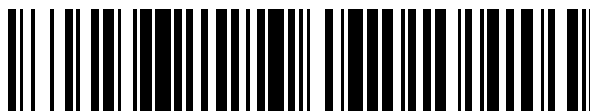


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 649**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01)
B29B 9/16 (2006.01)
B29C 48/04 (2009.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/14 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2015 PCT/EP2015/078823**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091803**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2015 E 15807848 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3230348**

54 Título: **Procedimiento para producir gránulos de copolímeros de propileno**

30 Prioridad:

08.12.2014 EP 14196772

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2020

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**SANDHOLZER, MARTINA;
BERNREITNER, KLAUS;
BRAUN, HERMANN;
PROKSCHI, HERMANN;
SCHREIEDER, ULRICH;
SCHRÖDER, FRANK;
HAGER, THOMAS;
KLIMKE, KATJA y
GAHLEITNER, MARKUS**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 790 649 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir gránulos de copolímeros de propileno

5 **Sector de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir polímeros de propileno. Especialmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir copolímeros blandos de propileno en forma de gránulos.

10

Problema a resolver

Los copolímeros de propileno, con un comonomero seleccionado entre etileno y alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono y que contienen del 7 al 20 % en peso de comonomero y un contenido de fracción soluble en xileno frío (XCS, de *Xylene Cold Soluble*) del 20 al 60 % en peso, tienen una combinación única de blandura, resistencia a la esterilización en autoclave, resistencia al impacto y propiedades ópticas.

15

20

En el procedimiento de producción de polímeros, generalmente, el polímero se extruye y se corta en gránulos. En la etapa de extrusión, el polímero se calienta y se funde. La masa fundida se presiona a través de una hilera, generalmente dentro de un baño de agua. Las hebras fundidas solidifican entonces debido al efecto de enfriamiento del agua. Después de la hilera, hay generalmente un cortador giratorio que corta las hebras solidificadas en gránulos. Los gránulos se secan y se transportan a un silo para su almacenamiento y envasado.

25

Una etapa utilizada frecuentemente para secar los gránulos es hacer pasar la suspensión que contiene agua y los gránulos a un tamiz. El agua pasa a través del tamiz mientras que los gránulos quedan atrapados y son transportados a las siguientes etapas del procedimiento.

30

35

Sin embargo, debido a que el polímero es blando, los gránulos tienden a adherirse, por ejemplo, a las paredes del aparato del procedimiento. Especialmente, los gránulos tienen una fuerte tendencia a adherirse entre sí, por ejemplo, durante la granulación, el transporte o el almacenamiento. Dado que estos copolímeros blandos tienen un alto contenido de comonomero, del 7 al 20 %, la velocidad de cristalización se reduce, lo que contribuye a estas tendencias de adhesión y agregación. Esto puede ocasionar problemas en el procedimiento de granulación en sí mismo y también en el taponamiento de la tubería de transporte o el contenedor de almacenamiento. Además, se pueden producir alteraciones en las etapas posteriores del procedimiento destinadas a conformar artículos de utilización final a partir de los gránulos. La formación de múltiplos (tal como dobles) en gran cantidad en el procedimiento de granulación es un claro signo de la calidad reducida del gránulo.

40

La Patente EP-A-2368921 da a conocer un procedimiento para producir partículas de polipropileno blando directamente en un procedimiento de polimerización, en el que las partículas tienen una capacidad de flujo mejorada. La patente no se refiere a un procedimiento para mejorar el flujo de los gránulos de polímero obtenidos después de la etapa de extrusión.

45

La Patente US-A-4451589 da a conocer un procedimiento en el que los polímeros de propileno se trataron en una extrusora en presencia de un agente generador de radicales libres. La patente no analiza específicamente los copolímeros blandos de propileno que contienen del 7 al 20 % en peso de comonomero, respectivamente, con un contenido de fracción soluble en xileno frío (XCS) del 20 al 60 % en peso. El índice de fluidez del polímero en los ejemplos estaba inicialmente entre 10 y 60 g/10 min y se aumentó después de la etapa de extrusión a entre 400 y 600 g/10 min.

50

Además, las Patentes US-A-4822546 y US-A-5611983 se refieren al tratamiento de polipropileno en una extrusora en presencia de un agente generador de radicales libres. Se utilizaron tipos especiales de hileras para obtener una forma suave de los gránulos.

