hidrógeno añadidos y el % molar de octeno añadido al reactor, según determinadas con un medidor de caudal de masa. Además, se proporcionan los resultados del análisis de laboratorio del peso molecular resultante, de incorporación de octeno y de densidad. Se consiguieron variaciones del peso molecular mediante el ajuste del nivel de hidrógeno. Para las variaciones de densidad, se mantuvo constante la carga de hidrógeno (120 mmoles) y se modificó la relación de octeno a etileno en el reactor. Se modificó el nivel de octeno en los lotes n° 16 a n° 20. Se utilizó el modelo de PLS para correlacionar directamente los espectros con el % en peso de incorporación de octeno en el polímero.

15 Tras la creación y validación del modelo quimiométrico, se aplicó en tiempo real a los espectros recogidos. En el ejemplo, la predicción es el % en peso de octeno incorporado en el polímero. En el caso de que se incorporase una cantidad excesiva o insuficiente de octeno, se ajustaron los parámetros de reacción, tales como las cantidades añadidas, los caudales, las presiones y las temperaturas de acuerdo con lo anterior a fin de desplazar los valores de "% en peso de octano" hasta el interior del intervalo diana.

20 Tabla 3: composiciones alimentadas y resultados característicos del polímero para el peso molecular y la densidad.

Lote n°	mmoles de hidrógeno	% molar de octeno	Peso molecular M_w	% en peso de incorporación de octeno en polímero (lab)	Densidad (g/cm^3)	% en peso de incorporación de octeno en polímero (Raman)
1	20	~14	316360	20,42	0,8826	22,0
2	20	~14	316220	24,99	0,8826	23,5
3	20	~14	298480	26,01	0,8828	26,9
4	10	14,9	342730	31,07	0,8727	N/A
5	10	14,9	376080	30,37	0,8751	29,6
6	20	14,8	255980	33,47	0,8625	N/A
7	20	~15	251930	34,14	0,8564	N/A
8	30	~15	213700	32,58	0,871	34,3
9	30	~15	216200	33,5	0,8706	32,7
10	50	~15	217480	35,93	0,8704	36,5
11	50	~15	128700	37,68	0,868	37,9
12	75	~15	106170	35,32	0,8714	35,0
13	75	~15	75600	38,43	0,8683	37,4
14	120	~15	89110	32,78	0,8712	35,1
15	120	~15	87680	38,46	0,8699	36,9
16	120	14,89	70530	31,96	0,8572	N/A
17	120	14,54	65500	30,68	0,8579	N/A
18	120	8,80	67000	24,30	0,8586	N/A
19	120	4,61	91620	15,96	0,9035	N/A
20	120	4,46	10130	15,73	0,9018	N/A

5 Tal como se ha comentado anteriormente, la invención puede utilizarse para monitorizar la composición global de monómero/comonómero en el reactor. Puede utilizarse el procedimiento inventivo para ajustar una polimerización en dispersión. Por ejemplo, la figura 12 muestra un esquema de control en línea del procedimiento para la polimerización en dispersión. Una configuración típica puede incluir un reactor 1, que está dotado de un termopar (TP) y un manómetro (M). El agitador 2 garantiza un sistema de dos fases bien mezclado. La sonda de Raman 3 monitoriza el reactor para la concentración total de monómero en ambas fases con ayuda de un analizador de datos y transmite esta información al controlador de procedimiento (4). A continuación, esta información se utiliza para controlar las válvulas de alimentación de monómero 5 y 6 para ajustar la tasa de alimentación de monómero al reactor y controlar de esta manera la reacción de polimerización.

10

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para monitorizar y/o ajustar una polimerización en dispersión no acuosa en dos fases líquidas de un monómero a base de olefina, comprendiendo el procedimiento monitorizar la concentración de las insaturaciones carbono-carbono en la dispersión utilizando espectroscopía de Raman;
- 5 en donde la presión de la polimerización es de 1 a 10 MPa,
- en donde, en la polimerización de dispersión, se polimerizan uno o más tipos de monómero, en presencia de al menos un catalizador y al menos un disolvente, para formar un polímero, y en donde el polímero forma una fase dispersa en el disolvente; y
- en donde al menos un catalizador es soluble en el al menos un disolvente.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la temperatura de la polimerización es de 60°C a 200°C.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el disolvente o disolventes es un hidrocarburo.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento comprende además monitorizar los espectros vibracionales del polímero a base de olefina.
- 15 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la dispersión se encuentra en contacto con una sonda de Raman.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, durante la espectroscopía de Raman, se genera un espectro de Raman mediante un ordenador de control.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, en donde el espectro de Raman se procesa utilizando un modelo quimiométrico para determinar la concentración de las insaturaciones carbono-carbono en la dispersión y/o la cantidad de incorporación de uno o más tipos de monómero en el polímero a base de olefina.
- 20 8. El procedimiento según la reivindicación 7, en donde la concentración de las insaturaciones carbono-carbono y/o la cantidad de la incorporación de monómero(s) se alimenta de vuelta a un sistema de control de procedimiento.
9. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde el sistema de control de procedimiento, basado en las insaturaciones carbono-carbono y/o en la cantidad de incorporación de monómero(s), monitoriza y/o ajusta el caudal de monómero, el caudal de catalizador, la temperatura de polimerización, la presión de polimerización y/o las propiedades del polímero.
- 25 10. Un procedimiento de polimerización en dispersión no acuosa en dos fases líquidas para polimerizar un monómero a base de olefina, comprendiendo el procedimiento polimerizar uno o más tipos de monómero, en presencia de al menos un catalizador y al menos un disolvente, para formar el polímero como fase dispersa en el disolvente; y
- 30 monitorizar la concentración de las insaturaciones carbono-carbono en la dispersión usando espectroscopía de Raman,
- en donde al menos un catalizador es soluble en al menos un disolvente, y
- en donde la presión de polimerización es de 1 a 10 MPa,
11. El procedimiento según la reivindicación 10, en donde el al menos un disolvente es un hidrocarburo.
- 35 12. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación de señal a ruido (S/R) es superior a 10.

