

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 764 724**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 297/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2016 PCT/US2016/023553**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16154188**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2016 E 16714155 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3274382**

54 Título: **Proceso de adición de un agente de transferencia de cadena**

30 Prioridad:

26.03.2015 US 201562138439 P

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

04.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KARJALA, THOMAS W.;
FAILS, BRANDON;
VELDMAN, JACOB;
HYPOLITE, CURVEL;
CRIM, JAMES, B.;
CASTELLUCCIO, ANTHONY, J.;
SLUIJTS, LUDOVICUS, JC y
JAIN, PRADEEP**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 764 724 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

Proceso de adición de un agente de transferencia de cadena

Campo

5 Las realizaciones se refieren a un proceso para adicionar un agente de transferencia de cadena a un reactor o a una zona de reactor, por ejemplo, a un primer reactor en un método para preparar copolímeros de bloques de olefina.

Introducción

10 Cuando se preparan polímeros, se sabe que pueden producirse impurezas en el reactor durante la operación continua. Las impurezas del reactor pueden afectar negativamente la eficiencia del proceso de fabricación y/o las propiedades del material resultante. De este modo, se requiere una limpieza frecuente del reactor con el fin de abordar las impurezas del reactor. Sin embargo, dado que la operación de limpieza requiere el apagado del reactor, se busca la reducción de las impurezas del reactor durante un período de tiempo establecido.

El documento WO 2011/163187 se refiere a compuestos de bloques cristalinos y su uso como compatibilizadores de polímeros.

15 El documento WO 2007/035485 se refiere a un proceso para polimerizar un monómero o mezclas de dos o más monómeros, tales como mezclas de etileno y uno o más comonómeros, para formar un producto de interpolímero que tiene propiedades físicas únicas; a un proceso para preparar tales interpolímeros, y a los productos poliméricos resultantes.

Compendio

20 En el primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la polimerización de uno o más monómeros de alfa-olefina C_2 a C_{10} polimerizables, para formar un copolímero de bloques que comprende dos o más regiones o segmentos de composición polimérica o propiedades diferenciadas, en donde el proceso comprende:

(A) alimentar una primera mezcla que incluye un agente de transferencia de cadena, un disolvente, uno o más monómeros polimerizables de alfa-olefina C_2 a C_{10} , y opcionalmente hidrógeno, en un primer reactor o una primera zona de reactor;

25 (B) alimentar una segunda mezcla que incluye al menos un catalizador de polimerización de olefina y al menos un cocatalizador en el primer reactor o primera zona de reactor, en donde la segunda mezcla está separada de la primera mezcla antes de entrar en el primer reactor o primera zona del reactor;

30 (C) poner en contacto la primera mezcla y la segunda mezcla en condiciones de polimerización en el primer reactor o primera zona de reactor para formar una mezcla de reacción que se caracteriza por la formación de cadenas poliméricas a partir de los uno o más monómeros de alfa-olefina C_2 a C_{10} polimerizables;

(D) proporcionar la mezcla de reacción a un segundo reactor o segunda zona de reactor y opcionalmente añadir uno o más solventes, monómeros de alfa-olefina polimerizables C_2 a C_{10} y/o catalizadores adicionales; y

35 (E) permitir que ocurra la polimerización en al menos uno del primer reactor o primera zona de reactor y el segundo reactor o segunda zona de reactor, para formar cadenas de polímeros que se diferencian de las cadenas de polímeros formadas en (C), de modo que las moléculas de polímero resultantes comprenden dos o más bloques química o físicamente distinguibles.

40 Las realizaciones pueden llevarse a cabo proporcionando un proceso para la polimerización de uno o más monómeros de alfa-olefina C_2 a C_{10} polimerizables para formar un copolímero de bloques que comprende dos o más regiones o segmentos de composición o propiedades de polímero diferenciadas. El proceso incluye (A) alimentar una primera mezcla que incluye un agente de transferencia de cadena, un disolvente, uno o más monómeros polimerizables de alfa olefina C_2 a C_{10} , y opcionalmente hidrógeno, en un primer reactor o primera zona de reactor; (B) alimentar una segunda mezcla que incluye al menos un catalizador de polimerización de olefina y al menos un cocatalizador, en el primer reactor o primera zona de reactor, mientras que la segunda mezcla es separada de la primera mezcla antes de entrar en el primer reactor o primera zona de reactor; (C) poner en contacto la primera mezcla y la segunda mezcla en condiciones de polimerización en el primer reactor o primera zona de reactor para formar una mezcla de reacción que se caracteriza por la formación de cadenas de polímero a partir de uno o más monómeros de alfa olefina polimerizables C_2 a C_{10} ; (D) proporcionar la mezcla de reacción a un segundo reactor o segunda zona de reactor y, opcionalmente, añadir uno o más solventes adicionales, monómeros de alfa olefina C_2 a C_{10} polimerizables y/o catalizadores; y (E) permitir que ocurra la polimerización en al menos uno del primer reactor o primera zona del reactor y el segundo reactor o segunda zona de reactor para formar cadenas de polímeros que se diferencian de las cadenas de polímero formadas en (C), de modo que las moléculas de polímero resultantes comprenden dos o más bloques o segmentos distinguibles química o físicamente.

50

Breve descripción de los dibujos

Las características de las realizaciones serán más evidentes para los expertos en la técnica al describir en detalle sus realizaciones ejemplares con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- 5 la FIG. 1 ilustra una configuración de la técnica relacionada de un reactor de bucle continuo que alimenta a un segundo reactor, en el que se introduce un agente de transferencia de cadena en el reactor de bucle mezclado con una alimentación de catalizador de bajo caudal;
- la FIG. 2 ilustra una configuración ejemplar de un reactor de bucle continuo que se alimenta a un segundo reactor, en el que se introduce un agente de transferencia de cadena en el reactor de bucle mezclado con una alimentación de alto caudal que incluye disolvente, monómeros y opcionalmente hidrógeno;
- 10 la FIG. 3A ilustra una representación gráfica de la caída de presión medida (en psig) durante un período de hasta 18 días a través de una bomba de bucle para el Ejemplo de trabajo 1 y el Ejemplo comparativo A;
- La FIG. 3B ilustra una representación gráfica de la caída de presión medida (en psig) durante un período de hasta 18 días a través de una bomba de bucle para el Ejemplo de trabajo 2 y el Ejemplo comparativo A;
- 15 La FIG. 3C ilustra una representación gráfica de la caída de presión medida (en psig) durante un período de hasta 18 días a través de una bomba de bucle para el Ejemplo de trabajo 3 y el Ejemplo comparativo A;
- La FIG. 4A ilustra una representación gráfica del aumento porcentual medido en la caída de presión durante un período de hasta 17 días a través de una bomba de bucle para el Ejemplo de trabajo 1 y el Ejemplo comparativo A;
- La FIG. 4B ilustra una representación gráfica del aumento porcentual medido en la caída de presión durante un período de hasta 17 días a través de una bomba de bucle para el Ejemplo de trabajo 2 y el Ejemplo comparativo A;
- 20 La FIG. 4C ilustra una representación gráfica del aumento porcentual medido en la caída de presión durante un período de hasta 17 días a través de una bomba de bucle para el Ejemplo de trabajo 3 y el Ejemplo comparativo A;
- La FIG. 5 ilustra la obstrucción de una mezcladora estática en el Ejemplo comparativo A, después de un período de 48 horas de funcionamiento; y
- 25 La FIG. 6 ilustra la mezcladora estática de flujo relativamente libre en el Ejemplo de trabajo 1, después de un período de 17 días de operación.

Descripción detallada

- Se proporciona un proceso que utiliza al menos un reactor y/o al menos una zona de reactor, en el que se alimenta un agente de transferencia de cadena en al menos un primer reactor o primera zona de reactor con un disolvente, uno o más monómeros de alfa-olefina C_2 a C_{10} polimerizables, y opcionalmente hidrógeno, para producir copolímeros de bloques que comprenden dos regiones o segmentos de composición o propiedades de polímeros diferenciadas. El agente de transferencia de cadena, el disolvente, el uno o más monómeros de alfa-olefina polimerizables de C_2 a C_{10} , y/o el hidrógeno también se alimentan a un segundo reactor o segunda zona de reactor, por ejemplo, en serie o en paralelo con la alimentación al primer reactor o primera zona de reactor. El proceso también incluye una alimentación de catalizador separada, que incluye al menos un catalizador de polimerización de olefinas y al menos un cocatalizador, en al menos el primer reactor o primera zona de reactor. Opcionalmente, al menos un catalizador (tal como un catalizador de polimerización de olefina y/o cocatalizador) también se alimenta al segundo reactor o segunda zona de reactor, por ejemplo, en serie o en paralelo con la alimentación al primer reactor o primera zona de reactor. Por ejemplo, la mezcla que incluye el agente de transferencia de cadena se alimenta tanto a la primera zona de reactor como a la segunda zona de reactor, en serie o en paralelo, y se permite que ocurra la polimerización o bien en la primera zona de reactor, o bien en la primera y segunda zonas de reactor en paralelo.
- 30
- 35
- 40

- Por agente de transferencia de cadena, se entiende un compuesto que es capaz de preparar los copolímeros de bloques aquí identificados mediante la polimerización de transferencia de cadena, en la que el agente de transferencia de cadena transfiere la cadena de polímero una y otra vez a partir de al menos un primer catalizador (o sitio catalítico) que propaga una cadena de poliolefina que tiene una propiedad deseada, y un segundo catalizador (o sitio catalítico), que genera otra cadena de una propiedad relacionada diferente. Por ejemplo, la polimerización de transferencia de cadena utiliza al menos dos catalizadores diferentes y el agente de transferencia de cadena (que puede incluir uno o más agentes de transferencia de cadena) para generar copolímeros de propiedades cristalinas/amorfas alternadas. El primer catalizador (o sitio catalítico) propaga una poliolefina de una primera propiedad cristalina/amorfa deseada, por ejemplo, para formar un bloque cristalino o semicristalino. El segundo catalizador (o sitio catalítico) genera otra cadena de una propiedad cristalina/amorfa diferente, por ejemplo, de manera de formar un bloque amorfo. Además, es posible usar un único catalizador, por ejemplo, en un sistema de reactor que tiene múltiples reactores o zonas de reacción, con diferentes condiciones de polimerización, donde porciones de cada cadena de polímero pueden crecer en cada zona (a través del transferencia de la cadena) y tener diferentes propiedades.
- 45
- 50

Cuando se hace referencia al primer reactor o primera zona de reactor y al segundo reactor o segunda zona de reactor,

por primer y segundo reactores se entiende reactores separados (por ejemplo, conectados en serie). Por primera y segunda zonas del reactor se entiende dos zonas (por ejemplo, porciones distintas que pueden tener opcionalmente diferentes condiciones de operación y/o polimerización) de un solo reactor. En realizaciones ejemplares, el copolímero de bloques puede producirse usando al menos dos reactores que están conectados entre sí. Por ejemplo, la polimerización puede ocurrir en el primer reactor o primera zona del reactor, en el segundo reactor o segunda zona del reactor, y/o tanto en el primer reactor o primera zona del reactor como en el segundo reactor o segunda zona del reactor (para ocurrir en al menos uno del primer reactor o primera zona del reactor y el segundo reactor o segunda zona del reactor).

