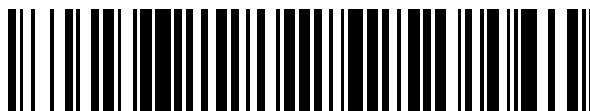


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 274**

51 Int. Cl.:

C08F 6/00 (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)
B01J 19/20 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2010 PCT/US2010/055287**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12060828**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2010 E 10776894 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 2635609**

54 Título: **Tratamiento posterior de resinas de poliolefina granuladas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2020

73 Titular/es:

**INEOS USA LLC (100.0%)
 2600 South Shore Blvd., Marina View Building
 League City, TX 77573, US**

72 Inventor/es:

**RAHIM, WASEEM;
 SANDER, ROBERT y
 YANOSIK, JOHN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 750 274 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

Tratamiento posterior de resinas de poliolefina granuladas

5 Esta divulgación se refiere a un método para fabricar resinas de poliolefina granuladas. Más particularmente, la divulgación se refiere a un proceso que permite el ajuste de ciertas propiedades deseadas de la resina, como la modificación de la densidad aparente de los gránulos de resina, o el ajuste de las propiedades de los artículos hechos a partir de la resina, como propiedades de sabor y olor mejoradas, cuando se usa como tapa de botella, por ejemplo, o adaptación de la resina volátil o nivel de cera, cuando se usa para hacer tubos, por ejemplo. Esta divulgación también se refiere a la fabricación de resinas granuladas, tales como resinas poliméricas de olefina monomodales o multimodales.

15 Existen varios beneficios asociados con los gránulos hechos de acuerdo con la descripción divulgada, tales como la capacidad de enviar el producto de gránulos a un coste menor. Algunos métodos de envío a granel, como el ferrocarril, tienen un precio basado en el coste por contenedor de envío, como un vagón de ferrocarril. En estos casos, la capacidad de aumentar la densidad aparente de los gránulos le permite al productor enviar una mayor masa de gránulos en el mismo tamaño de contenedor o vagón de ferrocarril, reduciendo el coste de envío en masa.

20 Otro beneficio es con respecto a una aplicación de resina de tubería, tal como el tratamiento de una resina granulada de polietileno de alta densidad para uso en la fabricación de tuberías. El proceso de fabricación de tuberías es sensible a la densidad aparente de los gránulos utilizados para fabricar las tuberías. Las extrusoras utilizadas para fabricar tuberías utilizan una característica de diseño llamada extrusoras de alimentación ranuradas. Estas extrusoras tienen ranuras cortadas que mejoran su comportamiento y aumentan su tasa de rendimiento. Estos tipos de extrusoras son especialmente frecuentes en el mercado de tuberías de gran diámetro. Si los gránulos que se cargan a este tipo de extrusoras no tienen el equilibrio adecuado de forma, tamaño y densidad aparente, el resultado es una tasa de rendimiento más baja y una tubería de menor calidad. Esto se debe a que es necesaria una densidad aparente de gránulos deseada para mantener una alimentación estable del flujo de gránulos en la extrusora y las velocidades de producción deseadas, lo que permite una velocidad de extrusión constante y aceptable.

30 Una velocidad de extrusión constante y deseada es importante para la fabricación económica de tubos/perfiles de alta calidad. La variabilidad excesiva de la extrusión puede aumentar el coste de fabricación para el productor de tubos debido al producto no conforme (fuera de la tolerancia dimensional requerida) y al aumento del consumo de material (para mantener el espesor mínimo de la pared). Una densidad aparente más baja puede tener un impacto en la reducción de las tasas de producción hasta en un 20 por ciento. Por lo tanto, para el fabricante de gránulos de polietileno para el productor de tubos, al menos un aspecto que es importante es que los gránulos tengan la densidad aparente deseada. El documento EP1591457 divulga un tratamiento de poliolefina para separar material volátil. El documento WO02088194 divulga un tratamiento de polímeros para separar material volátil. El documento GB1272778 divulga la eliminación de constituyentes volátiles de polímeros olefínicos en partículas. El documento US4372758 divulga un proceso de desgasificación para eliminar monómeros no polimerizados de polímeros olefínicos. El documento WO2004039848 divulga el tratamiento con polímeros.

45 En un aspecto, esta divulgación proporciona un método para hacer gránulos de la densidad aparente deseada para hacer que las extrusoras de proceso de tubería y otros equipos de procesamiento funcionen como están diseñados. Los métodos actuales para ajustar la densidad aparente de los gránulos incluyen el ajuste de las condiciones de granulación en una extrusora. Típicamente esto implica cambiar la longitud de los gránulos. La geometría del gránulo es importante para algunas resinas para mejorar la densidad aparente. En segundo lugar, la temperatura del agua de los gránulos para los granuladores submarinos puede ser una influencia importante en la densidad aparente. En tercer lugar, el diseño de la placa de matriz se puede ajustar para afectar la forma del gránulo y, por lo tanto, la densidad aparente. Sin embargo, ninguno de estos métodos alternativos puede alcanzar el nivel de densidad aparente que alcanza el proceso divulgado.

55 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de un método que sea capaz de modificar la densidad aparente de una resina granulada, tal como resina de polímero de olefina monomodal o multimodal (como bimodal), y que no afecte negativamente al tamaño o geometría del gránulo. En un aspecto, los inventores han descubierto un método para fabricar gránulos que comprende resina polimérica de olefina monomodal o multimodal que logra un aumento en la densidad aparente sin cambiar la apariencia de los gránulos. En otro aspecto, se divulga un método para fabricar gránulos que comprenden resina de polímero de olefina monomodal o multimodal con aumento de la densidad aparente que tiene color, olor y/o sabor mejorados. También se divulgan sistemas que comprenden lo anterior.

60 Otro beneficio es con respecto a la capacidad de modificar el perfil o la cantidad de materiales orgánicos en la resina, como el nivel de ceras, oligómeros o volátiles en la resina en función de las características deseables del artículo que está hecho de la resina. Como se describe en la técnica anterior, las resinas a menudo contienen pequeños niveles de compuestos tales como volátiles, oligómeros y ceras. En algunas aplicaciones, tener un cierto nivel de estos compuestos puede ser beneficioso, como en la fabricación de productos de película. En otras aplicaciones, es beneficioso eliminar compuestos en la resina, como ceras, oligómeros, volátiles, monómero sin reaccionar, subproductos de oxidación producidos, a un nivel por debajo de la cantidad de referencia. Un ejemplo sería un artículo

que necesita un perfil de bajo sabor u olor, como un artículo que entra en contacto con alimentos o bebidas, como el agua. Ejemplos no limitativos de tales artículos incluyen una botella, una película, una tubería, una tapa o un cierre. Basado en las necesidades del artículo final, esta invención permite al fabricante de la resina la capacidad de adaptar selectivamente el nivel final de estos compuestos en la resina ajustando las condiciones de operación dentro de este proceso.