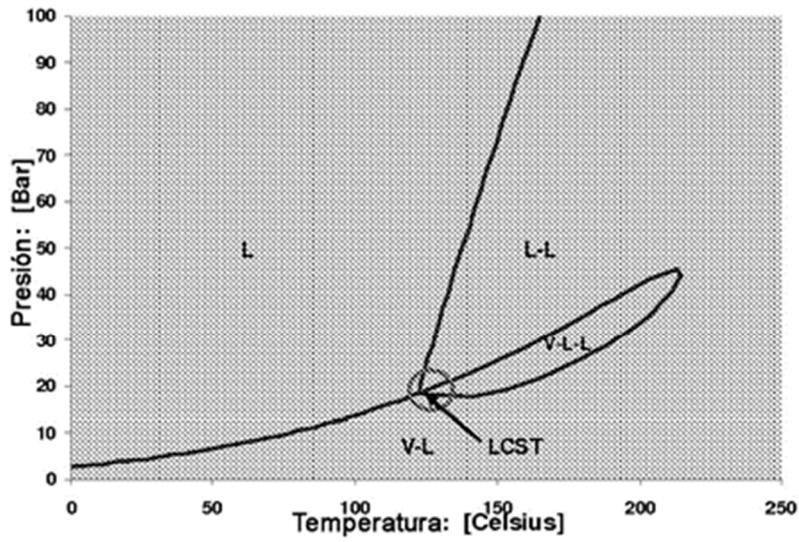


FIGURA 1

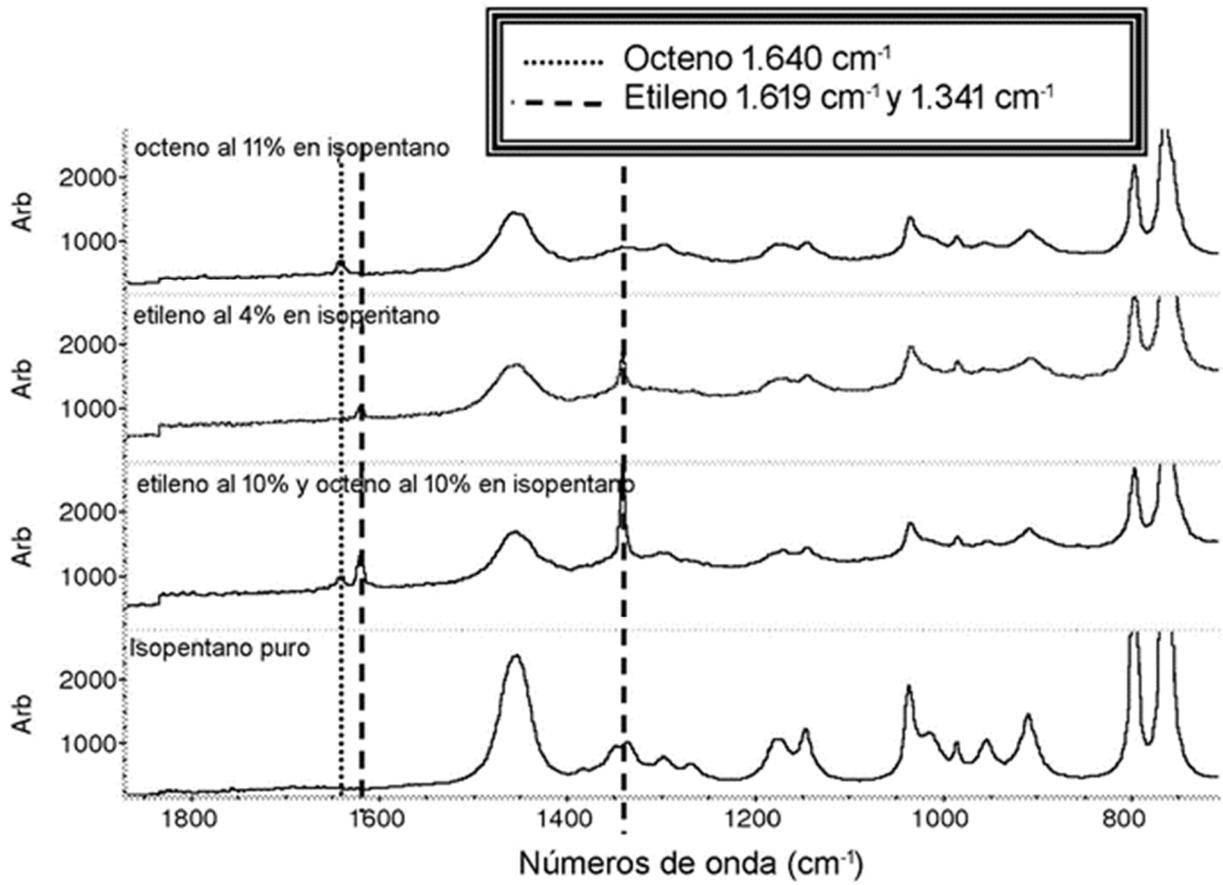


