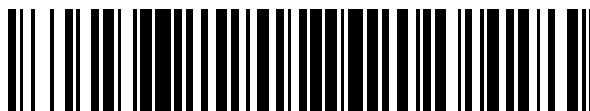


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 532**

51 Int. Cl.:

C08F 2/04 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

B29B 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2014 PCT/US2014/042078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15191066**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2014 E 14735811 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3155020**

54 Título: **Un proceso mejorado para producir composiciones de polímero peletizadas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2019

73 Titular/es:
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:
KOLTHAMMER, BRIAN W. y
ZOGG JR., MICHAEL J.

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 728 532 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

Un proceso mejorado para producir composiciones de polímero peletizadas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso mejorado para producir composiciones de polímero peletizadas y a composiciones de polímero peletizadas.

Antecedentes de la invención

10 El documento US-A-2012/319318 describe métodos y sistemas para peletizar polímeros semicristalinos de bajo peso molecular. Las composiciones de polímero que comprenden el polímero semicristalino y un disolvente se suministran a un dispositivo desvolatilizador, donde el disolvente se evapora al menos parcialmente en condiciones de vacío, lo que da como resultado la eliminación de calor del polímero por enfriamiento evaporativo y cristalización del polímero. Una vez que el polímero ha alcanzado la temperatura deseada, dicho polímero sale del desvolatilizador y se peletiza.

15 Los materiales poliméricos tales como las poliolefinas, p. ej., polietileno y polipropileno, se forman típicamente como pellas mediante un peletizador sumergido. La forma peletizada del polímero facilita el transporte de tales materiales poliméricos. Sin embargo, los materiales poliméricos de bajo peso molecular y baja viscosidad son difíciles de peletizar por medio de los procesos continuos convencionales sin acumular costes adicionales.

Por consiguiente, existe la necesidad de un proceso mejorado para producir composiciones de polímero peletizadas que facilite la peletización de materiales poliméricos de bajo peso molecular y baja viscosidad por medio de procesos continuos convencionales, a la vez que se limita todo coste adicional.

Compendio de la invención

20 La presente invención proporciona un proceso mejorado para producir composiciones de polímero peletizadas, así como composiciones de polímero peletizadas.

25 En una realización, la presente invención proporciona un proceso para producir una composición de polímero peletizada que comprende: (1) polimerizar una o más α -olefinas en uno o más reactores de fase de disolución para así producir una composición de polímero fundida que comprende uno o más disolventes; (2) retirar al menos una porción de dichos uno o más disolventes en un sistema de desvolatilización para así formar una composición de polímero con bajo contenido de disolventes (de menos de 1.000 partes de disolvente por millón de polímero en peso); (3) eliminar calor de dicha composición de polímero con bajo contenido de disolventes en un intercambiador de calor hasta una temperatura en el intervalo desde igual o mayor que el punto de cristalización de la composición de polímero con bajo contenido de disolventes hasta menor o igual que una temperatura en el intervalo desde el punto de cristalización de la composición de polímero con bajo contenido de disolventes + 20 °C, que es inferior a 200 °C, para así formar una masa fundida de polímero viscoso; y (4) peletizar dicha masa fundida de polímero viscoso por medio de un peletizador sumergido, para así formar dicha composición de polímero peletizada.

Puede proporcionarse una composición de polímero peletizada producida por medio del proceso de la invención, en donde cada composición de polímero peletizada tiene un diámetro en el intervalo de menos de 6 mm.

35 En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para producir una composición de polímero peletizada, así como una composición de polímero peletizada, según una cualquiera de las realizaciones precedentes, con la excepción de que la α -olefina es etileno, propileno o combinaciones de los mismos.

40 Puede proporcionarse un proceso para producir una composición de polímero peletizada, así como una composición de polímero peletizada, según cualquiera de las realizaciones precedentes, con la excepción de que la composición de polímero peletizada tiene una viscosidad inferior a 100.000 mPa·s (cP) a 177 °C, tal como se mide según la norma ASTM D1084.

Breve descripción de los dibujos

Con el fin de ilustrar la invención, en los dibujos se muestra una forma a modo de ejemplo; ha de entenderse que esta invención no se limita a las exactas disposiciones e instrumentos mostrados.

45 La figura 1 es un diagrama que ilustra una primera realización de la presente invención.

Descripción detallada de la presente invención

La presente invención proporciona un proceso mejorado para producir composiciones de polímero peletizadas, así como composiciones de polímero peletizadas.

50 El proceso para producir una composición de polímero peletizada según la presente invención comprende: (1) polimerizar una o más α -olefinas en uno o más reactores de fase de disolución para así producir una composición de