55

La Patente US-A-2004/0209082 da a conocer un procedimiento para recubrir gránulos de polímero pegajoso o blando. Los gránulos se recubrieron con polvo fino seleccionado entre talco, silicato de magnesio, silicato de calcio, carbonato de calcio, celulosa, fibra de madera, cera de poliolefina y sílice. Los polvos se utilizaron junto con un aglutinante. Estos agentes de recubrimiento y aglutinantes terminarán en los artículos finales producidos a partir de estos polímeros, deteriorando su rendimiento mecánico y óptico.

60

La Patente JP-A-2004285142 da a conocer un procedimiento en el que los gránulos se cortan bajo agua y la temperatura del agua de enfriamiento, la concentración del polímero en el agua y la temperatura de cristalización del polímero cumplen una desigualdad específica. Los requisitos respectivos para el diseño del polímero limitan la libertad de diseño en términos de rendimiento mecánico y óptico.

65

La Patente WO-A-2007/093376 da a conocer un procedimiento en el que se utiliza un polímero, que se ha nucleado utilizando un agente nucleante polimérico, en una cantidad de hasta el 50 %, de la manera más preferente, hasta el

10 %, para nuclear un polímero no nucleado. Los aspectos de la granulación no se analizan en este documento.

La Patente WO-A-2013144060 da a conocer una composición polimérica que comprende un copolímero heterofásico de propileno con etileno y un elastómero basado en estireno. En la sección de ejemplos, se produjo RAHECO 4 polimerizando propileno y comonomero en presencia de un catalizador de polimerización que se había prepolimerizado con vinilciclohexano. Se notificó que el contenido del polivinilciclohexano en el polímero final era de 200 ppm. El polímero de RAHECO 4 producido en el reactor tenía un MFR₂ de 1,8 g/10 min. El polímero se sometió posteriormente a reducción de viscosidad por craqueo térmico y el polímero final tenía un MFR₂ de 3,5 g/10 min. Los aspectos de la granulación no se analizan en este documento.

La Patente WO-A-2013144061 tiene una divulgación similar a la Patente WO-A-2013144060 y la divulgación para RAHECO 2 en la sección de ejemplos corresponde a la de RAHECO 4 de la Patente WO-A-2013144060.

La Patente WO-A-2014075972 da a conocer una composición polimérica que comprende un copolímero heterofásico, preferentemente, nucleado en α , en el que el agente nucleante es, preferentemente, un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano. En los ejemplos se utilizó un catalizador que había sido prepolimerizado con vinilciclohexano. Se notificó que el contenido de polivinilciclohexano en el polímero final era de 200 ppm. Los aspectos de la granulación no se analizan en este documento.

La Patente WO-A-2014075973 tiene una divulgación similar a la Patente WO-A-2014075972.

La Patente WO-A-2014090818 da a conocer un copolímero de propileno con etileno que se había nucleado utilizando un agente nucleante que, preferentemente, era un polímero de vinilcicloalcano, tal como vinilciclohexano. En los ejemplos se utilizó un catalizador que había sido prepolimerizado con vinilciclohexano. Se notificó que el contenido de polivinilciclohexano en el polímero final era de 200 ppm. Los aspectos de la granulación no se analizan en este documento.

A pesar del estado de la técnica anterior, todavía existe la necesidad de un procedimiento económico, seguro y eficiente para producir gránulos de copolímeros de propileno blandos que reduzca la tendencia a la aglomeración de los gránulos. Se desea especialmente que, en el procedimiento que tiene los beneficios mencionados anteriormente, se reduzca la fracción de gránulos parcialmente fusionados, también conocidos como múltiplos.