FIGURA 2

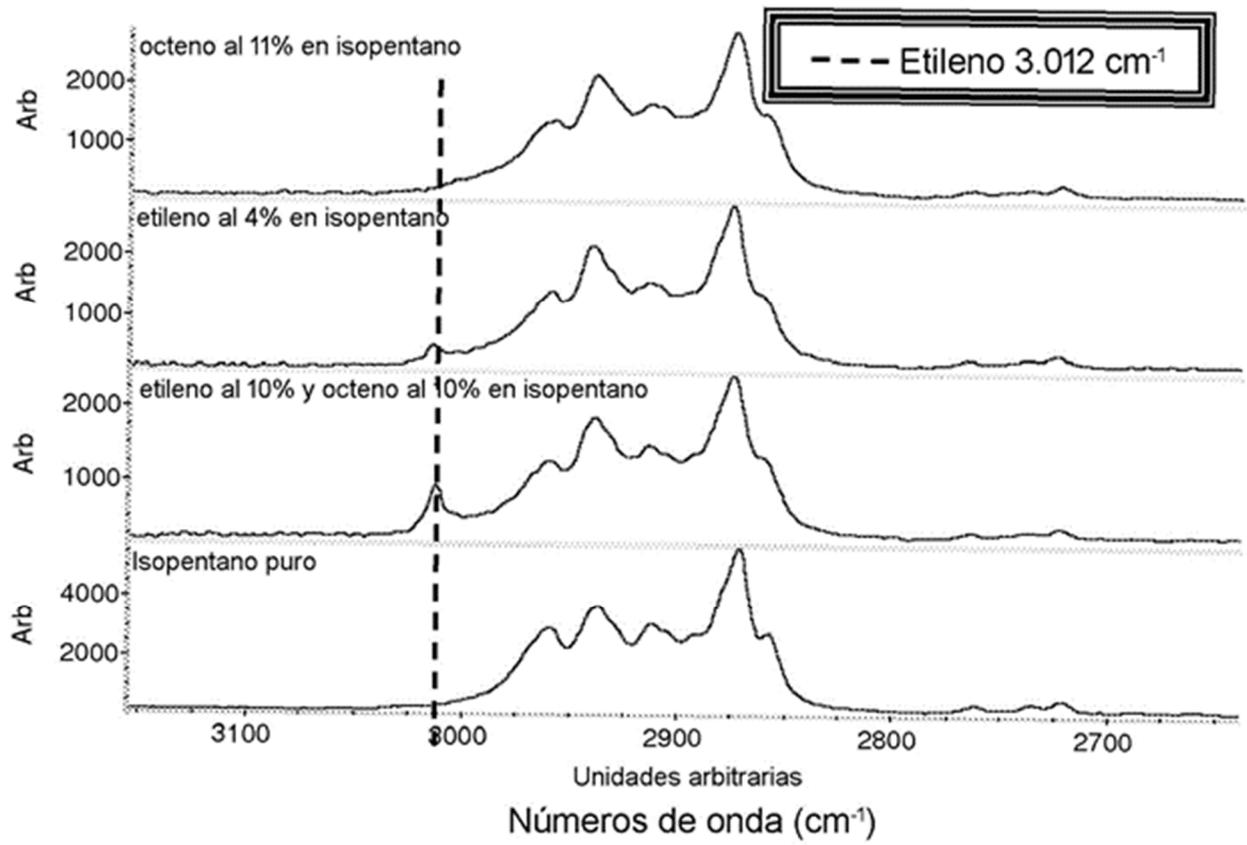


FIGURA 3

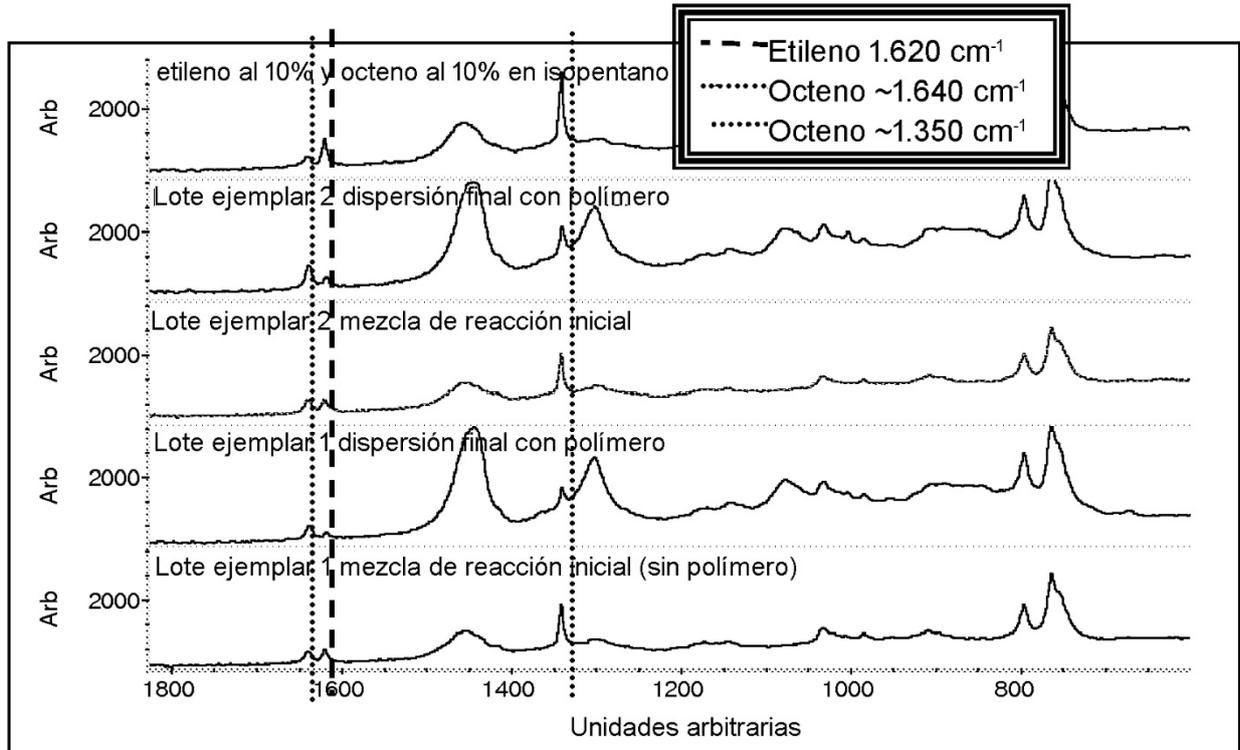