Por ejemplo, un proceso que utiliza un agente de transferencia de cadena para preparar un copolímero de bloques o segmentado se discute en la Patente de los Estados Unidos Nro. 7.915.192. Un proceso ejemplar incluye poner en contacto al menos etileno o propileno en condiciones de polimerización de adición con una composición que comprende la mezcla o el producto de reacción resultante de la combinación de: (A) un primer catalizador de polimerización de olefinas, (B) un segundo catalizador de polimerización de olefinas (también denominado cocatalizador) capaz de preparar polímeros que difieren en propiedades químicas o físicas del polímero preparado por el catalizador (A), en condiciones de polimerización equivalentes; y (C) el agente de transferencia de cadena. Por otra parte, al menos uno del catalizador (A) y el catalizador (B) es capaz de formar un polímero ramificado por medio del recorrido de la cadena o la reincorporación de cadenas poliméricas olefínicas formadas *in situ*.

Los copolímeros de bloques preparados usando la polimerización de transferencia de cadena incluyen dos o más bloques que tienen las propiedades relacionadas distintas. Los ejemplos de copolímeros de bloques de olefina preparados mediante la polimerización de transferencia de cadena están disponibles en The Dow Chemical Company, en las familias de productos INFUSE™ e INTUNE™.

Con respecto a la frase "copolímeros de bloques", la referencia es a copolímeros que comprenden secuencias ("bloques"), unidos covalentemente a secuencias de tipo diferente. Los bloques se pueden conectar de diversas maneras, tales como A-B en estructuras de dibloque, y A-B-A, en estructuras de tribloque, donde A representa un bloque y B representa un bloque diferente. En un copolímero de bloques múltiples, A y B se pueden conectar de varias maneras diferentes, y se pueden repetir en forma múltiple y, opcionalmente, pueden comprender además bloques adicionales de otros tipos diferentes. Los copolímeros multibloques pueden ser, por ejemplo, polímeros multibloques lineales, multibloques en estrella (en los que todos los bloques se unen al mismo átomo o resto químico), o polímeros en forma de peine, donde los bloques B están unidos en un extremo a un espinazo A. Los copolímeros de bloques pueden crearse cuando dos o más moléculas de polímero de diferente composición química se unen covalentemente entre sí. Por ejemplo, los bloques pueden diferir en la cantidad o el tipo de comonomero incorporado, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tamaño del cristalito atribuible a un polímero de dicha composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), la regiorregularidad o regioirregularidad, la cantidad de ramificación, incluida la ramificación de cadena larga o hiperramificación, la homogeneidad y/o cualquier otra propiedad química o física.

Las realizaciones se refieren a un tipo específico de "copolímero de bloques" o "copolímero segmentado" producido usando polimerización de transferencia de cadena, donde un polímero comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques"). Las regiones o los segmentos pueden unirse de manera lineal. Por ejemplo, los copolímeros de bloques pueden comprender unidades químicamente diferenciadas que se unen de extremo a extremo con respecto a una funcionalidad polimerizada (por ejemplo, funcionalidad etilénica), en lugar de hacerlo en forma colgante o injertada. En realizaciones, los copolímeros de bloque se caracterizan por distribuciones únicas de polidispersabilidad de polímero (PDI o Mw/Mn), distribución de longitud de bloques y/o distribución de número de bloques, sobre la base del efecto de los uno o más agentes de transferencia de cadena en combinación con los catalizadores. Por ejemplo, un compuesto de bloques que incluye el copolímero de bloque posee un PDI de 1,7 a 15, de 1,8 a 3,5, de 1,8 a 2,2 y/o de 1,8 a 2,1. Los copolímeros de bloques de las realizaciones pueden caracterizarse por la presencia de bloques diferenciados dentro de las cadenas de polímero, que tienen naturaleza tanto cristalina como amorfa. Otras opciones incluyen la naturaleza semicristalina y amorfa, naturaleza cristalina y diversos grados de cristalinidad, y naturaleza amorfa y diversos grados de amorfa.

La polimerización de transferencia de cadena de copolímeros de bloques difiere de los procesos de polimerización vivos que implican solo pasos de iniciación y propagación, y esencialmente carecen de reacciones secundarias de terminación de cadena. Un polímero creado en un sistema "vivo" puede tener una distribución estrecha o extremadamente estrecha de peso molecular y ser esencialmente monodisperso (es decir, la distribución de peso molecular es esencialmente una). Los sistemas catalizadores vivos se caracterizan por una tasa de iniciación, que es del orden de la tasa de propagación, o la excede, y la ausencia de reacciones de terminación o transferencia.

Un proceso de uso del agente de transferencia de cadena incluye una primera etapa de contacto con un monómero polimerizable o una mezcla de monómeros polimerizables de adición, en condiciones de polimerización de adición, en un primer reactor o primera zona de reactor, con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización de olefinas y un cocatalizador, y caracterizado por la formación de cadenas poliméricas a partir de dichos uno o más monómeros. El proceso incluye además una segunda etapa de proporcionar y/o transferir la mezcla de reacción a un segundo reactor o segunda zona de reactor y, opcionalmente, añadir uno o más reactivos, catalizadores, monómeros u otros compuestos adicionales antes o después de dicha provisión o transferencia, o en forma concurrente con dicha provisión o transferencia. El proceso también incluye una tercera etapa de hacer que se

5 produzca la polimerización en dicho segundo reactor o segunda zona de reactor, para formar cadenas de polímeros que se diferencian de las cadenas de polímeros formadas en el primer reactor o primera zona de reactor. El proceso se caracteriza por la adición del agente de transferencia de cadena a la mezcla de reacción antes o después de la primera etapa, o durante la primera etapa, de modo que al menos algunas de las moléculas de polímero resultantes de la tercera etapa comprendan dos o más bloques o segmentos distinguibles química o físicamente. Por ejemplo, el agente de transferencia de cadena se agrega a la mezcla de reacción antes de la segunda etapa, o durante la segunda etapa, de modo que al menos algunas de las moléculas de polímero resultantes de la tercera etapa comprenden dos o más bloques o segmentos distinguibles química o físicamente. Un proceso ejemplar de uso del agente de transferencia de cadena se discute en la Patente de los Estados Unidos Nro. 8.053.529.

10 El proceso de polimerización de transferencia de cadena para formar un copolímero de bloques puede utilizar una o más zonas de reactor dentro de un reactor. Por ejemplo, como se discute en la Patente de los Estados Unidos Nro. 7.989.551, se puede usar un proceso continuo de reactor único para la polimerización del copolímero de bloques que tiene múltiples regiones o segmentos que tienen composiciones o propiedades poliméricas diferenciadas. El proceso incluye poner en contacto un monómero polimerizable o mezcla de monómeros polimerizables de adición, en
15 condiciones de polimerización de adición, con una composición que comprende al menos un único catalizador de polimerización de olefinas y un cocatalizador en una primera zona de reactor, y formar al menos algunas de las cadenas de polímeros en crecimiento en condiciones de proceso diferenciadas, de modo tal que se formaron dos o más bloques o segmentos. Al menos algunos de los polímeros resultantes son química o físicamente distinguibles, de modo que la condición del proceso diferenciado es un gradiente de monómero mantenido entre al menos dos regiones del reactor. Por ejemplo, se puede formar un gradiente de monómero entre la primera y segunda zonas de reactor.

En realizaciones, el proceso de adicionar el agente de transferencia de cadena y formar los copolímeros de bloques incluye alimentar una primera mezcla que incluye el agente de transferencia de cadena, el disolvente, los uno o más monómeros polimerizables de alfa olefina C₂ a C₁₀, y opcionalmente hidrógeno, en un primer reactor o primera zona de reactor. La primera mezcla puede estar formada por corrientes de alimentación separadas que se mezclan antes de entrar en el primer reactor o primera zona de reactor. Además, una segunda mezcla que incluye al menos un catalizador de polimerización de olefinas, al menos un cocatalizador, y excluye cualquier agente de transferencia de cadena, se alimenta al primer reactor o primera zona de reactor. La segunda mezcla puede estar formada por corrientes de alimentación separadas que ingresan al primer reactor o primera zona de reactor en un área similar (diferente de donde la primera mezcla ingresa al primer reactor o primera zona de reactor), para mezclarse en esa
25 área similar, o que se mezclan juntas antes de entrar en el primer reactor o primera zona de reactor. La segunda mezcla (y todas sus corrientes separadas) está separada de la primera mezcla antes de entrar en el primer reactor o primera zona de reactor. Opcionalmente, una tercera mezcla que incluye al menos un cocatalizador puede ingresar al primer reactor o primera zona, en un área diferente de donde la primera mezcla y la segunda mezcla entran en el primer reactor o primera zona de reactor.

35 Por ejemplo, el proceso se caracteriza por la adición del agente de transferencia de cadena solo a la primera mezcla de reacción, y lo excluye de la segunda mezcla. La primera mezcla entra en contacto con la segunda mezcla bajo condiciones de polimerización en el primer reactor o primera zona de reactor para formar una mezcla de reacción, que se caracteriza por la formación de cadenas de polímero a partir de dichos uno o más monómeros de alfa olefina polimerizables C₂ a C₁₀. Posteriormente, la mezcla de reacción se proporciona y/o transfiere a un segundo reactor o segunda zona de reactor, y opcionalmente uno o más solventes, monómeros de alfa-olefina C₂ a C₁₀ polimerizables, agente de transferencia de cadena y/o catalizadores (tales como el catalizador de polimerización de olefinas y el al menos un cocatalizador) adicionales se agregan al segundo reactor o segunda zona de reactor. En realizaciones ejemplares, el agente de transferencia de cadena solo se puede añadir al primer reactor en la misma alimentación que los monómeros, el disolvente y el hidrógeno opcionalmente presente. Esto permite que se produzca la polimerización en el segundo reactor o segunda zona de reactor, para formar cadenas poliméricas que se diferencian de las cadenas poliméricas formadas en el primer reactor o primera zona de reactor, de modo que las moléculas poliméricas resultantes comprenden dos o más bloques o segmentos distinguibles química o físicamente .

En realizaciones ejemplares, la primera mezcla tiene un caudal en kg por hora (libras por hora) en el primer reactor o primera zona de reactor que es de 95 veces a 1.000.000 de veces mayor que el caudal en kg por hora (libras por hora) de la segunda mezcla en el primer reactor o primera zona de reactor; por ejemplo, de 95 a 500.000 veces mayor, de 95 a 250.000 veces mayor, y/o de 100 a 200.000 veces mayor que el caudal en kg por hora (libras por hora) de la segunda mezcla en el primer reactor o primera zona de reactor. En realizaciones ejemplares, tanto la primera mezcla como la segunda mezcla pueden ingresar al reactor en condiciones ambientales. En otras realizaciones ejemplares, la primera mezcla se puede enfriar (por ejemplo, hasta una temperatura muy por debajo de la temperatura de reacción promedio dentro del reactor o zona del reactor) antes de entrar en el reactor, de modo que el agente de transferencia de cadena ingrese en el primer reactor o primera zona de reactor a una temperatura más baja que los componentes de la segunda mezcla (por ejemplo, a una temperatura más baja que el al menos un catalizador de polimerización de olefinas y el al menos un cocatalizador). En otras realizaciones ejemplares, la primera mezcla puede tener una temperatura más fría que la del primer reactor o primera zona del reactor al momento de ingresar al primer reactor o primera zona del reactor. En tales realizaciones ejemplares, se permitiría que el agente de transferencia de cadena ingrese al primer reactor o primera zona del reactor a una temperatura más fría como parte de la primera mezcla, en comparación con el caso en que el agente de transferencia de cadena hubiera sido parte de la segunda mezcla; por ejemplo, sobre la base del alto volumen y/o la temperatura relativamente más baja, la primera mezcla puede
60

proporcionar un control mejorado con respecto a la temperatura del agente de transferencia de cadena al entrar en el primer reactor o primera zona del reactor.