Características de la invención

La presente invención da a conocer un procedimiento para extruir y granular un copolímero de propileno que tiene un contenido de comonomero del 5 al 40 % molar, un índice de fluidez MFR₂, medido a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, de 0,5 a 15 g/10 min y un contenido de fracción soluble en xileno frío (XCS) del 20 al 60 % en peso, comprendiendo dicho procedimiento extruir el copolímero de propileno a través de una hilera dentro de una granuladora subacuática y cortar las hebras del copolímero de propileno en gránulos en la granuladora subacuática, en el que la proporción del caudal másico del copolímero de propileno respecto al caudal másico del agua de enfriamiento es de 0,020 a 0,060; y el copolímero de propileno comprende un agente nucleante polimérico, por lo que el copolímero de propileno y el agente nucleante polimérico forman una composición, y por lo que la composición tiene una temperatura de cristalización, tal como se determina mediante DSC, a una velocidad de barrido de 10 °C/min, en el intervalo de 114 a 126 °C.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a un procedimiento de extrusión de copolímeros blandos de propileno (A) y corte del material extruido en gránulos. Los gránulos producidos mediante el procedimiento han mejorado el comportamiento en las etapas posteriores del procedimiento y son menos propensos a la aglomeración y la obstrucción. De este modo, se reduce el tiempo de inactividad en las etapas del procedimiento que siguen a la extrusión. Además, los gránulos tienen una tendencia reducida a causar problemas en silos y envases.

Los copolímeros de propileno (A) implicados en el procedimiento de la presente invención son copolímeros blandos de propileno. Especialmente, los copolímeros blandos de propileno (A) son copolímeros heterofásicos de propileno, que comprenden una matriz semicristalina y una fase dispersa amorfa.

El copolímero de propileno (A) tiene un contenido de comonomero del 5 al 40 % molar, preferentemente, del 8 al 35 % molar, más preferentemente, del 10 al 30 % molar y, de manera especialmente preferente, del 10 al 25 % molar. Además, el copolímero de propileno (A) tiene un índice de fluidez MFR₂, medido a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, de 0,5 a 15 g/10 min, preferentemente, de 1 a 10 g/10 min. Además, el copolímero de propileno (A) tiene, preferentemente, un contenido de material soluble en xileno frío del 20 al 60 % en peso, más preferentemente, del 25 al 55 % en peso, aún más preferentemente, del 30 al 52 % en peso y, en particular, del 35 al 50 % en peso. Además, el copolímero de propileno (A) tiene, preferentemente, un módulo de flexión de 200 a 600 MPa, más preferentemente, de 200 a 500 MPa, y aún más preferentemente, de 250 a 400 MPa.

Los copolímeros de propileno que son útiles en el procedimiento de la presente invención son, como tales, conocidos por el experto en la materia y se dan a conocer, entre otros, en las Patentes EP-A-2546298, EP-A-2548920, EP-A-2557096, EP-A-2557118, EP-A-2615135, EP-A-2573134 y WO-A-2013/092624.

5 Copolímeros heterofásicos de propileno

El copolímero de propileno (A) es, preferentemente, un copolímero heterofásico de propileno. En estos polímeros existe una matriz semicristalina en la que se dispersa una fase amorfa elastomérica.

10 La matriz puede ser un homopolímero de propileno o un copolímero aleatorio de propileno con, como mínimo, un comonómero seleccionado entre el grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas y dienos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, tiene un índice de fluidez MFR₂ de 0,5 a 20 g/10 min, más preferentemente, de 1 a 10 g/10 min. Además, si es un copolímero aleatorio, entonces contiene, preferentemente, de 0,1 al 15 % molar del comonómero, más preferentemente, de 1 al 10 % molar.

15 El componente elastomérico es un copolímero aleatorio de propileno con, como mínimo, un comonómero seleccionado entre el grupo que consiste en etileno y alfa-olefinas y dienos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. El componente elastomérico contiene, normalmente, del 20 al 80 % molar, preferentemente, del 25 al 75 % molar y, aún más preferentemente, del 30 al 70 % molar del o de los comonómeros.

20 Normalmente, el copolímero heterofásico contiene del 50 al 85 % en peso, preferentemente, del 50 al 80 % en peso y, aún más preferentemente, del 55 al 75 % de la matriz y del 15 al 50 % en peso, preferentemente, del 20 al 50 % en peso y, aún más preferentemente, del 25 al 45 % en peso del copolímero elastomérico.

25 El copolímero heterofásico se puede producir en cualquier procedimiento de polimerización adecuado, tal como polimerización en suspensión o en fase gaseosa o una combinación de los mismos. Sin embargo, dado que el copolímero heterofásico comprende dos componentes, la matriz y la fase elastomérica, generalmente se necesitan, como mínimo, dos etapas de polimerización para producir el copolímero heterofásico.