FIGURA 4

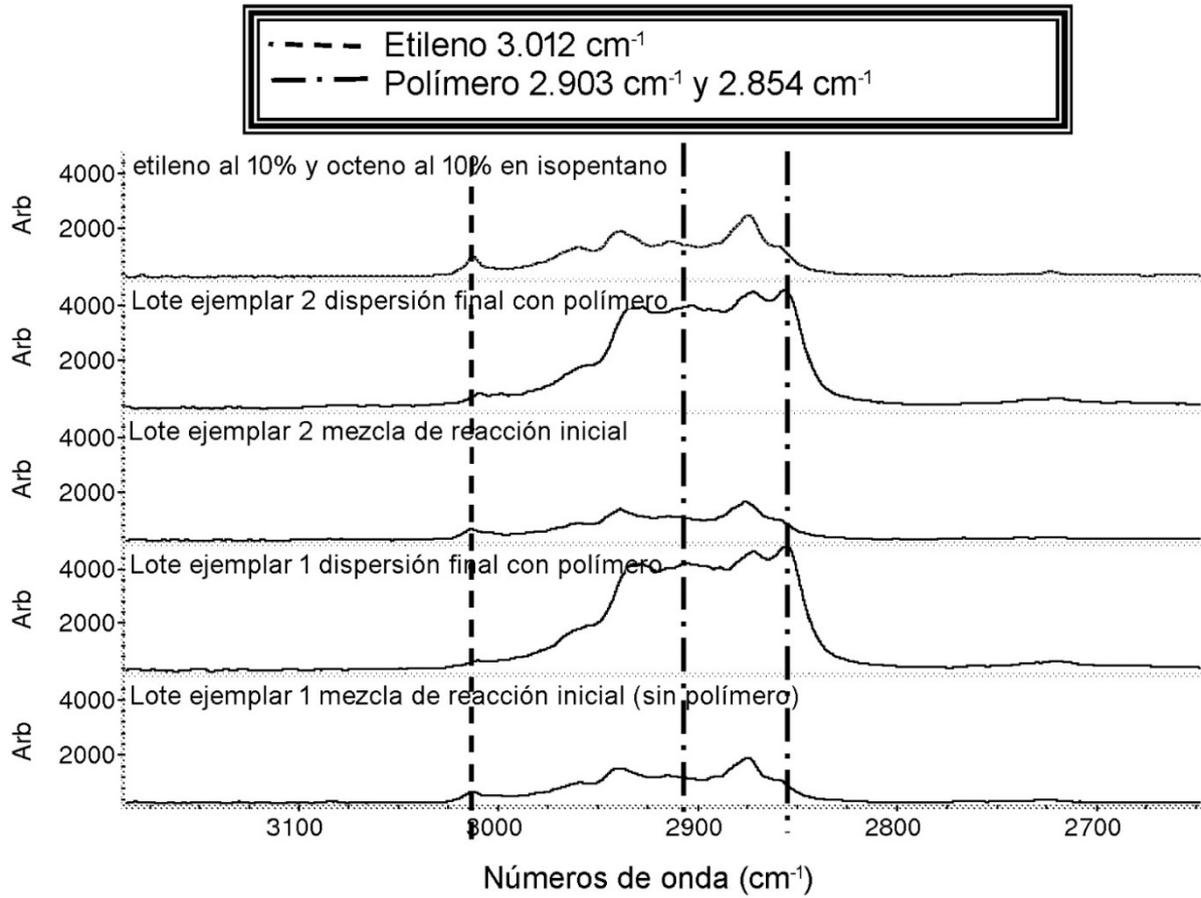


FIGURA 5