- polímero fundida que comprende uno o más disolventes; (2) retirar al menos una porción de dichos uno o más disolventes en un sistema de desvolatilización para así formar una composición de polímero con bajo contenido de disolventes, de menos de 1.000 partes de disolvente por millón de polímero en peso; (3) eliminar calor de dicha composición de polímero con bajo contenido de disolventes en un intercambiador de calor hasta una temperatura en el intervalo desde igual o mayor que el punto de cristalización de la composición de polímero con bajo contenido de disolventes hasta menor o igual que una temperatura en el intervalo desde el punto de cristalización de la composición de polímero con bajo contenido de disolventes más 20 °C, que es inferior a 200 °C, para así formar una masa fundida de polímero viscoso; y (4) peletizar dicha masa fundida de polímero viscoso por medio de un peletizador sumergido, para así formar dicha composición de polímero peletizada.
- 5
- 10 Puede proporcionarse una composición de polímero peletizada producida por medio del proceso de la invención, en donde cada composición de polímero peletizada tiene un diámetro en el intervalo de menos de 6 mm.
- En una realización, el proceso de la invención se emplea para producir una composición a base de etileno con una densidad en el intervalo de 0,850 a 0,910 g/cm³, medida según la norma ASTM D792; una viscosidad en el intervalo de menos de 100.000 mPa·s (cP) a 177 °C, medida según la norma ASTM D1084; un peso molecular promedio en peso (M_w) en el intervalo de 10.000 a 50.000 g/mol y/o una distribución de pesos moleculares en el intervalo de 1,8 a 3,5.
- 15
- En una realización, el proceso de la invención se emplea para producir una composición a base de propileno con una densidad en el intervalo de 0,850 a 0,910 g/cm³, medida según la norma ASTM D792; una viscosidad en el intervalo de menos de 100.000 mPa·s (cP) a 177 °C, medida según la norma ASTM D1084; un peso molecular promedio en peso (M_w) en el intervalo de 10.000 a 50.000 g/mol y/o una distribución de pesos moleculares en el intervalo de 1,8 a 3,5.
- 20
- En una realización alternativa, la presente invención proporciona un proceso para producir una composición de polímero peletizada, así como una composición de polímero peletizada, según cualquiera de las realizaciones precedentes, con la excepción de que la α -olefina es etileno, propileno o combinaciones de los mismos.
- 25
- Puede proporcionarse un proceso para producir una composición de polímero peletizada, así como una composición de polímero peletizada, según cualquiera de las realizaciones precedentes, con la excepción de que cada composición de polímero peletizada tiene un diámetro en el intervalo de menos de 6 mm.
- Puede proporcionarse un proceso para producir una composición de polímero peletizada, así como una composición de polímero peletizada, según cualquiera de las realizaciones precedentes, con la excepción de que la composición de polímero peletizada tiene una viscosidad de menos de 100.000 mPa·s (cP) a 177 °C, tal como se mide según la norma ASTM D1084.
- 30
- El proceso de polimerización según la presente invención es un proceso de polimerización en disolución que usa uno o más reactores convencionales, p. ej., reactores de bucle, reactores isotérmicos, reactores de flujo de pistón y/o reactores de depósito agitado, en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de estos, en modo continuo o por lotes, para producir polímeros a base de olefina, p. ej., polímeros de etileno o polímeros de propileno.
- 35
- En referencia a la figura 1, en general, el proceso de polimerización en fase de disolución tiene lugar en uno o más reactores bien agitados, tal como uno o más reactores de bucle o uno o más reactores isotérmicos, a una temperatura en el intervalo de 100 a 300 °C; por ejemplo, de 120 a 190 °C, y a presiones en el intervalo de 2.169,75 kPa a 6.996,08 kPa (300 a 1.000 psig); por ejemplo, de 2.859,23 kPa a 5.272,39 kPa (400 a 750 psig). El tiempo de residencia en el proceso de polimerización en fase de disolución está típicamente en el intervalo de 2 a 30 minutos, por ejemplo, de 5 a 20 minutos. Una o más α -olefinas, p. ej., etileno o propileno, un disolvente, hidrógeno, uno o más sistemas catalizadores y opcionalmente uno o más comonómeros se alimentan de forma continua al reactor. Los ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a isoparafinas y naftenos. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles comercialmente con el nombre de ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas, o con el nombre de SBP 100/140 de Shell Chemicals Europe. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero fundido) sale del reactor y entra en una zona en donde se pone en contacto con un agente desactivador y opcionalmente secuestrante de ácidos (típicamente estearato de calcio y el agua de hidratación acompañante) para parar la reacción y secuestrar el cloruro de hidrógeno. Además, en este punto pueden añadirse diversos aditivos tales como antioxidantes. La corriente pasa después a través de otro conjunto de elementos mezcladores estáticos, tales como los elementos mezcladores estáticos helicoidales de Kenics, para dispersar uniformemente el destructor del catalizador y los aditivos. El efluente (que contiene disolvente, monómero, comonómero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para aumentar la temperatura de la corriente, en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de menor punto de ebullición. La corriente pasa después a través de una válvula de control reductora de presión, que es responsable de mantener la presión del reactor en un valor objetivo especificado. La corriente entra después en un sistema multietapa de separación y desvolatilización, donde el polímero se retira del disolvente, el hidrógeno y el monómero y comonómero sin reaccionar. Las impurezas se retiran de los componentes de reacción de bajo punto de ebullición reciclados antes de que entren de nuevo en el reactor. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de un intercambiador de calor para reducir la
- 40
- 45
- 50
- 55

temperatura de la corriente a una temperatura en el intervalo de menos de 200 °C, por ejemplo, menos de 170 °C, o en el intervalo de 50 a 110 °C; de este modo se produce una masa de polímero fundida enfriada. Seguidamente, la masa de polímero enfriada se bombea a través de una matriz diseñada especialmente para la peletización sumergida, se corta en pellas sólidas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero, las pellas de polímero sólidas se transfieren a dispositivos de almacenamiento. Las porciones retiradas en la etapa de desvolatilización pueden reciclarse o destruirse. Por ejemplo, la mayor parte del disolvente se recicla de vuelta al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente reciclado puede contener todavía comonomero sin reaccionar que se refuerza con comonomero nuevo antes de su reintroducción en el reactor. Este disolvente reciclado puede contener todavía algo de hidrógeno que se refuerza entonces con hidrógeno nuevo.

Las pellas de polímero según la presente invención contienen menos de 1.500 ppm_p (partes por millón en peso), por ejemplo, 1.000 ppm_p o, como alternativa, menos de 500 ppm_p de impurezas volátiles, medidas inmediatamente después de la peletización.

Las composiciones de polímero según la presente invención tienen una viscosidad de menos de 100.000 mPa·s (cP), por ejemplo, en el intervalo de 1.000 a 30.000 mPa·s (cP), cuando se mide según la norma ASTM D1084.