Resumen

Por lo tanto, en este documento se proporcionan métodos para fabricar una resina de poliolefina granulada que comprende:

introducir gránulos que comprenden poliolefinas en un recipiente de retención, en el que los gránulos introducidos en el recipiente de retención se precalientan antes de entrar en dicho recipiente de retención;

calentar los gránulos en dicho recipiente de retención a una temperatura de retención durante 4 a 18 horas en o por debajo del punto de reblandecimiento de las poliolefinas;

mantener los gránulos a dicha temperatura de retención;

purgar el recipiente de retención de materiales volátiles; y

tratar los materiales volátiles purgados exponiéndolos a al menos un proceso de destrucción térmica, en el que dichos gránulos se calientan a dicha temperatura durante un tiempo suficiente para modificar la densidad aparente de dichos gránulos;

en el que los gránulos comprenden al menos un polímero olefínico multimodal;

y en el que el método comprende además enfriar los gránulos por debajo de la temperatura de retención.

En una realización, modificar el nivel de materiales orgánicos distintos de la poliolefina significa disminuir la cantidad de otros materiales orgánicos presentes, tales como materiales orgánicos elegidos entre ceras, oligómeros y materiales volátiles, u otros materiales orgánicos que de otro modo son inherentemente presente en la poliolefina o aquellos que son difíciles de cuantificar y/o dilucidar utilizando medios industriales estándar.

Sin embargo, en otras realizaciones, como cuando la resina se usa posteriormente como una película, los materiales orgánicos pueden mantenerse o modificarse, como disminuirse a un nivel suficiente para permitir que la resina sea procesada por al menos una proceso de formación de película.

Se aprecia que cuando la resina se va a usar en un artículo que entrará en contacto con alimentos o agua, los materiales orgánicos se ajustan a un nivel suficiente para disminuir o eliminar el sabor y/o el olor de la resina. En esta realización, el método comprende además al menos una etapa de procesamiento para formar la resina en un artículo que entrará en contacto con alimentos o agua, tal como una tapa, cierre, botella, película, tubería o recipiente.

También se divulgan métodos para fabricar una resina de poliolefina granulada adaptada a las necesidades de aplicaciones específicas, tales como tapas y cierres, películas, botellas, tuberías y recipientes. Dichos métodos pueden comprender:

introducir gránulos de poliolefina en un recipiente de retención, en el que dichos gránulos tienen una densidad aparente inicial (d_i) cuando se mide a T_{ref} , en donde los gránulos comprenden al menos un polímero olefínico multimodal y en donde los gránulos introducidos en el recipiente de retención se precalienta antes de entrar en dicho recipiente de retención;

calentar los gránulos en dicho recipiente de retención a una temperatura de retención durante 4 a 18 horas en o por debajo del punto de reblandecimiento de la poliolefina;

mantener los gránulos a dicha temperatura de retención durante un tiempo suficiente para eliminar al menos un monómero u oligómero de dichos gránulos a un nivel suficiente para mejorar el olor o sabor, o una combinación de los mismos, de dicha resina de poliolefina granulada en la que dicho al menos un monómero o el oligómero retirado de dichos gránulos forma material volátil en dicho recipiente de retención, en el que dichos gránulos tienen una densidad aparente final (d_f), en el que $d_f < d_i$;

cuando se mide a T_{ref} ;

purgar el recipiente de retención de dichos materiales volátiles;

y tratar los materiales volátiles purgados exponiéndolos a al menos un proceso de destrucción térmica seleccionado de un oxidante térmico o antorcha;

preferiblemente en donde el proceso de destrucción térmica es un oxidante térmico.

Los procesos descritos en el presente documento pueden usarse para eliminar hidrocarburos de bajo peso molecular de un polímero de poliolefina para cualquiera de varios usos finales. Por ejemplo, este proceso se usa para tratar resinas de tubería de polietileno bimodal para eliminar hidrocarburos ahumados que causan dificultades en la fabricación de tuberías. También se utiliza para mejorar las propiedades organolépticas de las poliolefinas utilizadas en aplicaciones de agua potable o contacto con alimentos.

En otro aspecto, la invención proporciona un sistema para fabricar resina granulada. En otro aspecto, la resina granulada descrita en el presente documento, tiene propiedades mejoradas tales como mayor densidad aparente, reducción de volátiles, incluidos oligómeros o monómeros, lo que conduce a una mejora correspondiente en el olor y/o sabor, cuando se usa en aplicaciones que entran en contacto con agua potable, como recipientes para beber o tapas, tuberías de agua y similares. Otras propiedades que serían ventajosas o adecuadas comercialmente también serán evidentes a partir de la siguiente divulgación.

En muchos casos, las consideraciones ambientales locales hacen necesario procesar y tratar el gas purgado (desde la etapa de purga) debido a la presencia de oligómeros o pequeñas cantidades de hidrocarburos residuales. Por lo tanto, se ha descubierto que estos materiales volátiles no deseados pueden procesarse adecuadamente cuando el sistema comprende además un dispositivo de destrucción térmica, tal como una antorcha o un oxidante térmico.

Las características anteriores y otras de la presente divulgación serán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de realizaciones ejemplares, tomadas en conjunto con los dibujos adjuntos. Se observará que, por conveniencia, todas las ilustraciones de dispositivos muestran la dimensión de altura exagerada en relación con el ancho.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un esquema de un sistema representativo según la presente divulgación.

La figura 2 es un gráfico de la densidad aparente final frente a la temperatura de la gránulo para la muestra hecha de acuerdo con la presente divulgación.

La figura 3 es un esquema de un mezclador continuo Farrel utilizado en la presente divulgación.