Componentes

5 Los componentes utilizados en el proceso de polimerización de transferencia de cadena incluyen el agente de transferencia de cadena (que incluye uno o más agentes de transferencia de cadena), el disolvente (que incluye uno o más solventes), uno o más monómeros polimerizables de alfa olefina de C₂ a C₁₀, al menos uno catalizador, al menos uno cocatalizador, y opcionalmente hidrógeno. El proceso de polimerización de transferencia de cadena forma un copolímero de bloques, que puede ser parte de un compuesto de bloques.

10 Con respecto al proceso, la temperatura y/o presión del reactor o zona del reactor pueden controlarse ajustando la relación de disolvente/monómero y/o la tasa de adición del catalizador. La presión se puede ajustar opcionalmente mediante un control con una válvula de control de presión del reactor que está aguas abajo (por ejemplo, en la tubería de salida). En realizaciones ejemplares, la temperatura de alimentación y/o la temperatura del refrigerante en los intercambiadores de calor del reactor o la camisa de calentamiento/enfriamiento del reactor pueden ajustarse. En un proceso ejemplar, al menos los catalizadores (A) y (B), el disolvente, los monómeros, el agente de transferencia de cadena y opcionalmente hidrógeno se introducen de manera continua o intermitente en el reactor (fase líquida o fase gaseosa) o cualquiera de sus porciones recícladas. La tasa de polimerización está controlada por la tasa de adición del catalizador. El contenido de comonómero (si lo hay) del producto polimérico se determina por la relación de monómero principal a comonómero en el reactor, que se controla manipulando las tasas de alimentación respectivas de estos componentes al reactor. Por ejemplo, el monómero es el componente principal de los uno o más monómeros de alfa-olefina C₂ a C₁₀ polimerizables, y el comonómero es el uno o más componentes minoritarios de los uno o más monómeros de alfa-olefina C₂ a C₁₀ polimerizables. El peso molecular del producto polimérico puede controlarse mediante el control de otras variables de polimerización, tales como la temperatura, la concentración de monómero y/o el agente de transferencia de cadena (por ejemplo, el tipo y/o la concentración), como se conoce en la técnica. Al salir del reactor, el efluente puede ponerse en contacto con un agente eliminador del catalizador tal como agua, vapor y/o un alcohol. La disolución de polímero puede calentarse opcionalmente, y el producto de polímero puede recuperarse mediante evaporación instantánea de monómeros gaseosos y/o disolvente residual a presión reducida. En un proceso continuo, la media del tiempo de permanencia del catalizador y el polímero en el reactor puede ser de 5 minutos a 8 horas, y/o de 10 minutos a 6 horas.

Agente de transferencia de cadena

30 La frase "agente de transferencia de cadena" se refiere a un compuesto o una mezcla de compuestos empleados en la mezcla de reacción, y alimentados como parte de la primera mezcla, que es capaz de causar intercambio de polimerilo entre al menos dos sitios catalizadores activos de los catalizadores incluidos en la mezcla de reacción, bajo las condiciones de la polimerización (a través de pasos de reacción simples o múltiples). A diferencia de un agente de transferencia de cadena, un "agente de transferencia de cadena" provoca la terminación del crecimiento de la cadena de polímero, y equivale a una transferencia de una sola vez de polímero en crecimiento desde el catalizador hacia el agente de transferencia. El agente de transferencia de cadena puede tener una relación de actividad R_{A-B}/R_{B-A} de 0,01 y 100 (por ejemplo, de 0,1 a 10, de 0,5 a 2,0 y/o de 0,8 a 1,2), mientras que R_{A-B} es la tasa de transferencia de polimerilo desde un primer sitio activo de catalizador (catalizador A) hacia un segundo sitio activo de catalizador (catalizador B) a través del agente de transferencia de cadena. R_{B-A} es la tasa de transferencia inversa de polimerilo, es decir, la tasa de intercambio que comienza desde el sitio activo del catalizador B al sitio activo del catalizador A a través del agente de transferencia de cadena. El intermedio formado entre el agente de transferencia de cadena y la cadena de polimerilo puede ser suficientemente estable para que la terminación de la cadena sea relativamente poco frecuente.

45 Los ejemplos de agentes de transferencia de cadena para la polimerización de transferencia de cadena se discuten, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos Nros. 7.951.882 y 7.981.992; y la Publicación Internacional Nro. WO/2011/014533. Por ejemplo, los agentes de transferencia de cadena para el uso en la presente memoria incluyen compuestos o complejos metálicos de los Grupos 1, 2, 12 o 13 que contienen al menos un grupo hidrocarbilo C₁₋₂₀. Por ejemplo, se pueden usar compuestos de aluminio, galio o zinc sustituidos con hidrocarbilo que contienen de 1 a 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, y sus productos de reacción con una fuente de protones. Los grupos hidrocarbilo pueden ser grupos alquilo, grupos alquilo C₂₋₈ lineales o ramificados. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena incluyen compuestos de trialquil aluminio y dialquil zinc, por ejemplo, trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio y dietilzinc. Los agentes de transferencia de cadena ejemplares adicionales incluyen el producto de reacción o la mezcla formada combinando el compuesto organometálico anterior, por ejemplo, un compuesto de tri(C₁₋₈) alquil aluminio o di(C₁₋₈) alquil zinc, especialmente, trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, o dietil zinc, con una cantidad inferior a la estequiométrica (en relación con el número de grupos hidrocarbilo) de una amina secundaria o un compuesto hidroxilo, especialmente, bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina), o 2,6-difenilfenol. Puede usarse suficiente reactivo de amina o hidroxilo, de modo tal que permanezca un grupo hidrocarbilo por átomo de metal. De estos, ejemplos de agentes de transferencia de cadena son n-octilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida), i-propilaluminio bis(dimetil(t-butil)silóxido), y n-octilaluminio di(piridinil-2-

5 metóxido), i-butilaluminio bis(dimetil(t-butil)siloxano), i-butilaluminio bis(di(trimetilsilil)amida), n-octilaluminio di(piridina-2-metóxido), i-butilaluminio bis(di(n-pentil)amida), n-octilaluminio bis(2,6-di-t-butilfenóxido), n-octilaluminio di(etil(1-naftil)amida), etilaluminio bis(t-butildimetilsilóxido), etilaluminio di(bis(trimetilsilil)amida), etilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida), n-octilaluminio bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanamida), n-octilaluminio bis(dimetil(t-butil)silóxido), etil zinc (2,6-difenilfenóxido) y etil zinc (t-butóxido).

10 En realizaciones ejemplares, el agente de transferencia de cadena es un compuesto de trihidrocarbilo aluminio o dihidrocarbilo zinc que contiene de 1 a 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo. Por ejemplo, el agente de transferencia de cadena puede comprender dietilzinc (DEZ) como componente primario (por ejemplo, en una cantidad de al menos 50% en peso, al menos 60% en peso, al menos 70% en peso, al menos 80% en peso, al menos 90% en peso, y/o al menos 95% en peso, sobre la base del peso total de los agentes de transferencia de cadena utilizados en el proceso).

Catalizador y cocatalizadores

15 Los catalizadores y cocatalizadores ejemplares se discuten, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos Nros. 7.951.882 y 7.981.992. Los catalizadores ejemplares incluyen catalizadores de polimerización de olefinas. Por ejemplo, los catalizadores para el uso en el presente documento incluyen cualquier compuesto o combinación de compuestos que esté adaptados para preparar polímeros de la composición o el tipo deseados. Se pueden emplear catalizadores heterogéneos y/u homogéneos. Los ejemplos de catalizadores heterogéneos incluyen composiciones de Ziegler-Natta, por ejemplo, haluros metálicos del Grupo 4 soportados en haluros metálicos del Grupo 2, o haluros y alcóxidos mixtos, y catalizadores a base de cromo o vanadio. Por ejemplo, los catalizadores para usar en la presente memoria son catalizadores homogéneos que comprenden un complejo metálico o compuesto organometálico

20 relativamente puro, especialmente, compuestos o complejos a base de metales seleccionados de los Grupos 3-10 o la serie de los Lantánidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Se prefiere que cualquier catalizador empleado en el presente documento no afecte significativamente de manera perjudicial el rendimiento del otro catalizador en las condiciones de la presente polimerización. Deseablemente, la actividad de ningún catalizador se reduce en más del 25% y/o más del 10% en las condiciones de la polimerización de desplazamiento de cadena.

25 Los complejos metálicos para el uso en la presente memoria como primer catalizador incluyen complejos de metales de transición seleccionados de los Grupos 3 a 15 de la Tabla Periódica de los Elementos, que contienen uno o más ligandos deslocalizados unidos a π o ligandos de base de Lewis polivalentes. Los ejemplos incluyen metaloceno, medio metaloceno, geometría restringida y piridilamina polivalente, u otros complejos de base de poli quelación. Los complejos están representados genéricamente por la fórmula: $MK_kX_xZ_z$, o un dímero de este, en donde

30 M es un metal seleccionado de los Grupos 3-15 (por ejemplo, Grupos 3-10, Grupos 4-8 y/o Grupo 4) de la Tabla Periódica de los Elementos;

35 K independientemente en cada caso es un grupo que contiene electrones π deslocalizados o uno o más pares de electrones a través de los cuales K está unido a M, donde dicho grupo K contiene hasta 50 átomos, sin contar átomos de hidrógeno, opcionalmente dos o más grupos K pueden unirse formando una estructura puenteada, y opcionalmente además, uno o más grupos K pueden estar unidos a Z, a X, o tanto a Z como a X;

X independientemente en cada caso es un resto aniónico monovalente que tiene hasta 40 átomos que no son de hidrógeno, opcionalmente uno o más grupos X pueden unirse entre sí de modo de formar un grupo aniónico divalente o polivalente, y, opcionalmente además, uno o más grupos X y uno o más grupos Z pueden estar unidos entre sí de manera de formar un resto que está unido covalentemente a M y coordinado a este;

40 Z independientemente en cada caso es un ligando donante de base Lewis neutro de hasta 50 átomos que no son hidrógeno, que contiene al menos un par de electrones no compartidos a través de los cuales Z se coordina con M;

k es un entero de 0 a 3;

x es un número entero de 1 a 4;

z es un número de 0 a 3; y

45 la suma, $k + x$ es igual al estado de oxidación formal de M.