En una realización, pueden prepararse polímeros a base de olefinas, p. ej., polímeros de etileno o polímeros de propileno, usando una composición catalizadora por medio de un proceso de polimerización en fase de disolución en un reactor de bucle según el procedimiento siguiente. Todas las materias primas (etileno y opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina tales como propileno o 1-octeno) y el disolvente del proceso (un disolvente isoparafínico, por ejemplo, ISOPAR E) se purifican con tamices moleculares antes de su introducción en el entorno de reacción. El hidrógeno se suministra de alto grado de pureza y no se purifica adicionalmente. La corriente de alimentación de monómero (etileno) del reactor se presuriza por medio de un compresor mecánico a una presión por encima de la presión de reacción, p. ej., 5.272,39 kPa (750 psig). La alimentación de disolvente y comonomero (uno o más comonomeros de α -olefina tales como propileno o 1-octeno) se presuriza por medio de una bomba mecánica de desplazamiento positivo a una presión por encima de la presión de reacción, p. ej., 5.272,39 kPa (750 psig). Los componentes catalizadores individuales pueden diluirse manualmente en lotes hasta las concentraciones de los componentes especificadas con disolvente purificado (ISOPAR E) y presurizarse a una presión por encima de la presión de reacción, p. ej., 5.272,39 kPa (750 psig). Todos los flujos de alimentación de la reacción pueden medirse mediante flujómetros de masa y controlarse independientemente con sistemas automatizados de control de válvulas por ordenador.

El reactor de polimerización en disolución continuo puede ser un reactor lleno de líquido, no adiabático, isotérmico, circulante o en bucle. Es posible un control independiente de toda alimentación de nuevo disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno y componente catalizador. La temperatura de la alimentación combinada de disolvente, monómero, comonomero e hidrógeno se controla hasta cualquier punto entre 5 °C y 50 °C y típicamente a 40 °C haciendo pasar la corriente de alimentación a través de un intercambiador de calor. La alimentación de nuevo comonomero al reactor de polimerización se alinea para añadir el comonomero al disolvente reciclado. La nueva alimentación total del reactor de polimerización se inyecta en el reactor, por ejemplo, en dos sitios con volúmenes de reactor aproximadamente iguales entre cada sitio de inyección. Típicamente, la nueva alimentación se controla con cada inyector que, por ejemplo, recibe la mitad del nuevo flujo másico de alimentación. Los componentes catalizadores se inyectan en el reactor de polimerización, por ejemplo, a través de un dispositivo de entrada de inyección diseñado especialmente y se combinan en una corriente de alimentación mixta de procatalizador/cocatalizador antes de su inyección en el reactor. La alimentación del componente procatalizador se controla por ordenador para mantener la concentración de monómero en el reactor en un valor objetivo especificado. El componente cocatalizador se alimenta a partir de las relaciones molares especificadas calculadas para el componente procatalizador. Inmediatamente a continuación de cada nuevo sitio de inyección (bien alimentación o catalizador), las corrientes de alimentación se mezclan con el contenido circulante del reactor de polimerización con elementos mezcladores estáticos tales como los elementos mezcladores estáticos helicoidales de Kenics. El contenido del reactor se hace circular de manera continua a través de intercambiadores de calor responsables de la eliminación de la mayor parte del calor de reacción, siendo la temperatura de lado refrigerante la responsable de mantener un entorno de reacción isotérmico a la temperatura especificada. La circulación alrededor del bucle del reactor puede ser impulsada por una bomba helicoidal. El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero fundido) sale del reactor y entra en una zona donde se pone en contacto con un agente desactivador y opcionalmente secuestrante de ácidos (típicamente estearato de calcio y el agua de hidratación acompañante) para parar la reacción y secuestrar el cloruro de hidrógeno. Además, en este punto pueden añadirse diversos aditivos tales como antioxidantes. La corriente pasa después a través de otro conjunto de elementos mezcladores estáticos, tales como los elementos mezcladores estáticos helicoidales de Kenics, para dispersar uniformemente el destructor del catalizador y los aditivos. El efluente (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para aumentar la temperatura de la corriente, en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de menor punto de ebullición. La corriente pasa después a través de una válvula de control reductora de presión, que es responsable de mantener la presión del reactor en un valor objetivo especificado. La corriente entra después en un sistema de separación y desvolatilización en dos etapas, en donde el polímero se retira del disolvente, el hidrógeno y el monómero y comonomero sin reaccionar. Las impurezas se retiran de los componentes de reacción

de bajo punto de ebullición reciclados antes de que entren de nuevo en el reactor. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de un intercambiador de calor para reducir la temperatura de la corriente a una temperatura en el intervalo de menos de 200 °C, por ejemplo, menos de 170 °C, o en el intervalo de 50 a 110 °C; de este modo se produce una masa de polímero fundida enfriada. Seguidamente, la masa de polímero enfriada se bombea a través de una matriz diseñada especialmente para la peletización sumergida, se corta en pellas sólidas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero, las pellas de polímero sólidas se transfieren a dispositivos de almacenamiento. Las porciones retiradas en la etapa de desvolatilización pueden reciclarse o destruirse. Por ejemplo, la mayor parte del disolvente se recicla de vuelta al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente reciclado puede contener todavía comonomero sin reaccionar que se refuerza con comonomero nuevo antes de su reintroducción en el reactor. Este disolvente reciclado puede contener todavía algo de hidrógeno que se refuerza entonces con hidrógeno nuevo.

Las pellas de polímero según la presente invención contienen menos de 1.500 ppm_p, por ejemplo, menos de 1.000 ppm_p o, como alternativa, menos de 500 ppm_p de impurezas volátiles, medidas inmediatamente después de la peletización.

Las pellas de polímero según la presente invención tienen una viscosidad de menos de 100.000 mPa·s (cP), por ejemplo, en el intervalo de 1.000 a 30.000 mPa·s (cP), cuando se mide según la norma ASTM D1084.