Descripción detallada

Como se indicó anteriormente, se divulgan métodos para fabricar una resina de poliolefina granulada, adaptada a las necesidades de aplicaciones específicas, tales como tapas y cierres, películas, botellas, tuberías y recipientes, que comprende: introducir gránulos que comprenden poliolefinas en un recipiente de retención;

calentar los gránulos en el recipiente de retención a una temperatura de retención igual o inferior al punto de reblandecimiento de las poliolefinas;

mantener los gránulos a la temperatura de retención;

purgar el recipiente de retención de materiales volátiles y

tratar los materiales volátiles purgados exponiéndolos a al menos un proceso de destrucción térmica,

en el que los gránulos se calientan a la temperatura durante un tiempo suficiente para modificar:

la densidad aparente de los gránulos, tal como aumentar la densidad aparente; y opcionalmente el nivel de materiales orgánicos distintos de las poliolefinas originalmente presentes en la resina.

En una realización, el proceso comprende introducir gránulos de poliolefina en un recipiente de retención, en el que los gránulos tienen una densidad aparente inicial (d_i) cuando se mide a T_{ref} ;

calentar los gránulos en el recipiente de retención a una temperatura de retención, especificada por las necesidades de la aplicación final, en o por debajo del punto de reblandecimiento de la poliolefina;

mantener los gránulos a la temperatura de retención durante un tiempo de mantenimiento, especificado por las necesidades de la aplicación, suficiente para eliminar al menos un monómero u oligómero de los gránulos, en el que

al menos un monómero u oligómero eliminado de los gránulos forman materiales volátiles en el recipiente de retención, en el que los gránulos tienen una densidad aparente final (d_f), tal que $d_f \geq d_i$, cuando se mide a T_{ref} ;

5 purgar el recipiente de retención de los materiales volátiles; y

10 tratar los materiales volátiles purgados exponiéndolos a al menos un proceso de destrucción térmica.

Los gránulos se introducen en el recipiente de retención y se precalientan antes de entrar en el recipiente de retención, como a una temperatura que oscila entre 60-166°C (140-330°F) o 60-129°C (140-265°F), o incluso a una temperatura que oscila entre 60-71°C (140-160°F). En una realización, los gránulos se extruyen d antes de ser introducidos en el precalentador y el recipiente de retención.

Los gránulos comprenden al menos un polímero olefínico multimodal, tal como etileno, propileno, metilpenteno, hexeno-1 y buteno-1. En otra realización, el polímero olefínico es bimodal.

15 Al entrar en el recipiente de retención, los gránulos se calientan en el recipiente de retención a una temperatura que oscila entre 60-166°C (140-330°F), 60-129°C (140-265°F), o 60-71°C (140-160°F), durante un tiempo que sería suficiente para eliminar al menos un monómero u oligómero de los gránulos. Este tiempo varía de 4-18 horas, como de 5-15 horas, o incluso de 8-12 horas.

20 Debe apreciarse que los gránulos pueden permanecer en el recipiente de retención descrito anteriormente solo hasta que alcanzan la temperatura deseada que sería suficiente para eliminar al menos un monómero u oligómero de los gránulos. Como se usa en el presente documento, un oligómero se define como una molécula que contiene entre una y nueve unidades de monómero, generalmente formadas como un subproducto durante una reacción para hacer poliolefinas a partir de monómeros. En algunas realizaciones, los oligómeros que contienen C_6-C_{10} se puede eliminar de los gránulos, mientras que, en otras realizaciones, se contempla el ensayo y la eliminación de los oligómeros que contienen C_2-C_8 . En general, un método de acuerdo con una realización de la presente descripción se centra en oligómeros de hasta C_{18} , que se correlacionan con nueve monómeros de etileno en el caso de PE, por ejemplo.

25 En este punto, los gránulos se pueden transferir a un recipiente desgasificador separado. Sin embargo, en una realización alternativa, el calentamiento y la desgasificación de los gránulos pueden llevarse a cabo en el mismo recipiente. Ambas realizaciones están abarcadas por esta divulgación.

30 Después de mantener los gránulos en el recipiente de retención durante el tiempo descrito anteriormente, los gránulos se enfrían opcionalmente a una temperatura por debajo de la temperatura de retención, tal como a temperatura ambiente. En una realización, el enfriamiento opcional se realiza usando una purga de gas o un intercambiador de agua fría.

35 Después de enfriar, también se puede realizar un aumento en la densidad aparente de los gránulos. Por ejemplo, en una realización, los gránulos introducidos en el recipiente de retención tienen una densidad aparente inicial (d_i) de menos de 593 kg/m³ (37 lb/pie³), tal como aproximadamente 561-577 kg/m³ (35-36 lb/pie³), pero exhiben una densidad aparente final (d_f) de 593 kg/m³ (37 lb/pie³) o más, como aproximadamente 601 kg/m³ (37.5 lb/pie³) después Enfriamiento a temperatura ambiente. En una realización, los gránulos enfriados tienen un diámetro nominal promedio que varía de 1.27 a 8.89 mm (0.05 a 0.35 pulgadas).

40 En una realización, el tratamiento de los materiales volátiles purgados se lleva a cabo exponiendo los materiales volátiles a al menos un proceso de destrucción térmica, tal como haciendo pasar los materiales volátiles a través de una llama u oxidante térmico.

45 Como se describió anteriormente, la etapa de enfriamiento puede evitarse si los gránulos se someten a un procesamiento adicional, tal como hacer un artículo, antes del enfriamiento. Por ejemplo, si los gránulos tratados térmicamente se procesan en un artículo, como extrusión, termoformado, moldeo por soplado o inyección o rotomoldeo, los gránulos no necesitan enfriarse a temperatura ambiente antes de ingresar al aparato de procesamiento adicional, ya sea un dispositivo extrusor, formador o moldeador.

50 Los ejemplos no limitativos de artículos que pueden fabricarse según los métodos descritos en el presente documento incluyen tuberías, recipientes, películas y tapas, tales como botellas y otros dispositivos de cierre. El recipiente puede ser, o comprender, por ejemplo, una botella.

55 En una realización, la purga del recipiente de retención se lleva a cabo con aire, gas combustible o un gas no hidrocarbonado, tal como, por ejemplo, nitrógeno.

También se divulga un sistema para fabricar una resina granulada que tiene propiedades mejoradas, tales como una densidad aparente aumentada. En una realización, el sistema comprende:

60 (a) un aparato para introducir gránulos de resina en un recipiente;

(b) un recipiente para calentar los gránulos a la temperatura de reblandecimiento de la resina, el recipiente contiene al menos un puerto para eliminar los materiales volátiles generados a partir de los gránulos durante el calentamiento; y

5 (c) un recipiente de retención para mantener los gránulos a la temperatura durante un período de tiempo especificado, en el que el recipiente de retención contiene al menos un puerto para eliminar materiales volátiles generados a partir de los gránulos durante el calentamiento; y

10 (d) un recipiente de enfriamiento para enfriar dichos gránulos por debajo de dicha temperatura de retención, en el que dicho sistema comprende además un oxidante térmico conectado a al menos un puerto de dicho recipiente de retención.