Los catalizadores y cocatalizadores de la mezcla, que excluyen el agente de transferencia de cadena, se introducen de manera continua o intermitente en la fase líquida del primer reactor o primera zona de reactor y, opcionalmente, el segundo reactor o segunda zona de reactor, o cualquiera de sus porciones recicladas.

Monómeros

50 Los monómeros de alfa-olefina para usar en la preparación del copolímero de bloques incluyen propileno, etileno y otras α -olefinas C_{4-10} , tales como 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno. En realizaciones ejemplares, el copolímero de bloques se prepara usando propileno y etileno. Por ejemplo, el copolímero de bloques puede ser un copolímero de bloques de polipropileno isotático (iPP) y

etileno propileno (EP), es decir, un copolímero de bloques iPP-EP.

Disolvente

Los monómeros por ser polimerizados se introducen continuamente junto con el disolvente (también denominado diluyente) y el agente de transferencia de cadena. El disolvente puede incluir uno o más solventes. El disolvente puede ser un disolvente no polar o una mezcla de solventes capaz de disolver el polímero y, opcionalmente, los componentes del catalizador y/o el agente de transferencia de cadena. La primera mezcla alimentada al primer reactor o primera zona del reactor puede incluir una fase líquida compuesta por (por ejemplo, que consiste esencialmente en, o que consiste en) los monómeros junto con el disolvente, cualquier agente de transferencia de cadena y polímero disuelto. Los solventes ejemplares incluyen hidrocarburos C_{4-10} o sus mezclas, especialmente alcanos tales como hexano o sus mezclas.

Procesos ejemplares

En las realizaciones, cuando se producen copolímeros de bloque, el agente de transferencia de cadena (tal como dietil zinc -DEZ) se considera un componente de catalizador, pero se alimenta con componentes no catalizadores. En particular, el agente de transferencia de cadena se alimenta con uno o más solventes, uno o más monómeros de alfa-olefina C_2 a C_{10} polimerizables, y opcionalmente hidrógeno (en casos donde se usa hidrógeno en el proceso para formar los copolímeros de bloques), como una primera mezcla. La alimentación del catalizador, que incluye al menos un catalizador de polimerización y al menos un cocatalizador, no incluye el agente de transferencia de cadena, y se alimenta como una segunda mezcla que está separada de la primera mezcla. Además, el contenido del reactor circulante puede calentarse (por ejemplo, a una temperatura de 100°C a 160°C). Se tiene la teoría de que cuando el agente de transferencia de cadena se agrega como parte de una alimentación de catalizador de menor caudal, la obturación de un inyector de segunda mezcla (es decir, un inyector de alimentación de catalizador) puede ocurrir al menos parcialmente debido a la degradación del agente de transferencia de cadena como DEZ, cuando se alimenta a un reactor caliente. Esto puede sustentarse en la transferencia de calor desde el contenido del reactor caliente hacia la tubería del conjunto de inyector de segunda mezcla, que hace que la temperatura de la segunda mezcla se eleve por encima de la temperatura de degradación de CSA. Por consiguiente, al introducir el DEZ con la alimentación de la primera mezcla de mayor caudal y la alimentación de la primera mezcla opcionalmente enfriada, se puede reducir y/o minimizar la obturación del inyector de la segunda mezcla. Además, al introducir el DEZ como parte de la alimentación de la primera mezcla con mayor caudal, la alimentación general es menos sensible a la transferencia de calor desde el contenido del reactor caliente en la tubería de un inyector de primera mezcla, y la primera mezcla puede enfriarse opcionalmente, ya que dicha obturación del inyector de la primera mezcla puede no verse significativamente afectada por la inclusión del DEZ en la primera mezcla.

Además, se cree que debido a que un agente de transferencia de cadena como DEZ es el componente primario que regula el peso molecular cuando se producen copolímeros de bloques (tales como copolímeros dibloques), el riesgo de producir un peso molecular excesivamente alto en la inyección de alimentación al reactor o cerca de ella puede mitigarse colocando el agente de transferencia de cadena como disperso en las corrientes de alimentación de mayor caudal, en lugar de los sistemas catalizadores de menor caudal. Por consiguiente, al introducir el agente de transferencia de cadena como mezclado en una corriente de alimentación de mayor caudal, la obturación del reactor o la zona del reactor puede reducirse y/o minimizarse. De este modo, se reducen la impureza del reactor y/o la formación de geles de reactor que pueden afectar negativamente la calidad del producto.

Un proceso ejemplar para llevar a cabo un proceso de polimerización de transferencia de cadena, en el que el agente de transferencia de cadena se alimenta con las corrientes de alimentación de mayor caudal, utiliza uno o más reactores de bucle o tanque de agitación continua que operan en condiciones de polimerización en disolución. Por otra parte, los monómeros por ser polimerizados se introducen continuamente junto con cualquier disolvente y el agente de transferencia de cadena en una parte del primer reactor o primera zona del reactor. El primer reactor o primera zona de reactor contiene una fase líquida relativamente homogénea compuesta sustancialmente de monómeros junto con cualquier disolvente, el agente de transferencia de cadena y el polímero disuelto. Se pueden encontrar ejemplos de reactores de bucle y condiciones de operación para su uso, incluido el uso de reactores de bucle múltiple, que operan en serie, en las Patentes de los Estados Unidos Nros. 5.977.251; y 6.319.989. Se discuten ejemplos de uso de reactores de bucle para preparar copolímeros de bloques de olefina, por ejemplo, con respecto a los Ejemplos 5-12 en la Patente de Estados Unidos Nro. 8.569.422, que se refiere a un método de fabricación que utiliza dos reactores de bucle de recirculación configurados en serie.

Los reactores de tanque agitación continua (CSTR, conforme a sus siglas en inglés) pueden funcionar en estado estacionario con flujo continuo de reactivos y productos. La alimentación asume una composición uniforme en todo el reactor, de modo que una corriente de salida tiene la misma composición que en el tanque. Los copolímeros de bloques se pueden preparar usando dos CSTR conectados en serie. Cada reactor puede estar lleno hidráulicamente, y configurado para operar en condiciones de estado estacionario. Por ejemplo, una muestra puede prepararse haciendo fluir una primera alimentación que incluye monómeros, disolvente, el agente de transferencia de cadena e hidrógeno opcional, y una segunda alimentación que incluye al menos catalizador-1, cocatalizador-1, y excluye el agente de transferencia de cadena, hacia un primer reactor de acuerdo con condiciones de proceso predeterminadas. Las muestras resultantes fluyen luego a un segundo reactor en serie. Se pueden añadir monómeros, disolvente,

catalizador-1 y/o cocatalizador-1 adicionales, al segundo reactor, junto con una pequeña cantidad de metilalumoxano modificado (MMAO, conforme a sus siglas en inglés) como eliminador. Se pueden preparar muestras diversas C1 y D1 controlando las condiciones de los dos reactores.

5 Los reactores de bucle pueden operar en configuración discontinua (de bucle cerrado) o continua. Un reactor de bucle discontinuo puede contener un recipiente que se usa para recibir la carga inicial de reactivos, y también puede emplearse para la separación de un producto gaseoso o sólido después de la reacción. En algunos casos, la energía de la corriente de recirculación se puede utilizar en forma de chorro para mezclar el contenido del tanque. Un reactor de bucle continuo tiene corrientes de alimentación (por ejemplo, al menos dos corrientes separadas que incluyen al menos la primera mezcla y la segunda mezcla, respectivamente), que ingresan al bucle (o tanque, si está presente),
10 y corrientes de producto, que lo abandonan. La tasa de recirculación alrededor del bucle puede establecerse independientemente de la tasa de rendimiento. Esta flexibilidad se puede utilizar para adaptar la distribución del tiempo de permanencia del reactor global a los requisitos de la reacción. Cuanto mayor sea la relación entre el flujo de recirculación y el flujo continuo, más cercano está el comportamiento general del reactor de bucle a la mezcla de retorno ideal. Tales ajustes a veces se hacen entre productos en reactores multiproductos, alterando la velocidad de la bomba o cambiando a más o menos tuberías.
15

Los reactores de bucle incluyen una o más bombas, uno o más intercambiadores de calor, uno o más inyectores de alimentación y uno o más elementos de mezcla. Estos elementos están conectados en serie, y el fluido del proceso de reacción se bombea en un bucle. Ejemplos de reactores de bucle se muestran en las Figs. 1 y 2. La FIG. 1 ilustra una configuración de reactor de bucle continuo ejemplar de la técnica relacionada, en la que un agente de transferencia de cadena es parte de una alimentación de catalizador de bajo caudal. La FIG. 1 es similar a la configuración discutida en la Patente de los Estados Unidos Nro. 7.989.551 con respecto a las figuras y los Ejemplos 1 a 6, con la modificación de que, en lugar de que el primer reactor de bucle alimente a un segundo reactor, la salida del reactor de bucle (referido al elemento 50 en la Patente de los Estados Unidos Nro. 7.989.551) sirve como un puerto para la eliminación del contenido del reactor, y está en comunicación operativa con una zona de recuperación de polímero. Por otra parte, en la Patente de Estados Unidos Nro. 7.989.551, después de salir del primer reactor, el polímero puede separarse del disolvente del proceso y los monómeros sin reaccionar en la zona de recuperación. La FIG. 2 ilustra una configuración ejemplar de reactor de bucle continuo, en la que un agente de transferencia de cadena es parte de una alimentación de alto caudal y opcionalmente enfriada que incluye disolvente, monómeros y el hidrógeno opcional.
20
25

Con referencia a las FIGS. 1 y 2, el intercambiador de calor 1 y el intercambiador de calor 2 se ilustran como intercambiadores de calor de carcasa y tubo. Los intercambiadores de calor de carcasa y tubo incluyen una serie de tubos. Un conjunto de estos tubos contiene un primer fluido que se debe calentar o enfriar. Un segundo fluido corre sobre los tubos que tienen dentro el primer fluido, de modo que pueda proporcionar el calor o absorber el calor. En realizaciones ejemplares, se pueden usar otros tipos de intercambiadores de calor, por ejemplo, un intercambiador de calor de placa y carcasa, un intercambiador de calor de placa y/o un intercambiador de calor de aleta de placa. Dentro de los tubos, se pueden usar mezcladoras estáticas para mejorar la transferencia de calor y/o mejorar la mezcla de la mezcla de reacción. Las mezcladoras estáticas pueden mejorar la mezcla del fluido de reacción, y/o aumentar el rendimiento de transferencia del calentador del intercambiador.
30
35

Con referencia a las FIGS. 1 y 2, la bomba 3 es una bomba de circulación para el reactor de bucle. Las bombas ejemplares que se pueden usar incluyen bombas de desplazamiento positivo (como bombas rotativas de desplazamiento positivo, bombas de desplazamiento positivo recíprocas y bombas de tornillo) y bombas de velocidad (como bombas centrífugas, bombas de flujo radial, bombas de flujo axial y bombas de flujo mixto).
40