30 Cuando la polimerización se realiza en suspensión, las partículas de polímero formadas en la polimerización, conjuntamente con el catalizador fragmentado y disperso dentro de las partículas, se suspenden en el hidrocarburo fluido. La suspensión se agita para permitir la transferencia de reactivos desde el fluido al interior de las partículas.

35 La polimerización en suspensión es, preferentemente, una polimerización denominada "en masa". Por "polimerización en masa" se entiende un procedimiento en el que la polimerización se lleva a cabo en un monómero líquido esencialmente en ausencia de un diluyente inerte. Sin embargo, como sabe un experto en la materia, los monómeros utilizados en la producción comercial nunca son puros, sino que siempre contienen hidrocarburos alifáticos como impurezas. Por ejemplo, el monómero de propileno puede contener hasta el 5 % de propano como impureza. Como el propileno se consume en la reacción y también se recicla desde el efluente de la reacción de regreso a la polimerización, los componentes inertes tienden a acumularse y, por lo tanto, el medio de reacción puede comprender hasta el 40 % en peso de otros compuestos distintos del monómero. Sin embargo, se debe entender que dicho procedimiento de polimerización todavía está dentro del significado de "polimerización en masa", tal como se ha definido anteriormente.

45 La temperatura en la polimerización en suspensión es, normalmente, de 50 a 110 °C, preferentemente, de 60 a 100 °C y, en particular, de 65 a 95 °C. La presión es de 1 a 150 bar, preferentemente, de 10 a 100 bar.

50 La polimerización en suspensión se puede realizar en cualquier reactor conocido utilizado para la polimerización en suspensión. Entre estos reactores se incluyen un reactor de tanque agitado continuo y un reactor de bucle. Es especialmente preferente realizar la polimerización en un reactor de bucle. En estos reactores, la suspensión se hace circular a alta velocidad a lo largo de una tubería cerrada utilizando una bomba de circulación. Los reactores de bucle son conocidos de manera general en la técnica y se dan ejemplos, por ejemplo, en las Patentes US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 y US-A-5391654.

55 La suspensión se puede retirar del reactor de forma continua o intermitente, preferentemente, de forma continua. La retirada continua se da a conocer, entre otras, en las Patentes EP-A-891990, EP-A-1415999, EP-A-1591460 y EP-A-1860125. La retirada continua se puede combinar con un procedimiento de concentración adecuado, tal como se da a conocer en las Patentes EP-A-1860125 y EP-A-1591460.

60 En la etapa de polimerización en suspensión también se pueden introducir otros componentes, tal como se conoce en la técnica. Por lo tanto, se puede utilizar hidrógeno para controlar el peso molecular del polímero. También se pueden introducir aditivos de procedimiento en el reactor para facilitar una operación estable del procedimiento.

65 Cuando la etapa de polimerización en suspensión está seguida por una etapa de polimerización en fase gaseosa, es preferente conducir la suspensión directamente a la zona de polimerización en fase gaseosa sin una etapa rápida entre las etapas. Este tipo de alimentación directa se da a conocer en las Patentes EP-A-887379, EP-A-887380,

EP-A-887381 y EP-A-991684.

Cuando la polimerización se realiza en fase gaseosa, se puede realizar en un reactor de lecho fluidizado, en un reactor de lecho fluidizado rápido o en un reactor de lecho asentado o en cualquier combinación de los mismos. Preferentemente, la polimerización se realiza en un reactor de lecho fluidizado.

En un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, se copolimeriza el propileno en presencia del catalizador de polimerización en una corriente de gas que se mueve hacia arriba. El reactor contiene normalmente un lecho fluidizado que comprende las partículas de polímero en crecimiento que contienen el catalizador activo ubicado sobre una rejilla de fluidización.

El lecho polimérico se fluidifica con la ayuda del gas de fluidización, que comprende propileno, el o los comonomeros, posibles controladores de crecimiento de la cadena o agentes de transferencia de cadena, tales como hidrógeno y posible gas inerte. El gas de fluidización se introduce en una cámara de entrada en el fondo del reactor. Para asegurarse de que el flujo de gas se distribuya uniformemente sobre el área superficial de la sección transversal de la cámara de entrada, el tubo de entrada puede estar equipado con un elemento divisor de flujo, tal como se conoce en la técnica, por ejemplo, de las Patentes US-A-4933149 y EP-A-684871. Se pueden añadir uno o más de los componentes mencionados anteriormente continuamente al gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas, entre otras, por la reacción o la retirada del producto.