15 Con referencia a la figura 1, un sistema hecho de acuerdo con la presente divulgación puede incluir: un transportador de entrada de gránulos (1) para suministrar gránulos a un separador (2) ciclónico de gránulos. Desde el separador, los gránulos son alimentados por un alimentador (3) rotativo ciclónico en un calentador (5) de gránulos, y monitoreados por un detector de hidrocarburos del calentador (4) de gránulos. A continuación, al salir del calentador, los gránulos se pueden mover a través de un alimentador (6) giratorio a un desgasificador de gránulos y un recipiente (8) de retención, y nuevamente ser monitoreados por un detector (7) de hidrocarburos. Cuando el sistema incluye un recipiente (10) de enfriamiento, se puede usar otro alimentador (9) giratorio para transportar los gránulos al refrigerador (10) de gránulos. Finalmente, los gránulos enfriados pueden salir del enfriador (10) a través de otro alimentador (11) giratorio, a un transportador (12) de gránulos enfriado, que transporta los gránulos de mayor densidad tratada a etapas de procesamiento adicionales, si es necesario, como moldeo, extrusión o formar los gránulos en un artículo deseado.

20 25 En varias realizaciones, el sistema puede incluir el uso de cualquier cantidad de sopladores o ventiladores, tales como un desgasificador y un soplador o ventilador (13) de gas de purga de recipientes de retención, un soplador (14) transportador de gránulos enfriado, un soplador (15) o ventilador de refuerzo de gas de escape oxidante térmico, y un soplador (17) de alimentación de aire de combustión de oxidante térmico. Con respecto al oxidante (16) térmico que se muestra en la figura 1, está claro que los materiales volátiles generados en el calentador (5) o en el recipiente (8) desgasificador pueden conectarse directa o indirectamente al oxidante (16) térmico, a través de un filtro (18) de gas de escape.

30 35 Un sistema de acuerdo con una realización de la presente divulgación también puede incluir varios gases de purga y entradas para el mismo. Por ejemplo, la Fig. 1 ejemplifica un gas (19) de purga del calentador de gránulos, así como un desgasificador y una tubería (20) de gas de purga del recipiente de retención.

Finalmente, la Fig. 1 ejemplifica el escape (22) del oxidante térmico y el combustible (23) del oxidante térmico.

40 Como se muestra, en una realización, el sistema descrito en el presente documento puede tener al menos un alimentador ubicado entre (a) y (b), o entre (b) y (c), tal como un alimentador rotativo ciclónico.

45 En otra realización, el sistema descrito en el presente documento comprende además una extrusora ubicada antes del aparato en (a). En esta realización, el aparato para introducir los gránulos en el recipiente comprende una cinta transportadora situada entre la extrusora y el recipiente.

50 En otra realización más, el sistema descrito en el presente documento puede comprender además un recipiente desgasificador de gránulos situado después del recipiente calentador/recipiente de retención. Por ejemplo, si el sistema comprende un recipiente de enfriamiento, el desgasificador estaría ubicado entre el recipiente de retención y el recipiente de enfriamiento.

55 En una realización, los monómeros, oligómeros, ceras o productos de oxidación producidos anteriores y los materiales volátiles anteriores se eliminan a un nivel suficiente para mejorar el olor o sabor, o combinaciones de los mismos, de la resina de poliolefina granulada.

También es posible producir gránulos de alta densidad aparente haciendo que los gránulos sean muy pequeños. En una realización, los gránulos hechos de acuerdo con la presente divulgación eran gránulos de 1/8" de diámetro nominal; sin embargo, es posible hacer gránulos que tienen un diámetro de aproximadamente el 10% de este diámetro.

60 65 En una realización, la presente divulgación está dirigida a un método para fabricar resinas de poliolefina bimodales que tienen propiedades de densidad aparente mejoradas. Esta realización es coherente con las descritas anteriormente en el presente documento, ya que el método comprende: una etapa de calentamiento, una etapa de tiempo de residencia/retención, una etapa de purga de seguridad y una etapa de enfriamiento opcional, en la que los gases residuales generados por este proceso pueden tratarse adicionalmente mediante un proceso de destrucción térmica.

Sin estar ligado a ninguna teoría, se considera que la densidad aparente de los gránulos se mejora mediante el tratamiento térmico de los gránulos para ajustar las propiedades de la superficie, un proceso que hibrida el polímero manteniéndolo a una temperatura elevada durante una duración prescrita de hora. Los gránulos tienen una densidad de resina individual, también denominada densidad aparente inicial, que se determina previamente mediante el proceso de fabricación de la reacción antes de que los gránulos lleguen al mejorador de la densidad aparente del gránulo. Este proceso de mejora de la densidad aparente se relaciona con la densidad aparente de los sólidos como en una muestra de gránulos colocados en un recipiente de volumen conocido y luego pesados.

El proceso de extrusión corriente arriba empleado típicamente para producir los gránulos no está diseñado para proporcionar las condiciones necesarias para el recocido de los gránulos de polímero. Como se describe en la literatura, los gránulos en la sección de extrusión generalmente se mantienen por debajo de las temperaturas necesarias para mejorar la densidad aparente. Como se describe en el presente documento, el calentador de gránulos eleva la temperatura del gránulo de polímero a un nivel justo por debajo del punto de reblandecimiento de los gránulos de plástico. El punto de reblandecimiento del plástico, también llamado punto de reblandecimiento Vicat, se determina midiendo la temperatura a la que una aguja de punta plana penetra una muestra en 1 mm y se usa para determinar las temperaturas de reblandecimiento cuando se usa un plástico a temperaturas elevadas. Los gránulos se mantienen a esa temperatura elevada durante un tiempo de aproximadamente, por ejemplo, 10-15 horas, y luego se enfrían para proporcionar condiciones de transporte seguras. Al mantener los gránulos a temperatura elevada durante un tiempo de retención mínimo, se permite que las moléculas de polímero se relajen más, cambiando así el tamaño del gránulo lo suficiente como para aumentar su densidad aparente. El aumento de la densidad aparente también puede dar como resultado un cambio en el coeficiente de fricción de la superficie, de modo que los gránulos puedan empaquetarse más firmemente.