Con referencia a las Figs. 1 y 2, las mezcladoras 4, 5 y 6 son mezcladoras estáticas que dispersan la alimentación fresca inferior, la alimentación del catalizador y la alimentación fresca superior, respectivamente, en la tubería de bucle (que es donada por líneas, como lo entenderá el experto en la técnica). Las mezcladoras estáticas pueden usar un diseño tipo placa para lograr la mezcla mediante el uso de turbulencias intensas en el flujo. Los elementos de la mezcladora estática pueden incluir una serie de elementos de mezcla (por ejemplo, deflectores no móviles) hechos de metal o una diversidad de plásticos. Del mismo modo, la carcasa de una mezcladora estática puede estar hecha de metal. La mezcladora estática puede estar diseñada para incorporar un método para suministrar allí dos corrientes de fluidos. A medida que las corrientes se mueven a través de la mezcladora estática, los elementos de mezcla combinan continuamente los materiales y producen patrones de división de flujo y mezcla radial. La división de flujo se refiere al flujo laminar, donde un material procesado se divide en el borde delantero de los elementos de mezcla, y sigue los canales creados por la forma de los elementos de mezcla. Con cada elemento de mezcla posterior, los canales se dividen aún más, lo que produce un aumento exponencial en la estratificación. La mezcla radial se refiere o bien al flujo turbulento, o al flujo laminar, donde la circulación rotacional de un material procesado alrededor de su propio centro hidráulico en cada canal de la mezcladora provoca una mezcla radial del material. El material procesado se entremezcla para reducir o eliminar gradientes radiales en temperatura, velocidad y/o composición del material.
45
50
55

El proceso de polimerización de transferencia de cadena se puede llevar a cabo como polimerización en fase líquida o en fase gaseosa. Por ejemplo, en un reactor de tanque agitado, los monómeros por ser polimerizados pueden introducirse continuamente junto con cualquier disolvente en fase líquida. De este modo, el reactor contiene una fase líquida compuesta sustancialmente de monómeros junto con el disolvente y el polímero disuelto.
60

El proceso de polimerización en fase gaseosa ejemplar para su uso en la presente memoria es sustancialmente similar a los procesos conocidos utilizados comercialmente a gran escala para la fabricación de polipropileno, copolímeros de etileno/ α -olefina y otros polímeros olefínicos. El proceso en fase gaseosa empleado puede ser, por ejemplo, del tipo que emplea un lecho agitado mecánicamente o un lecho fluidizado con gas, como zona de reacción de polimerización. Los ejemplos incluyen un proceso en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor de polimerización cilíndrico vertical que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero soportado o suspendido sobre una placa perforada o rejilla de fluidización, por un flujo de gas de fluidización.

Los procesos en fase gaseosa pueden utilizar procesos continuos que proporcionan el suministro continuo de reactivos a la zona de reacción del reactor y la eliminación de productos de la zona de reacción del reactor, de manera de proporcionar un entorno de estado estacionario en la macroescala en la zona de reacción del reactor. Los productos pueden recuperarse fácilmente por exposición a presión reducida y temperaturas opcionalmente elevadas (desvolatilización) de acuerdo con técnicas conocidas. Por ejemplo, el lecho fluidizado del proceso de fase gaseosa opera a temperaturas superiores a 50°C (por ejemplo, de 60°C a 110°C y/o de 70°C a 110°C).

Términos relativos a copolímeros de bloques y compuestos de bloques.

La polimerización de transferencia de cadena se puede utilizar para formar una composición de compuesto de bloques que incluye un copolímero de bloques. Los términos pertinentes se discuten a continuación.

"Composición" y términos similares significan una mezcla o combinación de dos o más componentes. Por ejemplo, una composición es la combinación de al menos una poliolefina termoplástica y un interpolímero de bloques. Además, "combinación", "combinación polimérica" y términos similares significan una combinación de dos o más polímeros. Dicha combinación puede ser miscible o no miscible. Dicha combinación puede estar separada por fases o no separada por fases. Dicha combinación puede contener una o más configuraciones de dominio, o no contener dichas configuraciones, según lo determinado por espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica.

"Polímero" significa un compuesto preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo, ya sea de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero, generalmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término interpolímero. El término también abarca todas las formas de interpolímeros, por ejemplo, aleatorios, de bloques, homogéneos, heterogéneos, etc. Además, "interpolímero" y "copolímero" significan un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Estos términos genéricos incluyen tanto copolímeros clásicos, es decir, polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros, como polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

"Polímero a base de etileno" y términos similares significan un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de monómero de etileno polimerizado (sobre la base del peso total de monómeros polimerizables), opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero polimerizado diferente del etileno (tal como al menos uno seleccionado de una α -olefina C_{3-10}), y opcionalmente, al menos un hidrocarburo que incluye al menos un doble enlace de carbono, de manera de formar un interpolímero a base de etileno. Por ejemplo, cuando el polímero a base de etileno es un copolímero, la cantidad de etileno es superior al 50% en peso, sobre la base del peso total del copolímero. Cuando el polímero a base de etileno es un interpolímero de etileno/comonómero/dieno, la cantidad del etileno es mayor que la cantidad del comonómero y la cantidad de dieno. "Unidades derivadas de etileno" y términos similares significan las unidades de un polímero que se formaron a partir de la polimerización de etileno.

"Polímero a base de propileno" y términos similares significan un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de monómero de propileno polimerizado (sobre la base de la cantidad total de monómeros polimerizables), opcionalmente comprende al menos un comonómero polimerizado diferente del propileno (como al menos uno seleccionado de etileno y una α -olefina C_{4-10}), y opcionalmente al menos un hidrocarburo que incluye al menos un doble enlace de carbono, de manera de formar un interpolímero a base de propileno. Por ejemplo, cuando el polímero a base de propileno es un copolímero, la cantidad de propileno es mayor que 50% en peso, sobre la base del peso total del copolímero. "Unidades derivadas de propileno" y términos similares significan las unidades de un polímero que se formaron a partir de la polimerización de monómeros de propileno.

"Polímero a base de α -olefina" y términos similares significan un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de un monómero de α -olefina polimerizado (sobre la base de la cantidad total de monómeros polimerizables), opcionalmente comprende al menos otro comonómero de α -olefina polimerizado que es diferente del monómero de α -olefina polimerizado, y opcionalmente al menos un hidrocarburo que incluye al menos un doble enlace de carbono, para formar un interpolímero a base de α -olefina. Por "monómero y comonómero de α -olefina" se entiende uno de una α -olefina C_{4-10} . "Unidades derivadas de α -olefina" y términos similares significan las unidades de un polímero que se forman a partir de la polimerización de monómeros de α -olefina.

El término "compuesto de bloques" (BC, conforme a sus siglas en inglés) se refiere a una composición que comprende un primer copolímero que tiene un contenido de comonómero total (uno de una α -olefina C_{2-10}) que es mayor que 10% en moles y menor que 95% en moles, un segundo polímero que tiene un contenido de monómero (otro de una

alfa-olefina C₂₋₁₀) y un copolímero de bloques (por ejemplo, un dibloque que tiene un primer segmento y un segundo segmento). El primer segmento del copolímero de bloques es esencialmente de la misma composición que el primer copolímero en el compuesto de bloques, y el segundo segmento del copolímero de bloques es esencialmente de la misma composición que el segundo polímero del compuesto de bloques. El primer copolímero es un polímero a base de etileno, un polímero a base de propileno o un polímero a base de alfa-olefina.

El segundo polímero es un polímero a base de etileno, un polímero a base de propileno o un polímero a base de alfa-olefina. Por ejemplo, el primer copolímero puede ser un copolímero a base de etileno-propileno, y el segundo polímero puede ser polipropileno.

El copolímero de bloques incluye dos o más bloques; por ejemplo, puede ser un copolímero dibloque con dos bloques. En realizaciones ejemplares, el primer copolímero y bloque pueden ser segmentos/bloques "blandos", que son bloques amorfos, sustancialmente amorfos o elastoméricos de unidades polimerizadas. El segundo polímero y bloque pueden ser segmentos/bloques "duros", que son bloques cristalinos de unidades polimerizadas. En consecuencia, en realizaciones ejemplares, el copolímero de bloques comprende dos regiones o segmentos de composición o propiedades poliméricas diferenciadas.

Los segmentos "duros" se refieren a bloques altamente cristalinos de unidades polimerizadas donde el monómero está presente en una cantidad mayor que 90% en moles, mayor que 93% en moles, mayor que 95% en moles y/o mayor que 98% en moles. En otras palabras, el contenido de comonómero total en los segmentos duros es inferior al 2% en moles, inferior al 5% en moles, inferior al 7% en moles y/o inferior al 10% en moles. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todas o sustancialmente todas las unidades de propileno. Por ejemplo, los segmentos duros pueden comprender polipropileno isotáctico. Los segmentos "blandos", por otro lado, se refieren a bloques amorfos, sustancialmente amorfos o elastoméricos de unidades polimerizadas donde el contenido de comonómero total (tal como una α -olefina C₂ y C₄₋₁₀ y/o uno de un dieno) es mayor que 10% en moles y menor que el 90% en moles (por ejemplo, más del 20% en moles y menos del 80% en moles, y/o más del 33% en moles y menos del 75% en moles). Los copolímeros de bloques que contienen bloques duros de alta cristalinidad son polímeros que tienen bloques duros que tienen puntos de fusión superiores a 100°C.

El término "cristalino" se refiere a un polímero o bloque de polímero que posee una transición de primer orden o un punto de fusión cristalino (T_m) según lo determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC, conforme a sus siglas en inglés) o una técnica equivalente. El término puede usarse indistintamente con el término "semicristalino". El término "cristalizable" se refiere a un monómero que puede polimerizarse, de tal manera que el polímero resultante es cristalino. Los polímeros de propileno cristalino pueden tener, sin limitación, densidades de 0,88 g/cc a 0,91 g/cc, y puntos de fusión de 100°C a 170°C. El término "amorfo" se refiere a un polímero que carece de un punto de fusión cristalino, según lo determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o técnica equivalente.

El término "isotáctico" se define como unidades de repetición poliméricas que tienen al menos 70 por ciento de pentadas isotácticas, como se determina por análisis de ¹³C-RMN. "Altamente isotáctico" se define como polímeros que tienen al menos 90 por ciento de pentadas isotácticas. Por ejemplo, un bloque/segmento duro del copolímero de bloques puede ser polipropileno isotáctico.

Ejemplos

El Ejemplo de Trabajo 1 y el Ejemplo Comparativo A se preparan usando un primer reactor de bucle, seguido de un segundo reactor configurado en serie, usando las tasas de alimentación mostradas en la Tabla 1, a continuación. Con respecto al Ejemplo de Trabajo 1, el agente de transferencia de cadena, que es dietil zinc (DEZ), se agrega a la corriente de alimentación de mayor caudal que incluye el disolvente, el propileno y el etileno (el hidrógeno opcional no se alimenta al primer reactor). Con respecto al Ejemplo Comparativo A, el agente de transferencia de cadena se agrega en la corriente de caudal menor, que incluye el catalizador, el cocatalizador-1 y el cocatalizador-2.