En una realización, pueden prepararse polímeros a base de olefinas, p. ej., polímeros de etileno o polímeros de propileno, usando uno o más sistemas catalizadores adecuados para polimerizar etileno o propileno y opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina, por medio de un proceso de polimerización en fase de disolución en dos reactores adiabáticos de depósito agitado unidos entre sí en serie, según el procedimiento siguiente. El monómero de etileno o monómero de propileno, opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina e hidrógeno se combinan con un disolvente, p. ej., un disolvente isoparafínico tal como ISOPAR E. Las impurezas, tales como agua, dióxido de carbono y compuestos de azufre, se retiran de las corrientes de alimentación y dichas corrientes de alimentación se enfrían a una temperatura en el intervalo de 5 °C a 60 °C, por ejemplo, a aproximadamente 13 °C, antes de entrar en el reactor. La mayor parte de la reacción, aproximadamente del 85 al 90 por ciento, puede tener lugar en el primer reactor de depósito agitado. La mezcla puede conseguirse haciendo circular la disolución de polímero/procatalizador/cocatalizador/disolvente/etileno o propileno/opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina/hidrógeno con uno o más agitadores equipados con paletas mezcladoras. La alimentación (etileno o propileno/comonomero opcional/disolvente/hidrogeno) puede entrar en el reactor, por ejemplo, por el fondo y el procatalizador/cocatalizador, por ejemplo, puede entrar en el reactor separadamente de la alimentación y también por el fondo. La temperatura del primer reactor está en el intervalo de 120 °C a 190 °C, por ejemplo, aproximadamente 175 °C, y la presión del reactor está en el intervalo de 2.859,23 kPa a 6.996,08 kPa (400 psig a 1.000 psig), por ejemplo, aproximadamente 3.548,70 kPa (500 psig). La temperatura del segundo reactor, en serie con el primer reactor, aumenta hasta una temperatura en el intervalo de 175 °C a 210 °C, por ejemplo, aproximadamente 202 °C, y aquí tiene lugar aproximadamente del 10 al 15 por ciento restante de la reacción, sin que se añadan catalizador ni monómeros adicionales. El tiempo de residencia medio en el reactor está en el intervalo de 2 a 30 minutos, por ejemplo, aproximadamente 8 minutos por reactor de depósito agitado, antes de la terminación después del reactor por un fluido diseñado especialmente con este fin.

El efluente del reactor de polimerización (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero fundido) sale del reactor y entra en una zona en la que se pone en contacto con un agente desactivador y opcionalmente secuestrante de ácidos (típicamente estearato de calcio y el agua de hidratación acompañante) para parar la reacción y secuestrar el cloruro de hidrógeno. Además, en este punto pueden añadirse diversos aditivos tales como antioxidantes. La corriente pasa después a través de otro conjunto de elementos mezcladores estáticos, tales como los elementos mezcladores estáticos helicoidales de Kenics, para dispersar uniformemente el destructor del catalizador y los aditivos. El efluente (que contiene disolvente, monómero, comonomero, hidrógeno, componentes catalizadores y polímero fundido) pasa a través de un intercambiador de calor para aumentar la temperatura de la corriente, en preparación para la separación del polímero de los otros componentes de reacción de menor punto de ebullición. La corriente pasa después a través de una válvula de control reductora de presión, que es responsable de mantener la presión del reactor en un valor objetivo especificado. La corriente entra después en un sistema separación y desvolatilización en dos etapas, en donde el polímero se retira del disolvente, el hidrógeno y el monómero y comonomero sin reaccionar. Las impurezas se retiran de los componentes de reacción de menor punto de ebullición reciclados antes de que entren de nuevo en el reactor. La masa fundida de polímero separada y desvolatilizada se bombea a través de un intercambiador de calor para reducir la temperatura de la corriente a una temperatura en el intervalo de menos de 200 °C, por ejemplo, menos de 170 °C, o en el intervalo de 50 a 110 °C; de este modo se produce una masa de polímero fundida enfriada. Seguidamente, la masa de polímero enfriada se bombea a través de una matriz diseñada especialmente para la peletización sumergida, se corta en pellas sólidas uniformes, se seca y se transfiere a una tolva. Después de la validación de las propiedades iniciales del polímero, las pellas de polímero sólidas se transfieren a dispositivos de almacenamiento. Las porciones retiradas en la etapa de desvolatilización pueden reciclarse o destruirse. Por ejemplo, la mayor parte del disolvente se recicla de vuelta al reactor después de pasar a través de lechos de purificación. Este disolvente reciclado puede contener todavía comonomero sin reaccionar que se refuerza con comonomero nuevo antes de su reintroducción en el reactor. Este disolvente reciclado puede contener todavía algo de hidrógeno que se refuerza entonces con hidrógeno nuevo.

Las pellas de polímero según la presente invención contienen menos de 1.500 ppm_p (partes por millón en peso), por ejemplo, 1.000 ppm_p o, como alternativa, menos de 500 ppm_p de impurezas volátiles, medidas inmediatamente después de la peletización.

- 5 Las pellas de polímero según la presente invención tienen una viscosidad de menos de 100.000 mPa·s (cP), por ejemplo, en el intervalo de 1.000 a 30.000 mPa·s (cP), cuando se mide según la norma ASTM D1084.

Ejemplos

- 10 Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Los ejemplos de la presente invención demuestran que el proceso de la invención aumenta la viscosidad de un polímero de bajo peso molecular y baja viscosidad que sale del sistema de desvolatilización al enfriarlo a una temperatura de aproximadamente 20 °C por encima de la temperatura de cristalización, medida mediante DSC; de este modo, se facilita la peletización del polímero de bajo peso molecular y baja viscosidad.