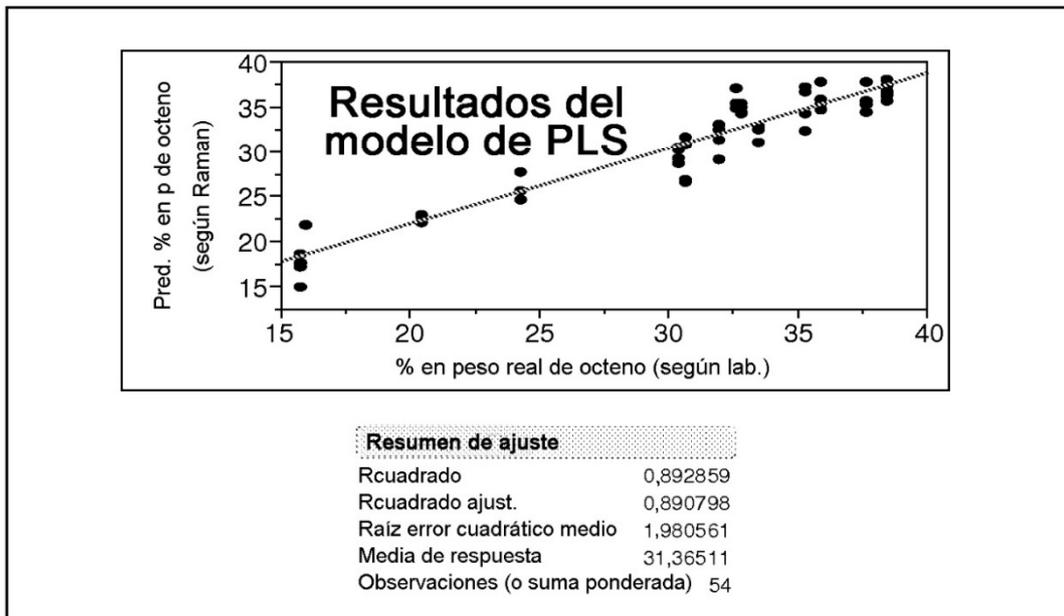


FIGURA 6

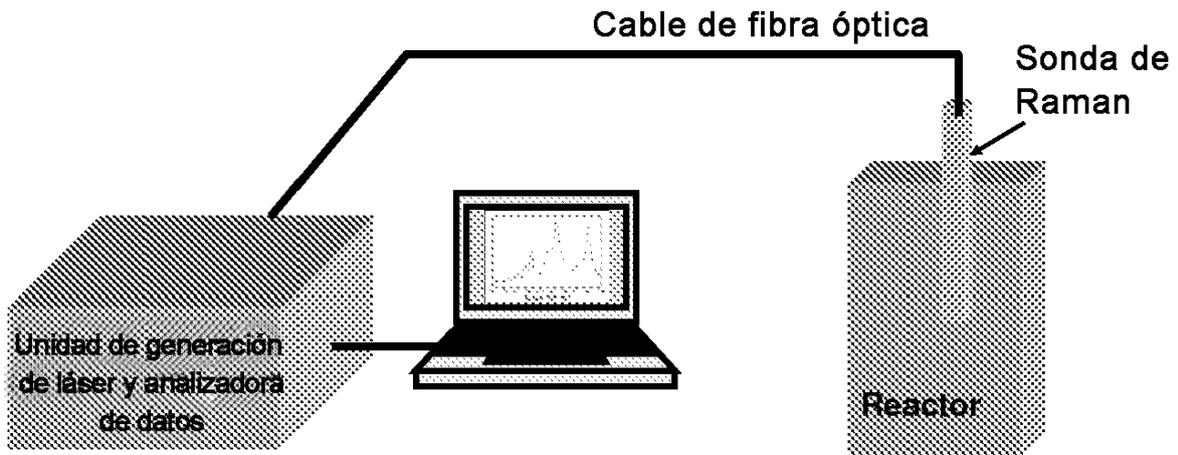