El catalizador-1 ([[rel-2',2"-[(1R, 2R)-1,2-ciclohexanodilbis(metilenoxi-KO)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metilo[1,1'-bifenil]-2-olato-κO]] (2 -)]dimetil-hafnio). Cocatalizador-1, una mezcla de sales de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amonio de tetrakis (pentafluorofenil)borato, preparado por reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C₆F₅)₄], sustancialmente como se describe en la Patente de los Estados Unidos Nro. 5.919.9883, Ej. 2., se obtuvo de Boulder Scientific, y se usó sin purificación adicional. El cocatalizador-2 es metilalumoxano modificado (MMAO), adquirido de Akzo Nobel y utilizado sin purificación adicional. CSA es dietil zinc (DEZ), obtenido de Akzo Nobel y utilizado sin purificación adicional. El disolvente es el mezcla de hidrocarburos ISOPAR®E, obtenible de ExxonMobil Chemical Company, y purificada a través de lechos de tamices moleculares 13-X antes de su uso.

Las condiciones del primer reactor y los valores calculados con respecto a las relaciones de tasa de alimentación, el contenido de etileno y el aumento medido de la caída de presión para los Ejemplos de Trabajo 1 a 3 y el Ejemplo Comparativo A son los siguientes:

Tabla 1

	Ej. Comparativo A	Ej. Trabajo 1	Ej. Trabajo 2	Ej. Trabajo 3
Condiciones (valores medidos)				
Temp. control reactor (°C)	154	158	150	150
Alimentación disolvente (kg/h) ((lb/h))	149,7 (330)	164,7 (363)	198,2 (437)	181,9(401)
Alimentación propileno (kg/h) ((lb/h))	2,9 (6,3)	1,9 (4,1)	3,4 (7,5)	2,9 (6,4)
Alimentación etileno (kg/h) ((lb/h))	32,1 (70,7)	23,4 (51,6)	37,9 (83,5)	32,7(72,1)
Alimentación hidrógeno (SCCM)	0	0	70	70
Caudal CSA (kg/h) ((lb/h))	0,9(1,95)	0,5 (1,14)	1,1 (2,53)	0,8 (1,86)
Concentración CSA (ppm)	49508	49994	37504	37504
Concentración propileno salida reactor (g/L)	2,0	1,4	5,7	2,6
Caudal catalizador (kg/h) ((lb/h))	0,7(1,60)	0,5 (1,12)	0,5 (1,09)	0,3 (0,68)
Concentración catalizador (ppm)	284	275	250	250
Caudal cocatalizador-1 (kg/h) ((lb/h))	0,6(1,40)	0,4 (0,97)	0,6(1,28)	0,4 (0,89)
Concentración cocatalizador-1 (ppm)	2996	2996	3997	3497
Caudal cocatalizador-2 (kg/h) ((lb/h))	0,9 (2,05)	0,5 (1,21)	0,4(0,81)	0,7 (1,51)
Concentración cocatalizador-2 (ppm)	995	1970	1995	995
Valores calculados				
Relación alimentación propileno/etileno en el primer reactor (sobre la base de kg/h (lb/h))	8,9	7,9	9,0	8,9
Porcentaje en peso etileno en polímero por balance de masa (polímero que sale del primer reactor)	93,3	94,3	97,2	94,3
Velocidad de aumento en caída de presión en el primer reactor, kPa/día ((psi/día))	117,9(17,10)	7,7(1,11)	1,7 (0,24)	4,6 (0,67)

Con referencia a la Tabla 1, se puede observar tanto para el Ejemplo Comparativo A como para el Ejemplo de Trabajo 1, que la concentración general en ppm de CSA es similar.

- 5 Sin embargo, como se discute a continuación, se observa una diferencia significativa con respecto a los procesos. Además, haciendo referencia a la Tabla 1, se puede observar que para el Ejemplo Comparativo A y para los Ejemplos de Trabajo 1 a 3, a un porcentaje en peso de etileno que varía de 93% en peso a 98% en peso para un producto polimérico en un primer reactor, se observa un aumento de caída de presión significativamente mayor por día para el Ejemplo Comparativo A en relación con los Ejemplos de Trabajo 1 a 3. Por ejemplo, la caída de presión promedio por día aumenta al menos 15 veces cuando se agrega CSA con catalizadores en lugar de solventes y monómeros. Por ejemplo, al añadir un agente de transferencia de cadena, un disolvente y los uno o más monómeros polimerizables de alfa olefina C₂ a C₁₀ (por ejemplo, etileno y una o dos alfa olefinas C₃ a C₁₀ y/o etileno y propileno) juntos como una alimentación al primer reactor, el aumento promedio de la caída de presión por día puede disminuirse al menos 15 veces en relación con la adición del agente de transferencia de cadena, el catalizador, el cocatalizador-1 y el cocatalizador-2 juntos como una alimentación al primer reactor. Esto puede realizarse para productos que tienen un contenido de etileno similar ($\pm 10\%$ en peso de etileno) para los polímeros que salen del primer reactor.

Para evaluar los procesos, se observa una caída de presión (en kPa (psi)) a través de una bomba de recirculación del

5 primer reactor de bucle para los Ejemplos de trabajo 1 a 3 y el Ejemplo Comparativo A, durante un período de 17 días de operación continua. El aumento de la caída de presión se registra como un cambio en la presión en psi por día (período de 24 horas); de este modo, el aumento de la caída de presión observado es un promedio durante el período de 17 días de operación continua. Por otra parte, a una caída de presión de al menos 551,6 kPa (80 psi), se supone que se ha producido una cantidad significativa de impurezas del reactor en el equipo específico utilizado para estos dos ejemplos, y que el sistema debe apagarse para la limpieza. Con referencia a la FIG. 3, se muestra que se produce una caída de presión más baja y un aumento significativamente menor en la caída de presión a través de la bomba para los Ejemplos de Trabajo 1 a 3, en comparación con el Ejemplo Comparativo A. Haciendo referencia a la FIG. 4, también se muestra que se obtiene un porcentaje significativamente menor de aumento en la caída de presión para los Ejemplos de Trabajo 1 a 3 en comparación con el Ejemplo Comparativo A. Además, como se muestra en las FIGS. 5 y 6, está claro que la cantidad de impurezas observadas para una mezcladora estática dentro del reactor de bucle es significativamente mayor con respecto al Ejemplo Comparativo A (como se muestra en la Figura 5), en comparación con el Ejemplo de Trabajo 1 (como se muestra en la FIG. 6).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la polimerización de uno o más monómeros de alfa-olefina C₂ a C₁₀ polimerizables para formar un copolímero de bloques que comprende dos o más regiones o segmentos de composición o propiedades poliméricas diferenciadas, el proceso comprende:
- 5 (A) alimentar una primera mezcla que incluye un agente de transferencia de cadena, un disolvente, el uno o más monómeros polimerizables de alfa-olefina C₂ a C₁₀, y opcionalmente hidrógeno, en un primer reactor o primera zona de reactor;
- (B) alimentar una segunda mezcla que incluye al menos un catalizador de polimerización de olefinas y al menos un cocatalizador en el primer reactor o primera zona de reactor, donde la segunda mezcla está
- 10 separada de la primera mezcla antes de entrar en el primer reactor o primera zona de reactor;
- (C) poner en contacto la primera mezcla y la segunda mezcla en condiciones de polimerización en el primer reactor o primera zona de reactor, para formar una mezcla de reacción que se caracteriza por la formación de cadenas poliméricas a partir de uno o más monómeros de alfa-olefina C₂ a C₁₀ polimerizables;
- (D) proporcionar la mezcla de reacción a un segundo reactor o segunda zona de reactor, y opcionalmente
- 15 añadir uno o más solventes, monómeros de alfa-olefina polimerizables C₂ a C₁₀ y/o catalizadores adicionales; y
- (E) permitir que ocurra la polimerización en al menos uno del primer reactor o primera zona del reactor y el segundo reactor o segunda zona de reactor para formar cadenas de polímeros que se diferencian de las cadenas de polímeros formadas en (C), de modo que las moléculas de polímero resultantes comprenden dos
- 20 o más bloques químicamente o físicamente distinguibles.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el proceso se caracteriza por la adición del agente de transferencia de cadena solo a la mezcla de reacción antes de (C) dentro de la primera mezcla, y excluido de la segunda mezcla.
3. El proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la primera mezcla tiene un caudal en
- 25 libras por hora hacia el primer reactor o primera zona de reactor, que es de 95 veces a 1.000.000 de veces mayor que el caudal en libras por hora de la segunda mezcla en el primer reactor o primera zona de reactor.
4. El proceso según la reivindicación 3, en donde la primera mezcla es más fría que una temperatura en el primer reactor o primera zona de reactor cuando entra en el primer reactor o primera zona de reactor.
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente de transferencia de cadena
- 30 es el agente de transferencia que es un compuesto de trihidrocarbilo aluminio o dihidrocarbilo zinc que contiene de 1 a 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo.
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el uno o más monómeros polimerizables incluyen propileno y etileno, que se alimentan al primer reactor o primera zona de reactor con el agente de transferencia de cadena en (A).
7. El proceso según la reivindicación 6, en donde se añaden propileno y etileno adicionales en (D), que se
- 35 alimentan al segundo reactor o segunda zona de reactor sin el agente de transferencia de cadena en (D).
8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde se forma un compuesto de bloques en el segundo reactor o segunda zona de reactor, donde el compuesto de bloques incluye un primer polímero a base de alfa-olefina C₂ a C₁₀, un segundo polímero a base de alfa-olefina C₂ a C₁₀ diferente del primer polímero a base de alfa-olefina C₂ a C₁₀, y el copolímero de bloques que incluye un primer segmento que es esencialmente de la misma
- 40 composición que el primer polímero a base de alfa-olefina C₂ a C₁₀, y un segundo segmento que es esencialmente de la misma composición que el segundo polímero a base de alfa-olefina C₂ a C₁₀.
9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde:
- 45 el primer reactor o primera zona de reactor es una primera zona de reactor, y el segundo reactor o segunda zona de reactor es una segunda zona de reactor, y
- la primera mezcla se alimenta a la primera zona de reactor, o tanto a la primera como a la segunda zonas de reactor, en serie o en paralelo, y se permite que ocurra la polimerización o bien en la primera zona de reactor, o en la primera y la segunda zonas de reactor en paralelo.