El paso de purga asegura que no hay condiciones inseguras en el calentador y en el recipiente de retención. En ausencia de este paso, los materiales desarrollados en la etapa de calentamiento pueden hacer que un nivel inaceptablemente alto de hidrocarburos combustibles esté presente en el espacio superior del equipo de procesamiento y, por lo tanto, que existan condiciones inflamables o explosivas. La purga se puede hacer con aire o cualquier otro gas no hidrocarbonado, como el nitrógeno.

De la etapa de enfriamiento opcional facilita aún más la manipulación de los gránulos, ya sea en transporte de gránulos o en funciones de envasado. En ciertas circunstancias, si se deja en la condición calentada, puede haber problemas en el manejo de los gránulos, como la creación de cabello de ángel en el transporte neumático, un fenómeno bien conocido en la técnica. Sin embargo, la etapa de enfriamiento opcional depende del método de procesamiento específico utilizado después de la etapa de mantenimiento de la temperatura.

Como se indicó anteriormente, por razones medioambientales, es cada vez más importante poder procesar y tratar el gas de purga (desde la etapa de purga) debido a la presencia de oligómeros o pequeñas cantidades de hidrocarburos residuales. Esto se puede hacer enviando estos gases a una antorcha o un oxidante térmico. El oxidante térmico permite el uso de aire como fuente del gas de purga. El método alternativo, una llama, requiere un gas de purga que no contenga oxígeno.

En una realización, la tubería que se usa para transportar los gases de purga al dispositivo de combustión se debe rastrear con calor y/o aislar para evitar el depósito de oligómeros pesados o hidrocarburos en las paredes de la tubería. El trazado de calor puede realizarse con vapor o electricidad, pero la electricidad permite un control de temperatura más preciso. Además, se puede instalar un mecanismo para filtrar el efluente del gas de purga para eliminar contaminantes finos, como pequeños gránulos que son transportados por la corriente de cima por el gas de purga. Finalmente, los gases se envían a un oxidante térmico para quemar el gas de purga y destruir de forma segura cualquier nivel de oligómeros o hidrocarburos. Dependiendo de la presión del gas de purga, puede ser necesario instalar un ventilador o ventilador de refuerzo antes del oxidante térmico para desarrollar la presión de cima necesaria para alimentar el dispositivo de combustión.

También se proporciona una mejora de los procesos conocidos utilizados en el tratamiento de gránulos para aplicaciones objetivo, tales como los descritos en EP1591457A1; GB1272778A; WO04039848A1; WO02088194A1; US4372758A y Patente de Estados Unidos No. 7,232,878 B2. Por lo tanto, el proceso descrito en el presente documento proporciona, además, además de los descritos anteriormente, beneficios adicionales para el fabricante de resina, así como para el consumidor de resina.

Con respecto a la modificación de la densidad aparente de las gránulos, el calentador de gránulos es una parte importante del proceso y del sistema porque el calor es la fuerza impulsora para alterar la densidad aparente de las gránulos. Los gránulos se calientan para proporcionar un entorno adecuado para que el polímero alcance una nueva densidad de empaquetamiento de gránulos. El calentador debe poder proporcionar suficiente calor económicamente y evitar la aglomeración del polímero. Se puede usar vapor o agua caliente para proporcionar calor a los gránulos. El uso de, por ejemplo, aire caliente para calentar los gránulos también es posible, pero tiende a consumir mucha energía y puede provocar problemas al manejar grandes cantidades de gas de purga contaminado con hidrocarburos.

Una vez calentado, y en el caso de modificar la densidad aparente de los gránulos, los gránulos deben mantenerse a una temperatura elevada para permitir que las moléculas de polímero se relajen. Esto se puede hacer dejando que los gránulos residan en un recipiente de retención o transfiriéndolos a un recipiente desgasificador separado. Independientemente del recipiente en el que se mantengan los gránulos, la capacidad del recipiente se basa en la velocidad de flujo del proceso de los gránulos para lograr el tiempo de residencia correcto de 4-18 horas. En una realización, los gránulos en el recipiente o recipientes del calentador y/o desgasificador deben purgarse continuamente con una corriente de gas para evitar la acumulación de una atmósfera explosiva. Debido a que la etapa de purga elimina los bajos niveles de oligómeros e hidrocarburos, y no se permite que tales materiales se liberen a la atmósfera, puede ser necesario eliminar o destruir estos materiales, como con un oxidante térmico. Otras opciones para hacer esto incluyen quemar la corriente gaseosa en una antorcha siempre que el gas de purga no contenga oxígeno. Si contiene oxígeno, se puede utilizar un oxidante térmico.

El refrigerador de gránulos podría modificarse para usar una purga de aire frío en lugar de un intercambiador de agua de enfriamiento.

El diseño del calentador debe tener en cuenta los límites máximos de temperatura del polímero que se calienta. Por ejemplo, en el caso del polietileno bimodal, este límite está cerca del punto de ablandamiento de Vicat o aproximadamente a 99°C (211°F) y el límite de temperatura del medio de calentamiento también es limitado. Los gránulos no deben calentarse por encima de esta temperatura para evitar complicaciones como la fusión o la aglomeración de los gránulos. Si es vapor, la temperatura máxima de vapor para calentar polietileno bimodal es de 113°C (235°F). Se aprecia que debe haber un medio para controlar la temperatura de los gránulos calentados y mantener esa temperatura durante el tiempo de retención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Gránulos de polietileno bimodal mantenidos a una temperatura

En un ejemplo, se produjeron gránulos de polietileno bimodal en una línea de mezcla de mezclador continuo Farrel. El Mezclador continuo Farrel utilizado en este ejemplo fue: (1) un dispositivo mezclador de doble rotor con rotores diferentes girando a diferentes velocidades, una velocidad aproximadamente 10-15% más lenta que la otra; (2) era un dispositivo u orificio restrictivo ajustable capaz de ajustarse mientras se ejecutaba; (3) era un dispositivo de presurización de fusión tal como una extrusora que transportaba el fundido y proporcionaba presión; y (4) era un relleno de alimentación de masa fundida para empujar la masa fundida hacia los tramos del extrusor. La figura adjunta, Figura 3, muestra esquemáticamente un mezclador continuo Farrel utilizado en el proceso de acuerdo con la invención. Estos gránulos se cargaron luego al aparato que se muestra en la Fig. 1, y se describe aquí. Los gránulos bimodales que salían del mezclador tenían una densidad aparente inicial de 561 kg/m³ (35.0 lb/pie³), por debajo de la densidad aparente mínima deseada de 577 kg/m³ (36.0 lb/pie³). Los gránulos se trataron en el aparato a 96°C (205 grados Fahrenheit (F)), lo que resultó en una densidad aparente final de 597 kg/m³ (37.3 lb/pie³). Estos resultados se tabulan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Temperatura de tratamiento de gránulo (F)°C	Densidad aparente de entrada promedio kg/m ³ (lb/pie ³)	Densidad aparente de entrada promedio kg/m ³ (lb/pie ³)
96 (205)	561 (35.0)	597 (37.3)