Composiciones de polímero de la invención 1-3

- 15 Las composiciones de polímero (polietileno) de la invención 1-3 (IPC 1-3) se prepararon según el proceso siguiente y sobre la base de las condiciones de reacción recogidas en la tabla 1. Un reactor de polimerización en disolución de fase única bien agitado se alimentó de manera continua con disolvente ISOPAR E, octeno-1, etileno e hidrógeno en las proporciones identificadas en la tabla 1. La polimerización de polietileno se llevó a cabo introduciendo los componentes de un catalizador homogéneo, es decir, CAT-A, FAB y MMAO-3A (descritos más detalladamente en la tabla 2), en proporciones adecuadas para llevar a cabo la polimerización y en una cantidad tal para causar la conversión de la fracción ponderal especificada de la alimentación de etileno del reactor. La temperatura y la presión de reacción se controlaron en los niveles indicados a continuación.
- 20

Tabla 1

		IPC-1	IPC-2	IPC-3
Se introduce en el reactor	Disolvente (kg/h (lbs/h))	285,76 (630)	285,76 (630)	278,05 (613)
Se introduce en el reactor	Etileno (kg/h (lbs/h))	49,90 (110)	49,90 (110)	62,14 (137)
Se introduce en el reactor	Octeno (kg/h (lbs/h))	56,25 (124)	36,29 (80)	64,41 (142)
Se introduce en el reactor	Hidrógeno (cm ³ /min estándar (sccm))	3.360	3.650	1.505
En el reactor	Presión kPa (psig)	3.514,23 (495)	3.514,23 (495)	3.790,02 (535)
En el reactor	Temperatura (°C)	120	120	135
Sale del reactor	Conversión de etileno (% en peso)	89,5	91	90,7

Tabla 2

Descripción	Nombre químico
CAT-A	[N-(1,1-dimietil)-1,1-dimetil-1-[(1,2,3,4,5-η)-2,3,4,5-tetrametil-2,4-ciclopentadien-1-il]silanaminato(2-)-N][(1,2,3,4-η)-1,3-pentadieno]titanio
FAB	tris(2,3,4,5,6-pentafluorofenil)borano
MMAO-3A	aluminoxanos, iso-Bu Me, ramificados, cíclicos y lineales; metilaluminoxano modificado

- 25 Cada reacción dio como resultado la producción de una disolución de polímero que contenía un copolímero de bajo peso molecular en la cantidad y las características que se describen en la tabla 3.

Tabla 3

	IPC-1	IPC-2	IPC-3
Tasa de producción de polímero (kg/h (lbs/h))	75,30 (166)	64,86 (143)	88,90 (196)
Densidad del polímero (g/cm ³)	0,872	0,890	0,871
Viscosidad de la masa fundida (mPa·s (cP))	4.850	4.930	17.300
% cristalinidad (DSC)	16,6	28,4	17,3
Tc inicio (°C, DSC)	54,3	74,2	55,1

5 En cada proceso de la invención, el disolvente se separó del polímero en una operación de vaporización instantánea en dos etapas, en que la segunda etapa se llevó a cabo a una temperatura y una presión tales que el 0,1 % en peso o menos de sustancias volátiles residuales permanecieron con el polímero. La temperatura del polímero y los niveles de sustancias volátiles previstos para cada ejemplo se muestran a continuación en la tabla 4.

Tabla 4

	IPC-1	IPC-2	IPC-3
Vacío (hPa (mmHg))	20,00 (15)	20,00 (15)	21,33 (16)
Temperatura del polímero (°C)	200	200	195
Sustancias volátiles (% en peso)	0,06	0,06	0,1
Viscosidad del polímero a la salida del desvolatilizador de la segunda etapa (mPa·s (cP))	3.500	3.900	12.000

10 Cada masa fundida de polímero se procesa con un peletizador sumergido convencional según el proceso siguiente. El sistema peletizador consiste en un peletizador sumergido (K-514), un secador de pellas centrífugo (S-514, D-514), una bomba (P-514) y un conjunto de intercambiadores de calor (E-514A/B). El polímero fundido que sale de la vaporización instantánea de la segunda etapa se bombea a través de una serie de agujeros de la matriz y en el peletizador sumergido. A medida que el polímero sale de los agujeros de la matriz, se corta en pellas mediante las
15 cuchillas rotativas y el agua fría solidifica el copolímero al pasar este a través de la cámara de corte. El agua transporta las pellas al secador de pellas centrífugo. Las pellas secas se descargan desde la parte superior del secador de pellas mientras que el agua retirada se enfría y se devuelve al peletizador. K-514 es un peletizador sumergido Gala, modelo SMUP-6D (Gala Industries, Inc., Eagle Rock, VA). K-514 tiene una placa matriz con diseño de centro desmontable y agujeros en la matriz de 3,175 mm (0,125 ") de diámetro. Para calentar la placa matriz se usa un calentador eléctrico.

20 Con el fin de acondicionar la masa fundida a una viscosidad de dicha masa fundida suficientemente alta para asegurar que todos los agujeros de la matriz se rellenan y que la viscosidad y la caída de presión son suficientes para permitir el funcionamiento del sistema peletizador con los polímeros de bajo peso molecular de los ejemplos, se coloca un intercambiador de calor de enfriamiento de la masa fundida entre la vaporización instantánea de la segunda etapa y K-514. El intercambiador de calor empleado en los ejemplos tiene las características siguientes:

25 a. El sistema enfriador de la masa fundida consiste en dos intercambiadores de calor (E-516 y E-526), una bomba (P-516) y un mezclador en línea (M-516). En el lado de la carcasa de E-516 se usa Syltherm 800, para enfriar el polímero a una temperatura próxima a su temperatura de cristalización (Tc) y a la vez aumentar la viscosidad de la masa fundida para facilitar la peletización.

b. E-516 es un intercambiador de calor de alta eficiencia Kenics modelo 21-29, tipo E (Chemineer, Houston, TX). Tiene una longitud total de 33,02 cm (13 ") y 135 tubos OD de 3,175 cm (1 ¼ ") en su interior.