Desde la cámara de entrada, el flujo de gas se hace pasar hacia arriba a través de la rejilla de fluidización hacia el lecho fluidizado. El propósito de la rejilla de fluidización es dividir el flujo de gas de manera uniforme a través del área de la sección transversal del lecho. A veces, la rejilla de fluidización puede estar dispuesta para establecer una corriente de gas para barrer a lo largo de las paredes del reactor, tal como se da a conocer en la Patente WO-A-2005/087361. Se dan a conocer otros tipos de rejillas de fluidización, entre otras, en las Patentes US-A-4578879, EP 600414 y EP-A-721798. Se ofrece una descripción general en Geldart and Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidised Beds, Powder Technology, vol. 42, 1985.

El gas de fluidización pasa a través del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas de fluidización debe ser mayor que la velocidad mínima de fluidización de las partículas contenidas en el lecho fluidizado, dado que, de lo contrario, no se produciría la fluidización. Por otro lado, la velocidad del gas debe ser menor que la velocidad de inicio del transporte neumático, dado que, de lo contrario, todo el lecho sería arrastrado con el gas de fluidización. La velocidad mínima de fluidización y la velocidad de inicio del transporte neumático se pueden calcular cuando se conocen las características de las partículas utilizando prácticas de ingeniería comunes. Se ofrece una descripción general, entre otros en Geldart: Gas Fluidisation Technology, J. Wiley & Sons, 1986.

Cuando el gas de fluidización se pone en contacto con el lecho que contiene el catalizador activo, los componentes reactivos del gas, tales como los monómeros y los agentes de transferencia de cadena, reaccionan en presencia del catalizador para producir el producto polimérico. Al mismo tiempo, el gas se calienta por el calor de reacción.

El gas de fluidización sin reaccionar se elimina de la parte superior del reactor y se enfría en un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción. El gas se enfría a una temperatura más baja que la del lecho para evitar que el lecho se caliente debido a la reacción. Es posible enfriar el gas a una temperatura en la que una parte del mismo se condensa. Cuando las gotas de líquido entran en la zona de reacción, se vaporizan. El calor de vaporización contribuye entonces a la eliminación del calor de reacción. Este tipo de operación se denomina modo condensado y sus variaciones se dan a conocer, entre otras, en las Patentes WO-A-2007/025640, US-A-4543399, EP-A-699213 y WO-A-94/25495. También es posible añadir agentes de condensación en la corriente de gas reciclado, tal como se da a conocer en la Patente EP-A-696293. Los agentes de condensación son componentes no polimerizables, tales como n-pentano, isopentano, n-butano o isobutano, que se condensan, como mínimo, parcialmente en el refrigerador.

El gas se comprime y se recicla en la cámara de entrada del reactor. Antes de la entrada en el reactor, se introducen reactivos frescos en la corriente de gas de fluidización para compensar las pérdidas causadas por la reacción y la retirada del producto. En general, se sabe analizar la composición del gas de fluidización e introducir los componentes del gas para mantener la composición constante. La composición real está determinada por las propiedades deseadas del producto y el catalizador utilizado en la polimerización.

El catalizador se puede introducir en el reactor de varias maneras, ya sea de forma continua o intermitente. Entre otras, las Patentes WO-A-01/05845 y EP-A-499759 dan a conocer estos procedimientos. En los casos en los que el reactor de fase gaseosa es parte de una cascada de reactores, el catalizador se dispersa generalmente dentro de las partículas de polímero de la etapa de polimerización anterior. Las partículas de polímero se pueden introducir en el reactor de fase gaseosa, tal como se da a conocer en las Patentes EP-A-1415999 y WO-A-00/26258. Especialmente, si el reactor anterior es un reactor de suspensión, es ventajoso alimentar la suspensión directamente en el lecho fluidizado del reactor de fase gaseosa, tal como se da a conocer en las Patentes EP-A-887379, EP-A-887380, EP-A-887381 y EP-A-991684.

El producto polimérico se puede retirar del reactor de fase gaseosa de forma continua o intermitente. También se pueden utilizar combinaciones de estos procedimientos. La retirada continua se da a conocer, entre otras, en la Patente WO-A-00/29452. La retirada intermitente se da a conocer, entre otras, en las Patentes US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 y EP-A-579426.