FIGURA 7

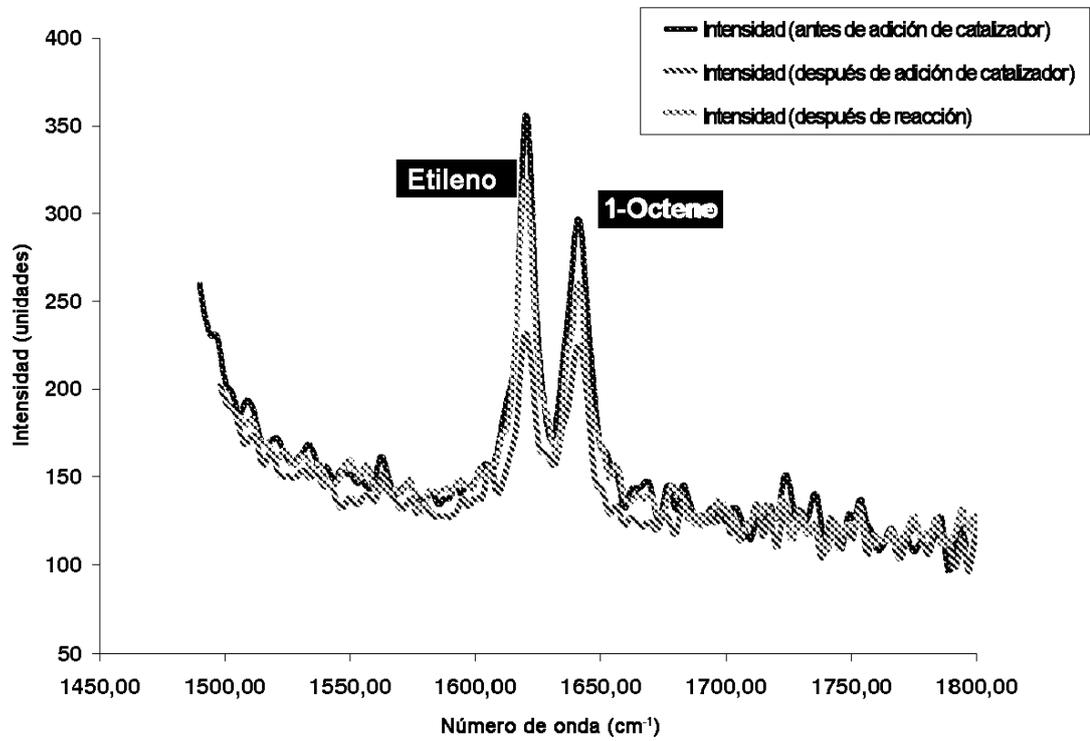


FIGURA 8

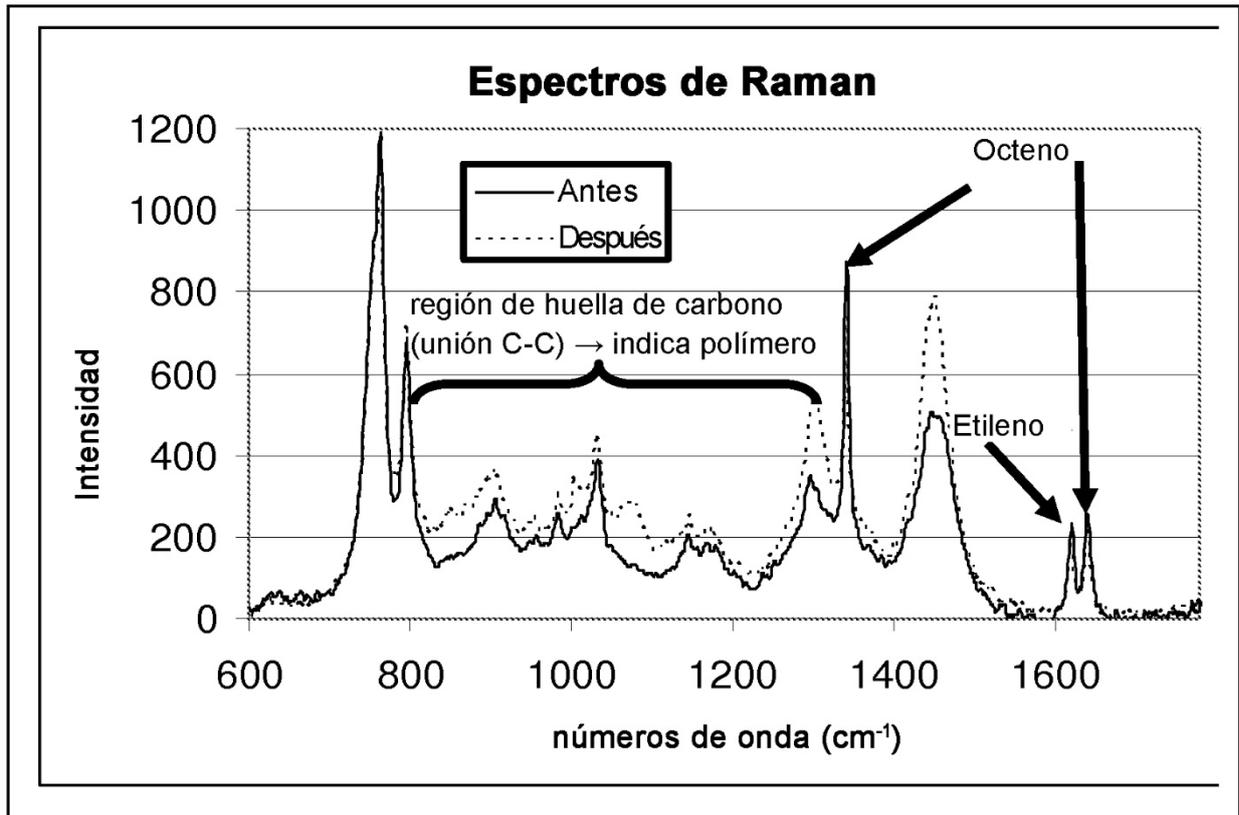