30 Las variables del proceso, así como la viscosidad del polímero de salida en los tres ejemplos se muestran en la tabla 5 a continuación.

Tabla 5

	IPC-1	IPC-2	IPC-3
Flujo de polímero (kg/h (lbs/h)) a través del sistema enfriador de la masa fundida	75,30 (166)	64,86 (143)	88,90 (196)
Temperatura de salida (°C) (enfriador de la masa fundida)	111	117	96
Caída de presión (kPa (psi))	358,53 (52)	351,63 (51)	1.413,43 (205)
Temperatura del Syltherm (°C)	85	84	82
Flujo del Syltherm (kg/h (lbs/h))	7.711,07 (17.000)	7.711,07 (17.000)	5.715,26 (12.600)
Viscosidad del polímero de salida (mPa·s (cP))	18.300	18.000	100.000

Composiciones de polímero comparativas 1-4

5 Las composiciones de polímero (polipropileno) comparativas 1-4 (CPC 1-4) se prepararon según el proceso siguiente y sobre la base de las condiciones de reacción recogidas en la tabla 6.

10 Las muestras se prepararon usando un reactor de polimerización (de bucle) isotérmico de fase única (líquida) bien agitado. Se disolvieron en el disolvente (es decir, Isopar E) propileno, etileno e hidrógeno y se alimentaron de manera continua al reactor en las proporciones identificadas en la tabla 6. El sistema catalizador, que comprendía un catalizador molecular para cada proceso de la invención, se describe más detalladamente en la tabla 7. En las cuatro preparaciones, el activador del catalizador primario fue RIBS-2 y el activador del catalizador secundario y secuestrante de impurezas polares fue MMAO-3A, como se describe más detalladamente en la tabla 7. El complejo catalizador se alimentó con una tasa de flujo tal para mantener la conversión de propileno en el valor especificado en la tabla 6. Los activadores del catalizador primario y secundario se alimentaron en proporciones optimizadas para activar adecuadamente el complejo catalizador y llevar a cabo la polimerización. La temperatura y la presión de la reacción se controlaron en los niveles definidos en la tabla 6.

15

Tabla 6

Parámetro	Unidades	CPC-1	CPC-2	CPC-3	CPC-4
Alimentación de disolvente	kg/h (lbs/h)	262,18 (578)	269,43 (594)	266,71 (588)	260,36 (574)
Alimentación de etileno nuevo	kg/h (lbs/h)	6,89 (15,2)	15,15 (33,4)	17,83 (39,3)	7,21 (15,9)
Alimentación de propileno nuevo	kg/h (lbs/h)	109,32 (241)	98,88 (218)	100,24 (221)	111,58 (246)
Alimentación de hidrógeno nuevo	cm ³ /min estándar (sccm)	4.849	5.748	6.552	7.049
Presión del reactor	kPa (psig)	3.858,97 (545)	3.852,07 (544)	3.858,97 (545)	3.858,97 (545)
Temperatura del reactor	° C	150	150	110	110
Conversión de propileno	% en peso	90,6	91,0	91,8	81,0
Tipo de catalizador	----	CAT-B	CAT-B	Cat-C	Cat-C

Tabla 7

Descripción	Nombre químico
CAT-B	[[2',2''-[1,2-ciclohexanodibis(metilenoxi-κO)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metil[1,1'-bifenil]-2-olato-κO]](2-)]dimetilhafnio
CAT-C	[N-[2,6-bis(1-metiletil)fenil]-α-[2-(1-metiletil)fenil]-6-(1-naftelenil-κC2)-2-piridinmetanaminato(2-)-κN1,κN2]dimetilhafnio
RIBS-2	bis(alquilo de sebo hidrogenado)metilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato(1-) de amina
MMAO-3A	aluminóxanos, iso-Bu Me, ramificados, cíclicos y lineales; metilaluminóxano modificado

En cada preparación, el nivel de hidrógeno se controló en el valor especificado en la tabla 6 para asegurar que la “viscosidad de la masa fundida de polímero” de la resina fuera igual a la especificada en la tabla 8. En cada preparación, el nivel de etileno se controló en el valor especificado en la tabla 6 para asegurar que la “densidad de las pellas” se controlara en el valor especificado en la tabla 8.

5

Tabla 8

Parámetro	Unidades	CPC-1	CPC-2	CPC-3	CPC-4
Tasa de producción	kg/h (lbs/h)	114,31 (252)	114,31 (252)	116,57 (257)	112,95 (249)
Densidad de las pellas	g/cm ³	0,8853	0,8648	0,8645	0,8853
Viscosidad de la masa fundida de polímero	mPa·s (cP)	3.595	8.188	7.980	3.734
Cristalinidad	%	29,5	10,5	11,7	32,4
Inicio de la cristalización (T _c)	° C	67,3	29,9	58,1	72,6

El disolvente, así como el propileno, el etileno y el hidrógeno sin reaccionar se separaron del polímero en una desvolatilización en dos etapas. El proceso de peletización no incluyó el intercambiador de calor de enfriamiento de la masa fundida; por consiguiente la “temperatura del polímero acumulado en el desvolatilizador de la 2.^a etapa” se minimizó en un esfuerzo para peletizar cada polímero sin el intercambiador de calor de enfriamiento de la masa fundida. La temperatura del polímero no pudo controlarse en un nivel lo suficientemente bajo y, como resultado, las muestras no pudieron peletizarse. En lugar de ello, las muestras de polímero fundido se bombearon desde el desvolatilizador de la segunda etapa a cajas revestidas de silicona y se recogieron como balas. Cada muestra de polímero solidificado pesó aproximadamente 13,61 kg (30 lbs).