La parte superior del reactor de fase gaseosa puede incluir una denominada zona de desagregación. En dicha zona, el diámetro del reactor aumenta para reducir la velocidad del gas y permitir que las partículas que se transportan desde el lecho con el gas de fluidización se depositen nuevamente en el lecho.

El nivel del lecho se puede observar mediante diferentes técnicas conocidas en la técnica. Por ejemplo, la diferencia de presión entre el fondo del reactor y una altura específica del lecho se puede registrar a lo largo de todo el reactor y el nivel del lecho se puede calcular en función de los valores de diferencia de presión. Este cálculo produce un nivel promediado en el tiempo. También es posible utilizar sensores ultrasónicos o sensores radiactivos. Con estos procedimientos se pueden obtener niveles instantáneos, que por supuesto se pueden promediar con el tiempo para obtener un nivel de lecho promediado en el tiempo.

Se pueden introducir también agentes antiestáticos en el reactor de fase gaseosa si es necesario. Los agentes antiestáticos adecuados y los procedimientos para utilizarlos se dan a conocer, entre otros, en las Patentes US-A-5026795, US-A-4803251, US-A-4532311, US-A-4855370 y EP-A-560035. Suelen ser compuestos polares e incluyen, entre otros, agua, cetonas, aldehídos y alcoholes.

El reactor también puede incluir un agitador mecánico para facilitar aún más la mezcla dentro del lecho fluidizado. Un ejemplo de diseño de agitador adecuado se da en la Patente EP-A-707513.

Normalmente, el reactor de polimerización en lecho fluidizado funciona a una temperatura dentro del intervalo de 50 a 100 °C, preferentemente, de 65 a 90 °C. De manera adecuada, la presión es de 10 a 40 bar, preferentemente, de 15 a 30 bar.

El catalizador de polimerización puede ser cualquier catalizador de polimerización adecuado conocido en la técnica que sea capaz de producir polipropileno y que tenga la estereoselectividad deseada. De este modo, el catalizador puede ser un catalizador de metalloceno, tal como los dados a conocer en las Patentes EP-A-629631, EP-A-629632, WO-A-00/26266, WO-A-02/002576, WO-A-02/002575, WO-A-99/12943, WO-A-98/40331, EP-A-776913, EP-A-1074557 y WO-A-99/42497 o un catalizador Ziegler-Natta, tal como los dados a conocer en las Patentes WO-A-2003/000757, WO-A-2003/000754, WO-A-2004/029112, WO-A-2007/137853, WO-A-2012/007430, EP-A-2610271, EP-A-261027 y EP-A-2610272. Preferentemente, el catalizador es un catalizador Ziegler-Natta que comprende un componente sólido, comprendiendo el componente sólido magnesio, titanio, halógeno y un donador interno de electrones; un compuesto de alquilaluminio; y un donador de electrones externo.

El compuesto de alquilaluminio es, preferentemente, un trialquilaluminio y, más preferentemente, se selecciona entre el grupo que consiste en trietilaluminio, tri-isobutilaluminio, trimetilaluminio, tri-n-hexilaluminio y tri-n-octilaluminio y sus mezclas.

El donador de electrones externo es, preferentemente, un éter de silicio y, más preferentemente, se selecciona entre el grupo que consiste en dicitlopentildimetoxisilano, ciclohexilmetildimetoxisilano y dietilaminotrietoxisilano.

Nucleación mediante agente nucleante polimérico

Según el presente procedimiento, el copolímero de propileno (A) se nuclea utilizando un agente nucleante polimérico. Un procedimiento para nuclear el copolímero de propileno (A) con un agente nucleante polimérico incluye prepolimerizar el catalizador de polimerización poniendo en contacto el catalizador con un compuesto de vinilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$, en la que R_6 y R_7 conjuntamente forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. El propileno se copolimeriza posteriormente en presencia de dicho catalizador prepolimerizado.