FIGURA 9

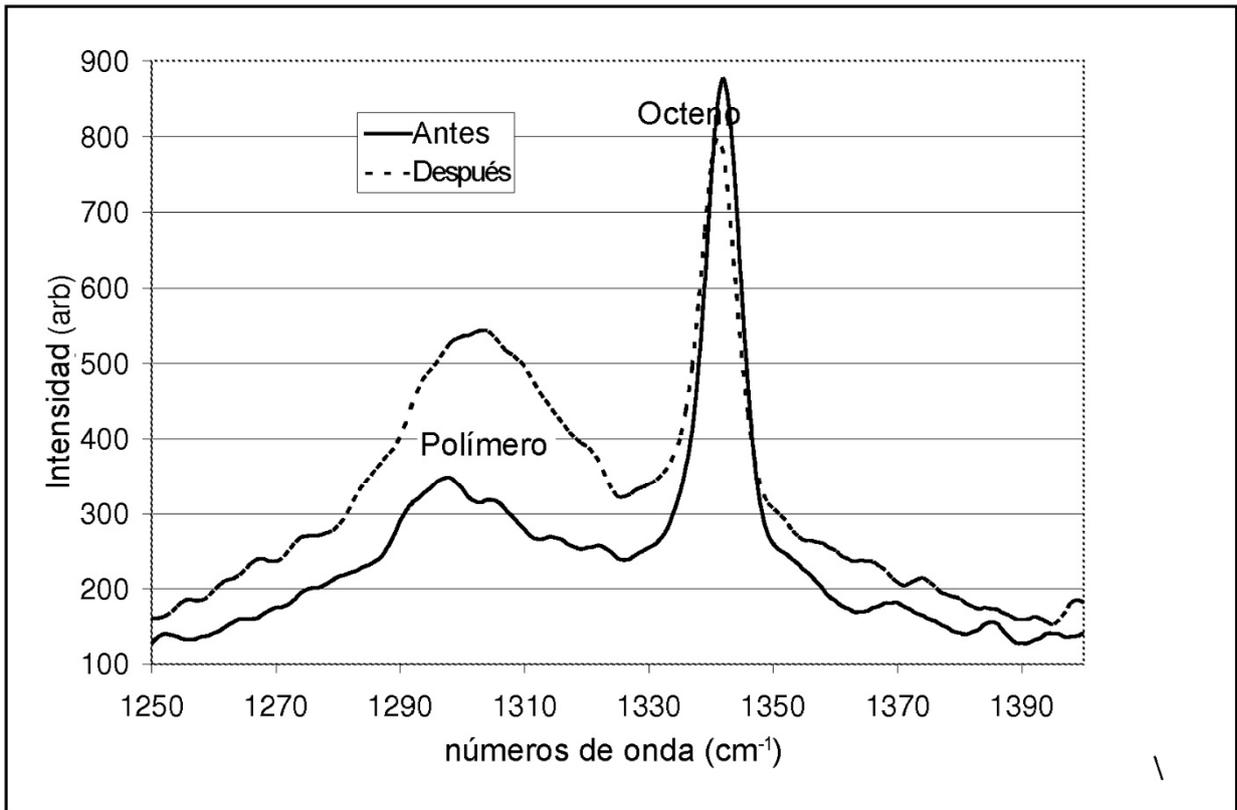


FIGURA 10