10

15

Tabla 9

Parámetro	Unidades	CPC-1	CPC-2	CPC-3	CPC-4
Presión del desvolatilizador de la 2. ^a etapa	hPa (mmHg) absolutos	6,53 (4,9)	6,67 (5,0)	7,87 (5,9)	7,87 (5,9)
Temperatura del polímero acumulado en el desvolatilizador de la 2. ^a etapa	°C	156	152	148	154
Viscosidad de la masa fundida a la salida del desvolatilizador de la 2. ^a etapa	mPa·s (cP)	7.000	18.000	18.000	7.000

Métodos de prueba

Los métodos de prueba incluyen los siguientes:

20

La densidad (g/cm³) se midió según el método B de la norma ASTM-D 792-03, en isopropanol. Las muestras se midieron en el plazo de una hora desde el moldeado, después de su acondicionamiento en el baño de isopropanol a 23 °C durante 8 min para alcanzar el equilibrio térmico antes de la medición. Las muestras se moldearon por compresión según el anejo A de la norma ASTM D-4703-00, con un periodo de calentamiento inicial de 5 min a aproximadamente 190 °C y una velocidad de enfriamiento de 15 °C/min, por el procedimiento C. La muestra se enfrió a 45 °C en la prensa con enfriamiento continuo hasta quedar “fría al tacto”.

25

El peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) se determinaron según los métodos conocidos en la técnica usando GPC convencional, como se describe en esta memoria más adelante.

30

Las distribuciones de pesos moleculares de los polímeros de etileno se determinaron por cromatografía de exclusión molecular (GPC). El sistema cromatográfico consistió en un cromatógrafo de exclusión molecular Waters (Millford, MA) de alta temperatura (150 °C), equipado con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos, modelo 2040, de Precision Detectors (Amherst, MA). Para los cálculos, se usó el ángulo de 15 ° del detector de dispersión de luz. La recogida de datos se realizó con un software Viscotek TriSEC, versión 3 y un administrador de datos de 4 canales Viscotek DM400. El sistema estaba equipado con un dispositivo desgasificador de disolventes en línea de Polymer Laboratories. El compartimento del carrusel se operó a 140 °C y el compartimento de la columna se operó a 150 °C. Las columnas usadas fueron cuatro columnas Shodex HT 806M de 300 mm y 13 µm y una columna Shodex HT803M

de 150 mm y 12 μm . El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de 0,1 g de polímero en 50 ml de disolvente. El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían 200 $\mu\text{g/g}$ de hidroxitolueno butilado (BHT). Ambas fuentes de disolvente se burbujearon con nitrógeno. Las muestras de polietileno se agitaron suavemente a 160 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas. El volumen de inyección usado fue de 200 μl y la tasa de flujo de 0,67 ml/min. La calibración del conjunto de columnas de GPC se llevó a cabo con 21 estándares de poliestireno con una estrecha distribución de pesos moleculares, en el intervalo de 580 a 8.400.000 g/mol, que se dispusieron en 6 mezclas o "cócteles" con al menos una década de separación entre pesos moleculares individuales. Los estándares se adquirieron de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los estándares de poliestireno se prepararon a una concentración de 0,025 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares iguales o mayores que 1.000.000 g/mol y de 0,05 g en 50 ml de disolvente para pesos moleculares menores que 1.000.000 g/mol. Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80 $^{\circ}\text{C}$ con agitación suave durante 30 min. Las mezclas de estándares estrechos se cargaron primero y en orden decreciente a partir del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de los picos de los estándares de poliestireno se convirtieron en pesos moleculares de polietileno usando la ecuación siguiente (como se describe en Williams y Ward. J. Polym. Sci. Polym. Let. 6. 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B,$$

en donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,41 y B es igual a 1,0. La estrategia sistemática para la determinación de las compensaciones entre detectores múltiples se llevó a cabo de manera consistente con lo publicado por Balke, Mourey et al. (Mourey y Balke), Chromatography Polym. capítulo 12 (1992) y Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, Chromatography Polym, capítulo 13 (1992), optimizando los resultados del registro con detector doble de poliestireno amplio Dow 1683 con respecto a los resultados de calibración de la columna de estándares estrechos de la curva de calibración de estándares estrechos, mediante un software propio. Los datos de peso molecular para la determinación de la compensación se obtuvieron de manera consistente con lo publicado por Zimm (Zimm, B. H., J. Chem. Phys., 16, 1099 (1948)) y Kratochvil (Kratochvil, P., Classical Light Scattering from Polymer Solutions, Elsevier, Oxford, NY (1987)). La concentración inyectada total usada para la determinación del peso molecular se obtuvo a partir del área del índice de refracción de la muestra y la calibración del detector del índice de refracción de un homopolímero de polietileno lineal de 115.000 g/mol de peso molecular, que se midió en referencia al estándar de homopolímero de polietileno NIST 1475. Las concentraciones cromatográficas se supusieron lo suficientemente bajas para no tener en cuenta los efectos del 2.^o coeficiente virial (efectos de la concentración en el peso molecular). Los cálculos del peso molecular se llevaron a cabo usando un software propio. El cálculo del peso molecular promedio en número, el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio z se hizo según las ecuaciones siguientes, asumiendo que la señal del refractómetro es directamente proporcional a la fracción de peso. La señal del refractómetro, deducida la base de referencia, puede sustituirse directamente por la fracción de peso en la ecuación siguiente. Se señala que el peso molecular puede proceder de la curva de calibración convencional o ser el peso molecular absoluto resultante de la relación entre la luz dispersada y el refractómetro. En una estimación mejorada del peso molecular promedio z, la señal de la dispersión de luz, deducida la base de referencia, puede sustituirse por el producto del peso molecular promedio en peso y la fracción de peso en la ecuación (2) a continuación:

$$\begin{aligned} \text{a) } \frac{1}{Mn} &= \frac{\sum w_i}{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right)} & \text{b) } \frac{1}{Mw} &= \frac{\sum (w_i * M_i)}{\sum w_i} \\ \text{c) } \frac{1}{Mz} &= \frac{\sum (w_i * M_i^2)}{\sum (w_i * M_i)} \end{aligned} \quad (2)$$

La viscosidad se midió según la norma ASTM D1084.