Ejemplo 2: Polietileno bimodal mantenido a varias temperaturas

En otro ejemplo, se produjeron gránulos de polietileno bimodal en una línea de mezcla de mezclador continuo Farrel, como se describe en el Ejemplo 1. Estos gránulos se cargaron luego al aparato que se muestra en la figura 1. La temperatura de tratamiento de los gránulos en el aparato se varió entre 71°C (160°F) y 100°C (212°F). Se eligieron los 71°C (160°F) porque esa es la temperatura sin calentar de los gránulos cuando salieron del granulador en la extrusora. Se tomaron muestras de los gránulos que ingresan al calentador y de los gránulos que salen del refrigerador para medir el cambio en la densidad aparente. Los datos se presentan a continuación en la Tabla 2, y se representan gráficamente en la Fig. 2.

Tabla 2

Temperatura de gránulo °C (°F)	Densidad aparente de entrada promedio kg/m ³ (lb/pie ³)	Densidad aparente de entrada promedio (lb/pie ³) kg/m ³
71 (160)	583 (36.4)	583 (36.4)

94 (202)	585 (36.5)	593 (37.0)
96 (205)	575 (35.9)	593 (37.0)
97 (207)	581 (36.3)	597 (37.3)
100 (212)	583 (36.4)	597 (37.3)

Ejemplo 3: Adaptación del nivel de oligómeros en el polietileno bimodal mediante el ajuste de las temperaturas de gránulos mientras se mantiene constante el tiempo de residencia

5 En otro ejemplo, se produjeron gránulos de polietileno bimodal en una línea de mezcla de mezclador continuo Farrel, como se describe en el Ejemplo 1. Estos gránulos se cargaron luego al aparato que se muestra en la figura 1. La temperatura del gránulo en el aparato se varió mientras se mantenía El tiempo de residencia constante a cada temperatura. Se tomaron muestras de los gránulos antes y después del aparato para medir la modificación del nivel de oligómeros en la resina. A los efectos de este ejemplo, el tiempo de residencia se mantuvo a las doce horas.

10

Tabla 3

Temperatura de gránulo (°F) °C	Nivel de oligómero C6-C10 promedio de entrada (ppm)	Nivel de oligómero C6-C10 de salida (ppm)
71 (160)	262	69
89 (193)	262	32
96 (205)	262	18
99 (211)	262	16

Ejemplo 4: modificación de las propiedades de sabor y olor de la resina

15 En otro ejemplo, se produjeron gránulos de polietileno monomodal en una línea de mezcla de mezclador continuo Farrel, como se describe en el Ejemplo 1. Estos gránulos se cargaron luego al aparato que se muestra en la Fig. 1. Los gránulos en el aparato se calentaron a una temperatura de retención de 93°C (200 grados Fahrenheit (F)). El tiempo de residencia se mantuvo constante a las doce horas. Se tomaron muestras de los gránulos después del aparato y se analizó un perfil de sabor en una escala de uno a cuatro (uno de buen sabor o de bajo olor y cuatro de mal sabor y alto olor). La puntuación más baja de los gránulos tratados (en comparación con los gránulos no tratados) indica que el aparato mejoró el perfil de sabor y olor de la resina.

20

Tabla 4

	Gránulos no tratados	Gránulos tratados 82°C (180°F)	Gránulos tratados 93°C (200°F) Caso 1	Gránulos tratados 93°C (200°F) Caso 2
Sabor (Escala de 1- 4)	3.7	3.0	2.3	2.5
Oligómeros (C2-C8) promedio ppm	132	13.9	1.34	0.82

25 A pesar de que los rangos y parámetros numéricos son aproximaciones, a menos que se indique lo contrario, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

30 Otras realizaciones de los dispositivos y métodos descritos en el presente documento serán evidentes para los expertos en la materia a partir de la consideración de la especificación y la práctica. Se pretende que la especificación y los ejemplos se consideren solo a modo de ejemplo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar resina de poliolefina granulada que comprende:
- 5 introducir gránulos que comprenden poliolefinas en un recipiente de retención, en el que los gránulos introducidos en el recipiente de retención se precalientan antes de entrar en dicho recipiente de retención;
- calentar los gránulos en dicho recipiente de retención a una temperatura de retención durante 4 a 18 horas en o por debajo del punto de reblandecimiento de las poliolefinas;
- 10 mantener los gránulos a dicha temperatura de retención;
- purgar el recipiente de retención de materiales volátiles; y
- 15 tratar los materiales volátiles purgados exponiéndolos a al menos un proceso de destrucción térmica, en el que dichos gránulos se calientan a dicha temperatura durante un tiempo suficiente para modificar la densidad aparente de dichos gránulos;
- en el que los gránulos comprenden al menos un polímero olefínico multimodal;
- 20 y en el que el método comprende además enfriar los gránulos por debajo de la temperatura de retención.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el nivel de materiales orgánicos distintos de dicha poliolefina disminuye, preferiblemente en el que los materiales orgánicos se eligen entre ceras, oligómeros y materiales volátiles, opcionalmente
- 25 en el que dichos materiales orgánicos se reducen a un nivel suficiente para permitir la resina se procesará adicionalmente mediante al menos un proceso de formación de película.
3. El método de la reivindicación 1, en el que dichos materiales orgánicos se ajustan a un nivel suficiente para cambiar el sabor y/u olor de dicha resina, preferiblemente el método
- 30 comprende además al menos una etapa de procesamiento para formar dicha resina en un artículo que vendrá en contacto con alimentos o agua, opcionalmente
- 35 en el que dicho artículo comprende una tapa, cierre, botella, tubería, película o recipiente.
4. El método de la reivindicación 1, en el que modificar la densidad aparente de los gránulos comprende aumentar dicha densidad aparente.
- 40
5. El método de la reivindicación 1, en el que los gránulos se precalientan a una temperatura que oscila entre 60-166°C (140-330°F), opcionalmente
- 45 en el que los gránulos se extruyen antes de introducirlos en el precalentador y el recipiente de retención.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la olefina de dicho polímero olefínico se elige entre etileno, propileno, metilpenteno, hexeno-1 y buteno-1, opcionalmente en donde dicho polímero olefínico es bimodal.
7. El método de la reivindicación 1, en el que los gránulos se mantienen en el recipiente de retención a una temperatura que varía de 60-166°C (140-330°F).
- 50
8. El método de la reivindicación 1,
- en el que el tiempo suficiente para eliminar al menos un monómero u oligómero de los gránulos varía de 10 a 15 horas.
- 55
9. El método de la reivindicación 1, en el que dicho enfriamiento se realiza hasta que los gránulos alcanzan la temperatura ambiente, opcionalmente en el que dicho enfriamiento se realiza usando una purga de gas frío o un intercambiador de agua fría.
- 60
10. El método de la reivindicación 1, en el que los gránulos enfriados tienen un diámetro nominal promedio que varía de 1,27 a 8,89 mm (0,05 a 0,35 pulgadas).
- 65
11. El método de la reivindicación 1, en el que la purga del recipiente de retención de los materiales volátiles se realiza con aire, gas combustible o un gas no hidrocarbonado, opcionalmente en el que el gas no hidrocarbonado comprende nitrógeno.