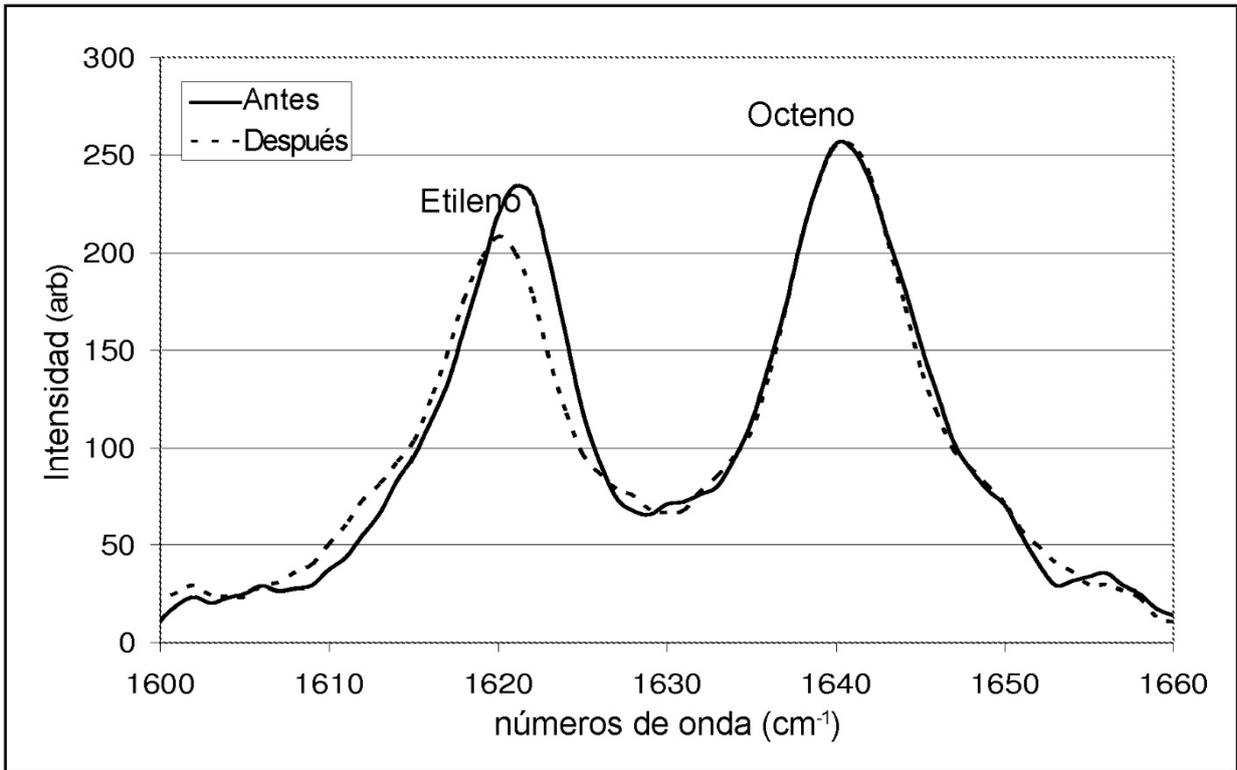


FIGURA 11

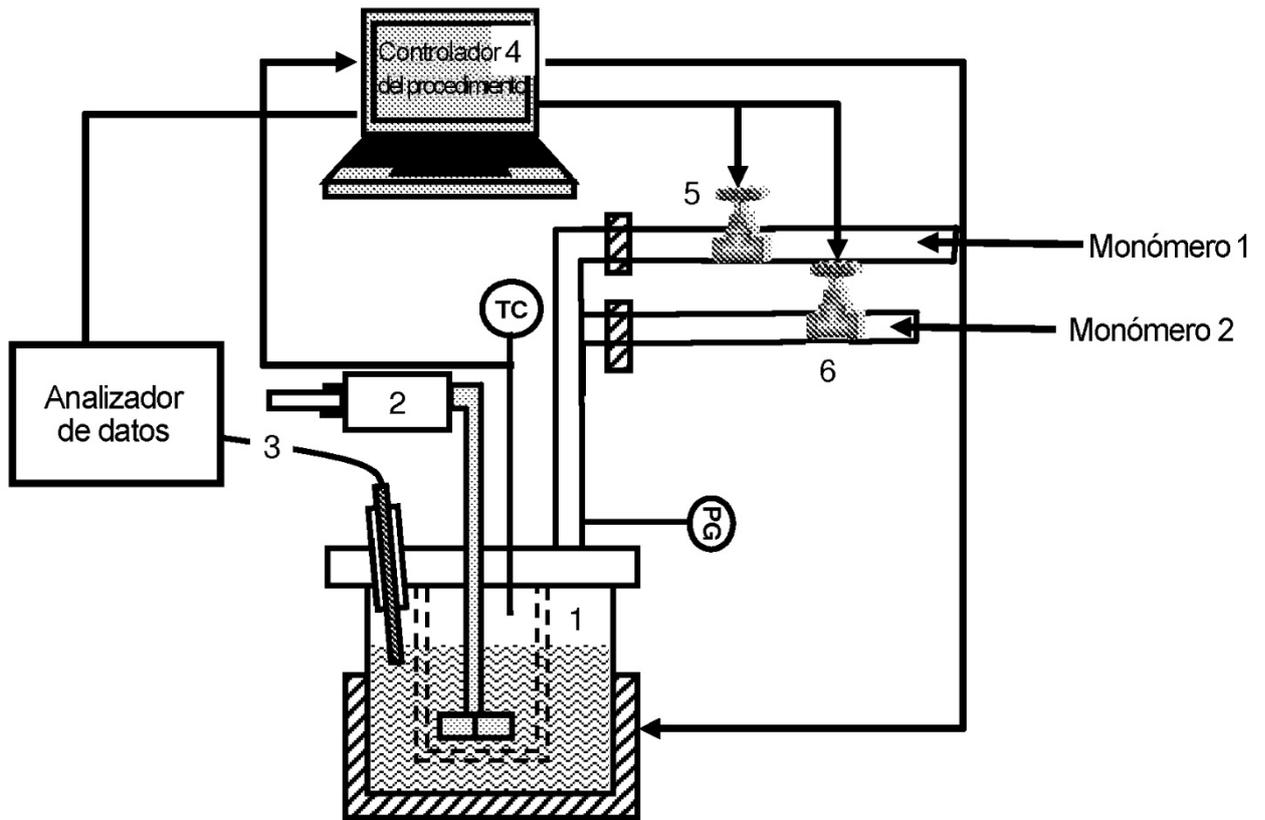


FIGURA 12