FIG. 1

Técnica relacionada

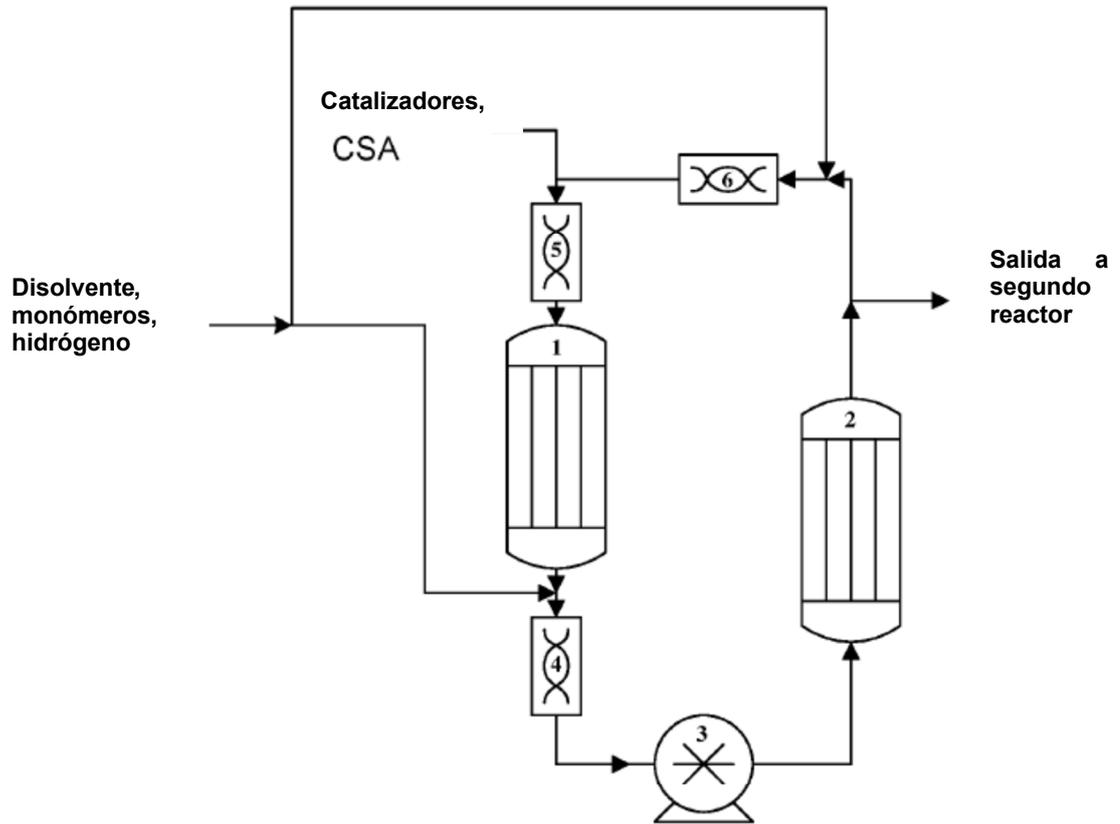


FIG. 2

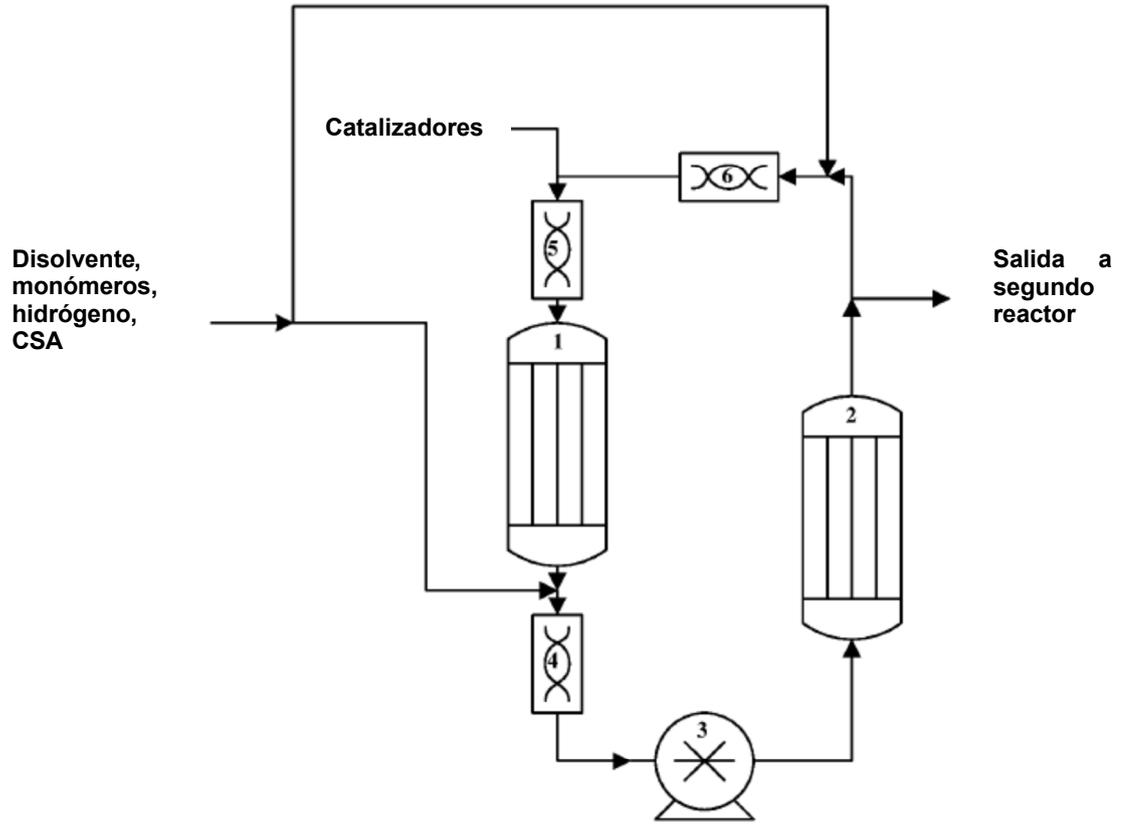


FIG. 3A

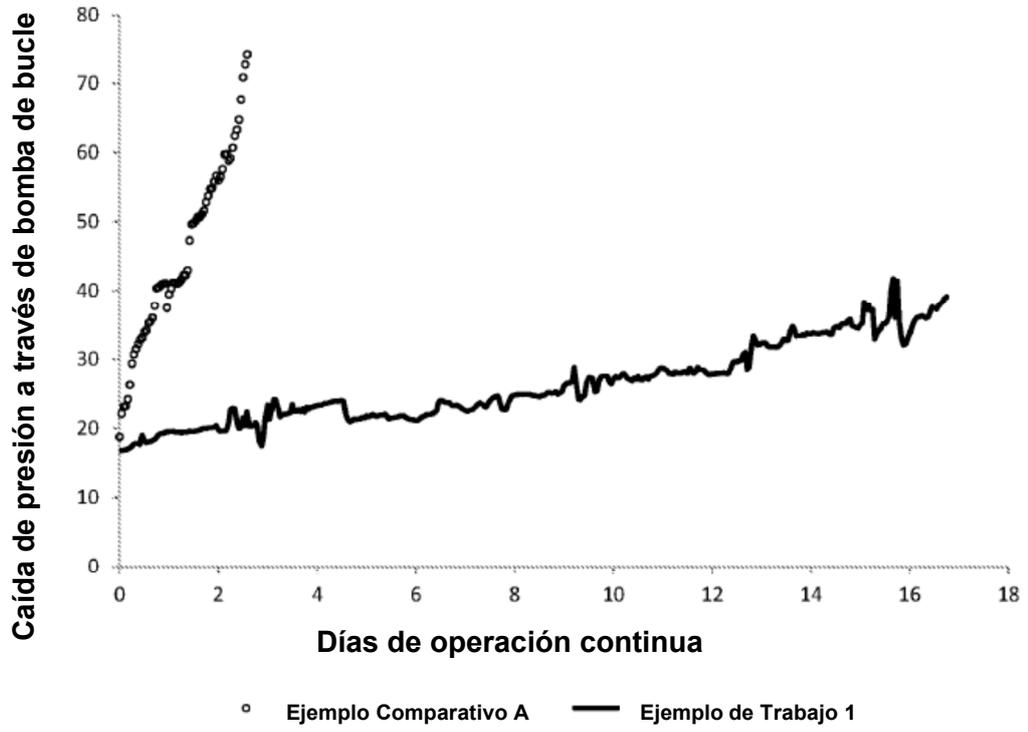


FIG. 3B

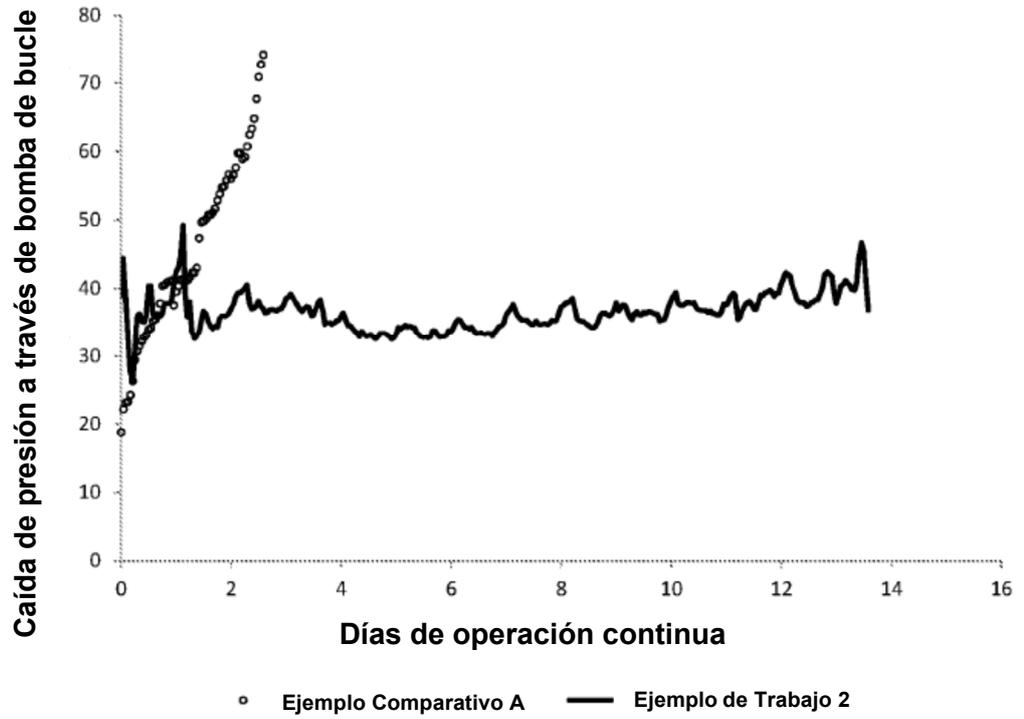


FIG. 3C