El porcentaje de sustancias volátiles se midió según la norma ASTM D3030.

La presente invención puede realizarse de otras formas sin salirse del espíritu y los atributos esenciales de la misma y, por consiguiente, deberá hacerse referencia a las reivindicaciones siguientes, más que a la memoria descriptiva anterior, para indicar el alcance de la invención.

45

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una composición de polímero peletizada que comprende:

polimerizar una o más α -olefinas en uno o más reactores de fase de disolución para así producir una composición de polímero fundida que comprende uno o más disolventes;

5 retirar al menos una porción de dichos uno o más disolventes en un sistema de desvolatilización para así formar una composición de polímero con bajo contenido de disolventes, de menos de 1.000 partes de disolvente por millón de polímero en peso;

10 eliminar calor de dicha composición de polímero con bajo contenido de disolventes en un intercambiador de calor hasta una temperatura en el intervalo desde igual o mayor que el punto de cristalización de la composición de polímero con bajo contenido de disolventes hasta menor o igual que una temperatura en el intervalo desde el punto de cristalización de la composición de polímero con bajo contenido de disolventes más 20 °C, que es inferior a 200 °C, para así formar una masa fundida de polímero viscoso; y

peletizar dicha masa fundida de polímero viscoso por medio de un peletizador sumergido, para así formar dicha composición de polímero peletizada.

15 2. El proceso para producir una composición de polímero peletizada de la reivindicación 1, en donde dicha α -olefina es etileno, propileno o combinaciones de los mismos.

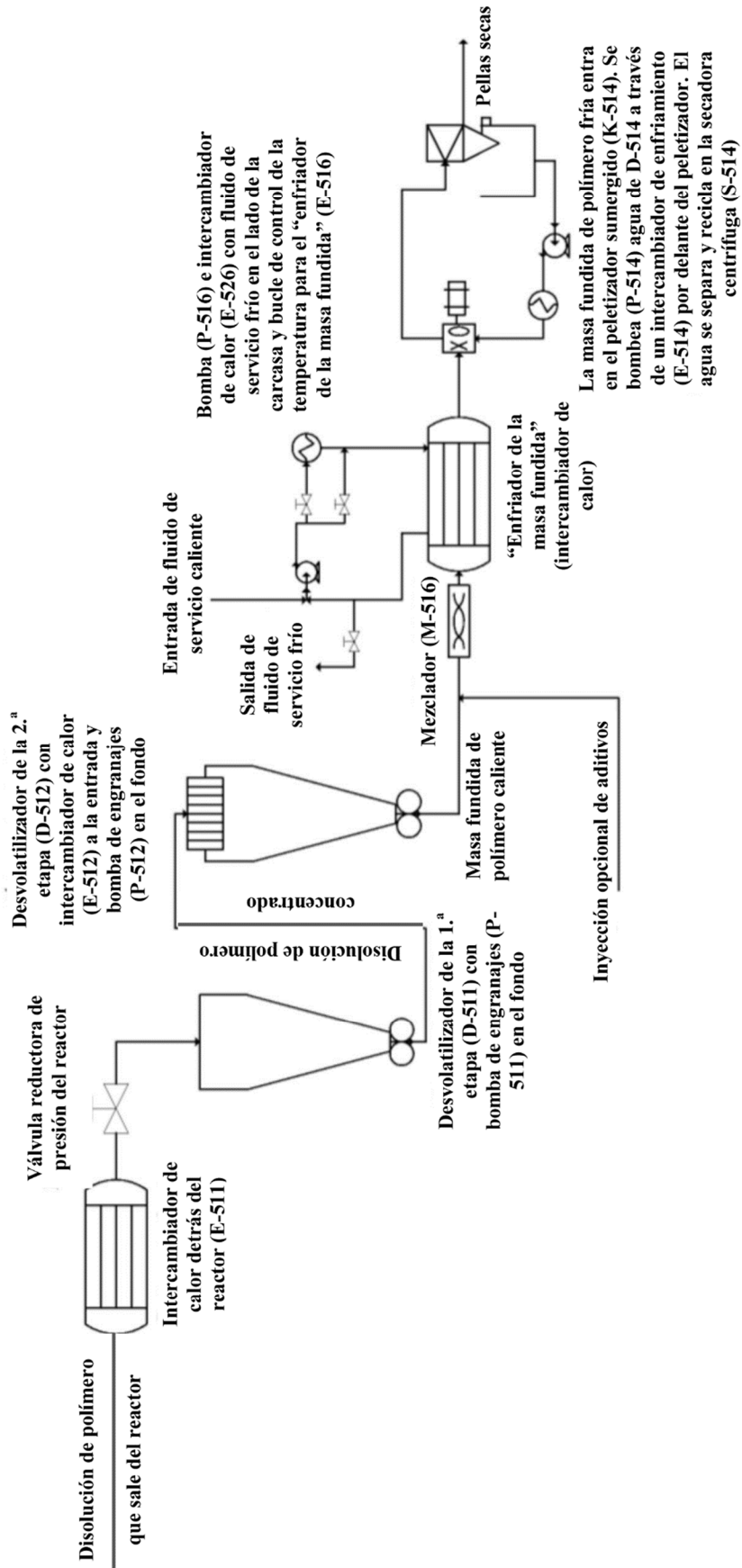


FIGURA 1