12. El método de la reivindicación 1, en el que el al menos un proceso de destrucción térmica comprende pasar los materiales volátiles a través de una llama u oxidante térmico.

5 13. El método de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una etapa de procesamiento adicional que forma dichos gránulos en un artículo comprende extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoformado o rotomoldeo.

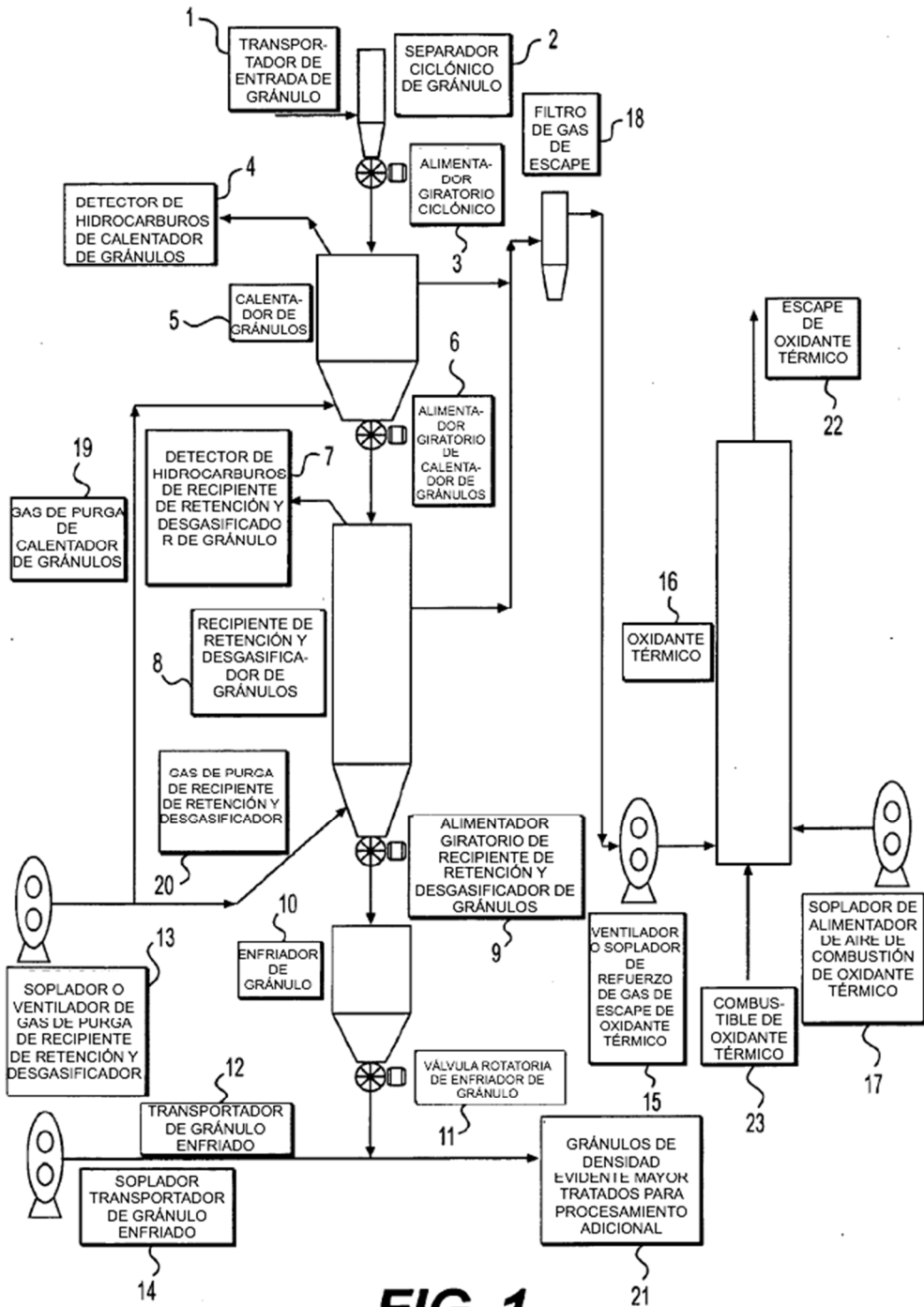


FIG. 1

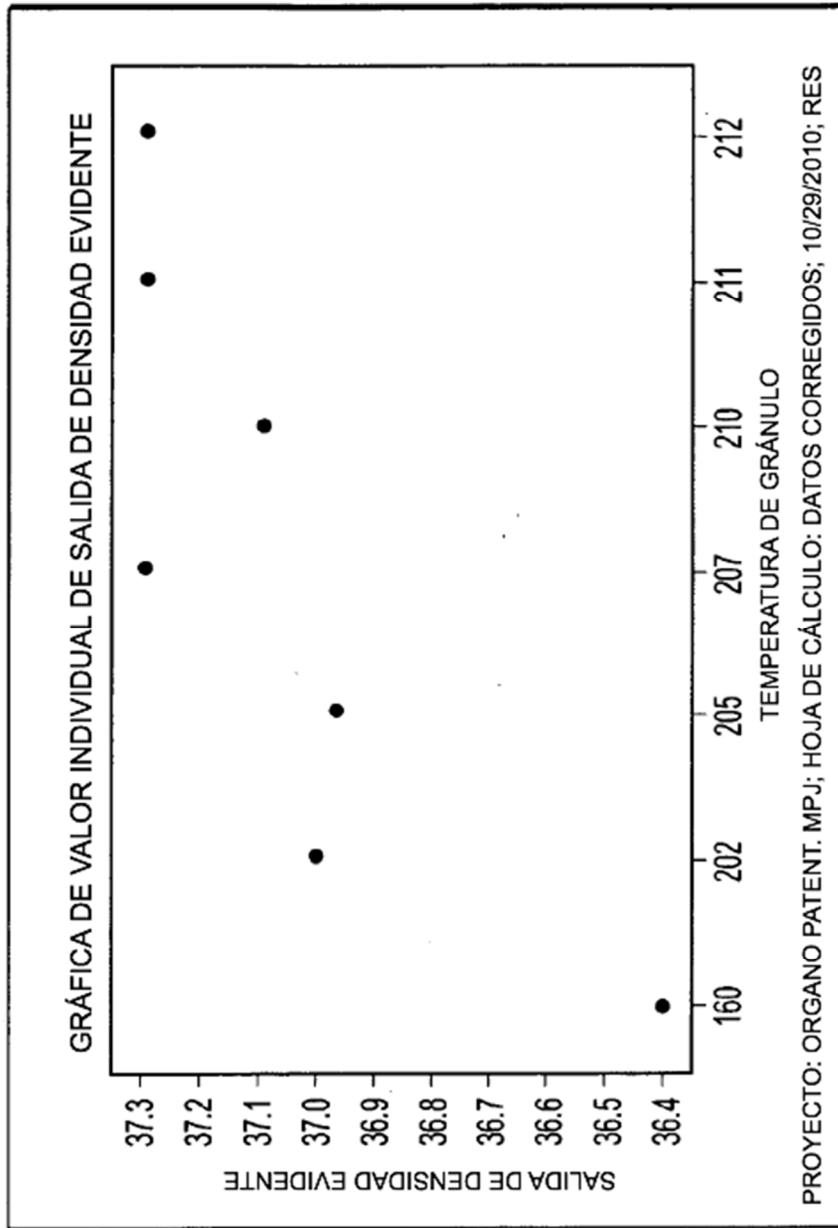


FIG. 2

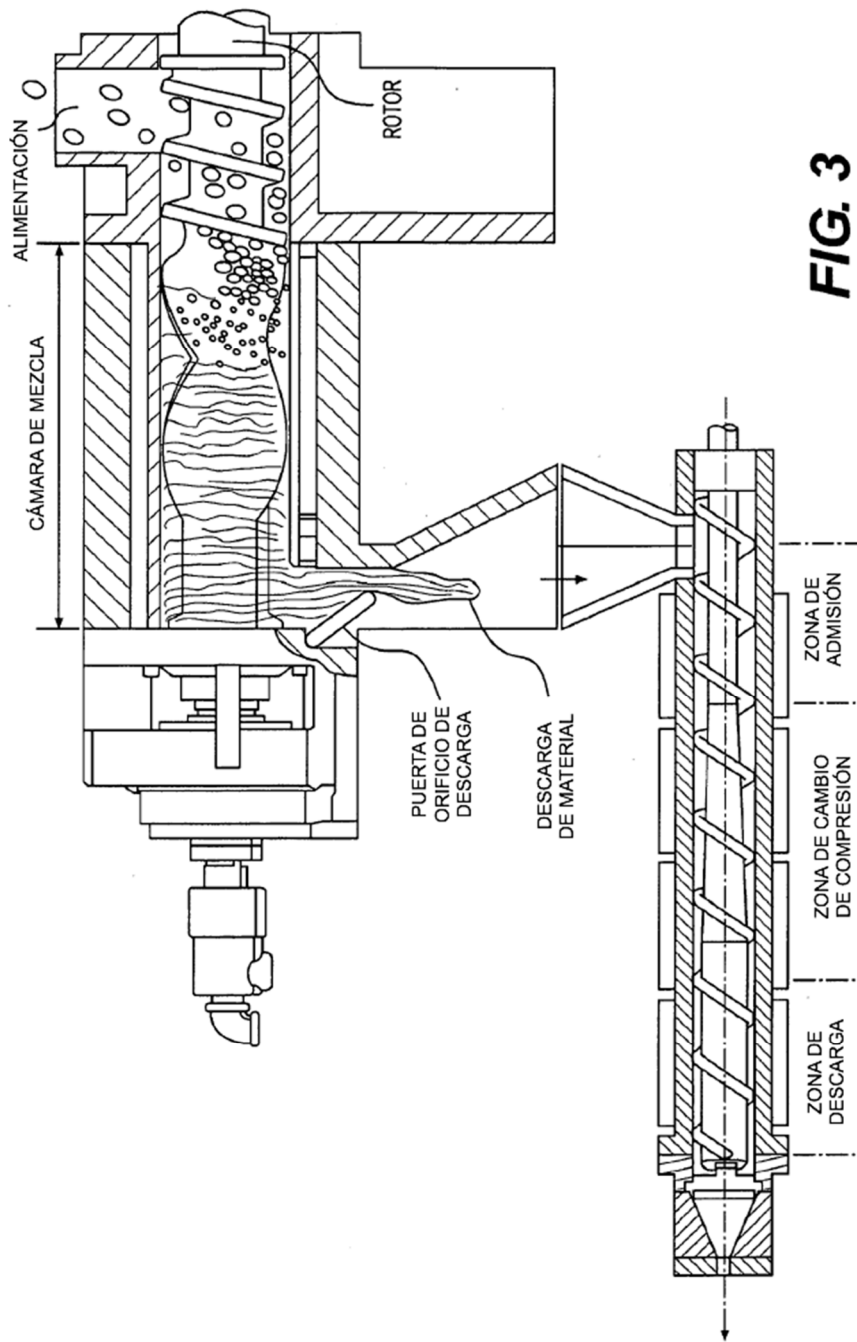


FIG. 3