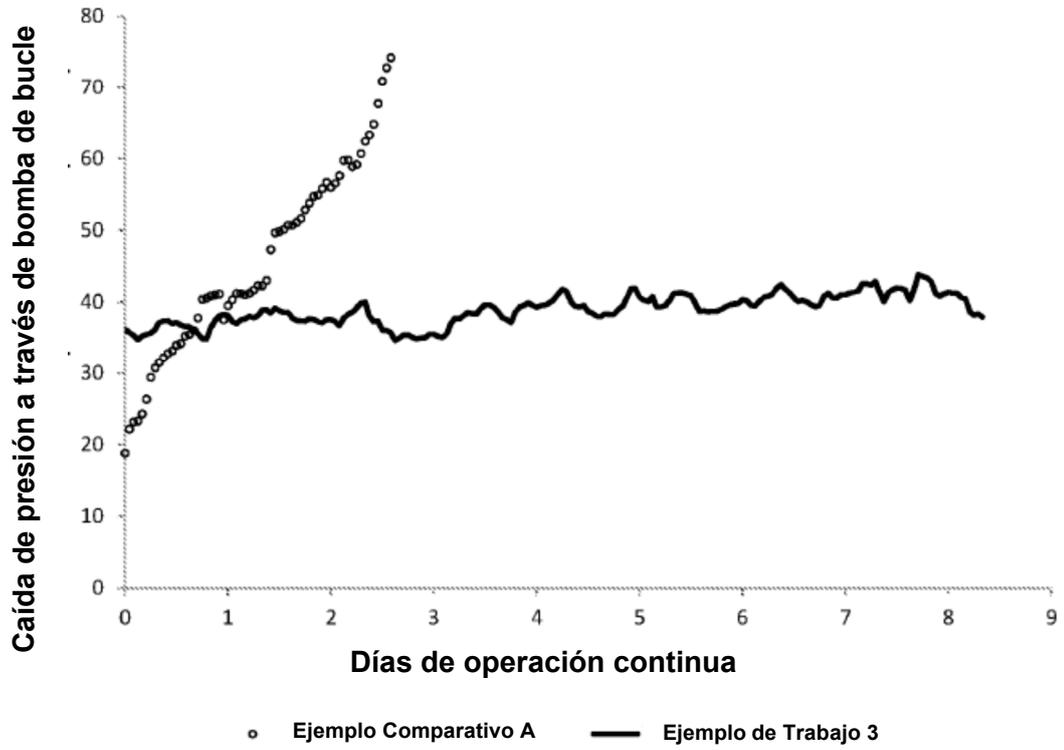


FIG. 4A

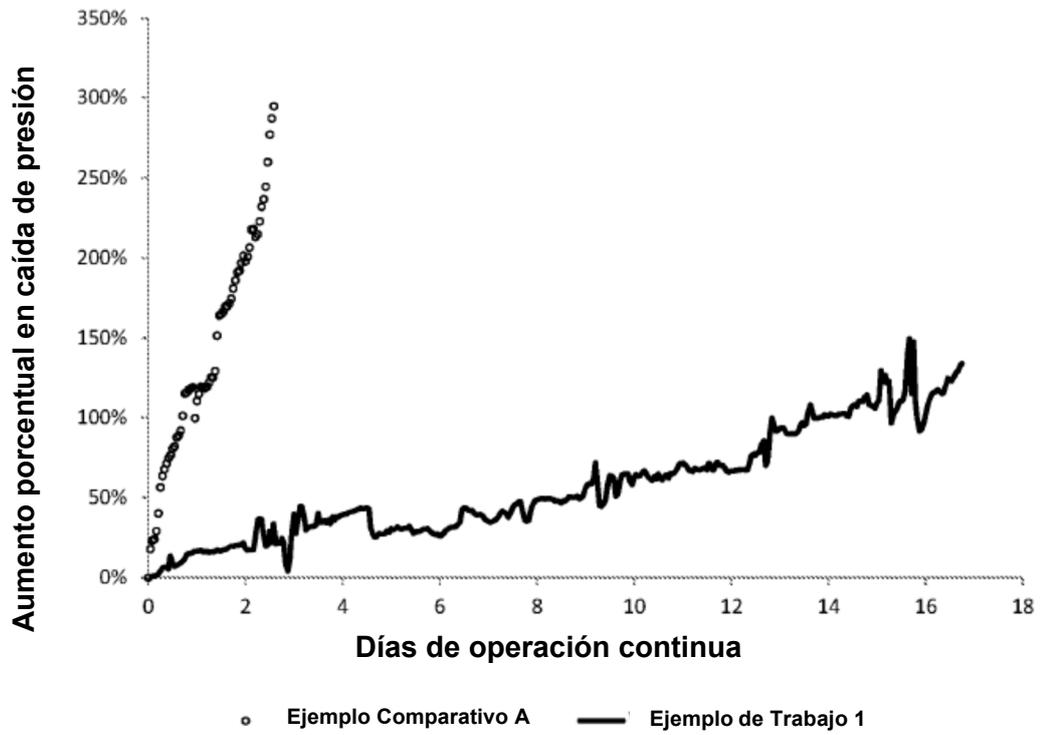


FIG. 4B

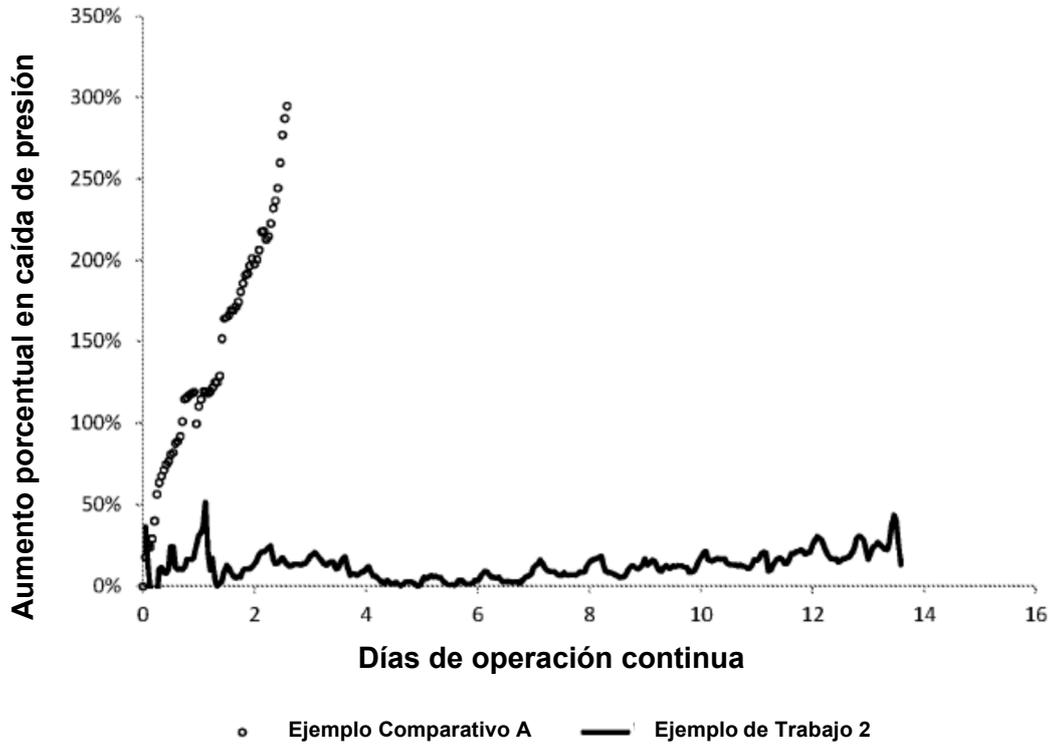


FIG. 4C

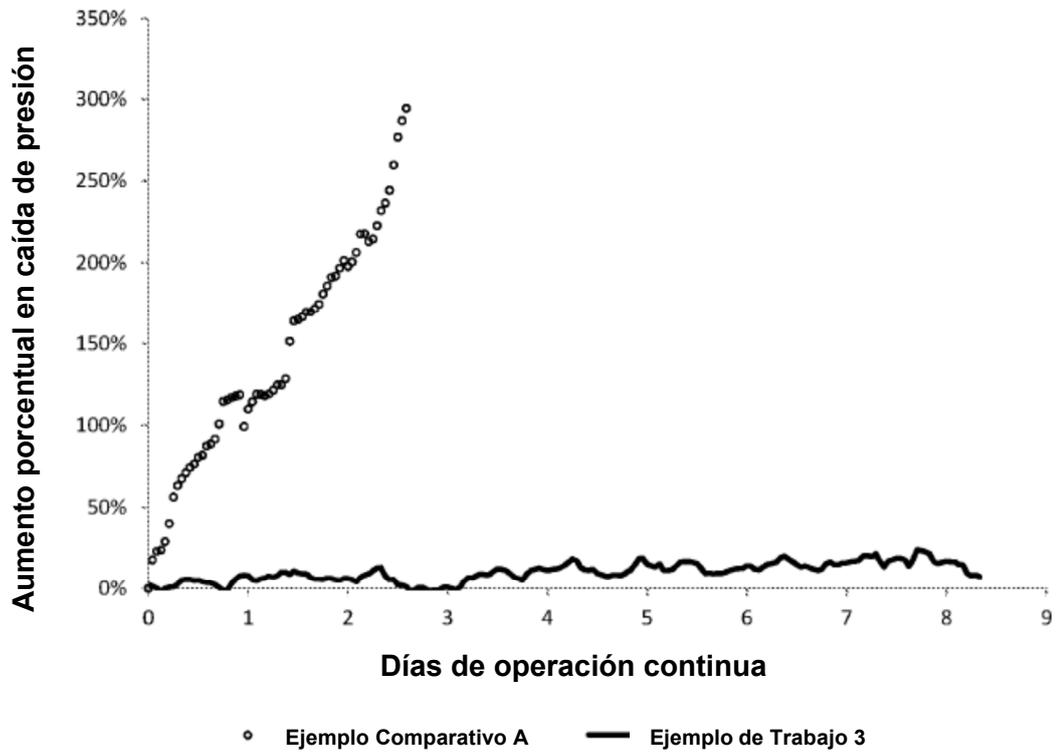


FIG. 5

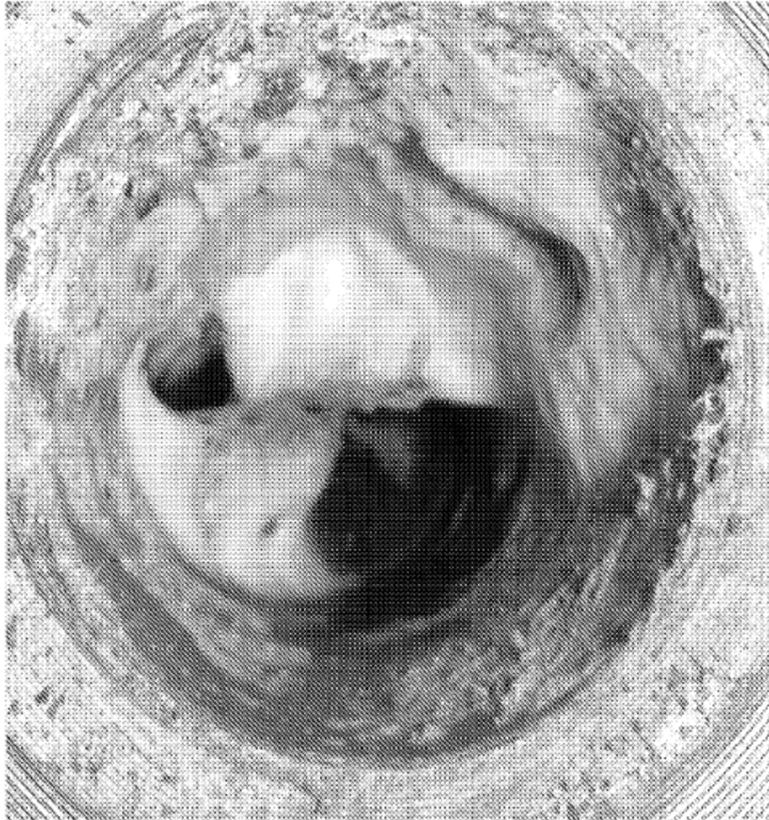


FIG. 6