En la prepolimerización, el catalizador se prepolimeriza de modo que contenga hasta 5 gramos de prepolímero por gramo de componente catalizador sólido, preferentemente, de 0,1 a 4 gramos de prepolímero por gramo del componente catalizador sólido. Posteriormente, el catalizador se pone en contacto en condiciones de polimerización con un compuesto de vinilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$, en la que R_6 y R_7 son tal como se han definido anteriormente. De manera especialmente preferente, R_6 y R_7 forman entonces un anillo saturado de 5 o 6 miembros. De manera especialmente preferente, el compuesto de vinilo es vinilciclohexano. De manera especialmente preferente, el catalizador contiene entonces de 0,5 a 2 gramos de poli(vinilciclohexano) por un gramo de componente catalizador sólido. Esto permite la preparación de polipropileno nucleado, tal como se da a conocer en las Patentes EP-A-607703, EP-A-1028984, EP-A-1028985 y EP-A-1030878.

Tal como se ha descrito anteriormente, según un procedimiento, el copolímero de propileno (A) se produce copolimerizando propileno y el comonómero en presencia de dicho catalizador prepolimerizado. De este modo, el

copolímero de propileno se nuclea mediante el agente nucleante polimérico. Preferentemente, el copolímero de propileno (A) comprende entonces, de 0,5 a 200 ppm del agente nucleante polimérico, preferentemente, poli(vinilciclohexano), basado en el peso del copolímero de propileno (A).

5 Como alternativa, el copolímero de propileno (A) se produce copolimerizando propileno y el comonómero en presencia de un catalizador de polimerización que no ha sido prepolimerizado con el compuesto de vinilo, tal como se ha dado a conocer anteriormente. En este caso, el copolímero de propileno (A) se combina antes de la etapa de extrusión o en la misma con un homopolímero o copolímero de propileno (B) que se ha producido mediante homopolimerización de propileno o mediante copolimerización de propileno y un comonómero en presencia de un
10 catalizador que se ha prepolimerizado con el compuesto de vinilo mencionado anteriormente. Preferentemente, el homopolímero o copolímero de propileno (B) comprende entonces, de 0,5 a 200 ppm, preferentemente, de 1 a 200 ppm, del agente nucleante polimérico, preferentemente, poli(vinilciclohexano), basado en el peso del homopolímero o copolímero de propileno (B).

15 En los casos en los que el copolímero de propileno (A) se combina con el homopolímero o copolímero de propileno (B), es preferente a menudo que el homopolímero o copolímero de propileno (B) sea relativamente similar al copolímero de propileno (A). De este modo, es preferente que el homopolímero o copolímero de propileno (B) sea un copolímero de propileno que tenga un contenido de comonómero aproximadamente similar y un MFR aproximadamente similar al copolímero de propileno (A). Sin embargo, cuando la cantidad de homopolímero o
20 copolímero de propileno (B) en la composición que comprende el copolímero de propileno (A) y el homopolímero o copolímero de propileno (B) es pequeña, tal como el 5 % en peso o menos, como desde el 0,5 hasta el 2 % en peso, entonces el homopolímero o copolímero de propileno (B) puede tener propiedades que sean claramente diferentes a las del copolímero de propileno (A).

25 Efecto de nucleación

Se puede controlar el efecto de la nucleación mediante el comportamiento de cristalización en una medición de calorimetría diferencial de barrido (DSC). La composición que comprende el copolímero de propileno (A) y, opcionalmente, el homopolímero o copolímero de propileno (B) tendrá una temperatura de cristalización T_c , según lo
30 determinado mediante DSC con una velocidad de barrido de 10 °C/min, en el intervalo de 114 a 126 °C.

Purga y mezcla

Cuando el polímero se ha extraído del reactor de polimerización, se somete a etapas de procedimiento para eliminar los hidrocarburos residuales del polímero. Estos procedimientos son bien conocidos en la técnica y pueden incluir etapas de reducción de presión, etapas de purga, etapas de destilación, etapas de extracción, etc. También son posibles combinaciones de diferentes etapas.

40 Según un procedimiento preferente, una parte de los hidrocarburos se elimina del polvo de polímero reduciendo la presión. Posteriormente, el polvo se pone en contacto con vapor a una temperatura de 90 a 110 °C durante un período de 10 minutos a 3 horas. Posteriormente, el polvo se purga con gas inerte, tal como nitrógeno, durante un período de 1 a 60 minutos a una temperatura de 20 a 80 °C.

45 Según otro procedimiento preferente, el polvo de polímero se somete a una reducción de presión, tal como se ha descrito anteriormente. Posteriormente, se purga con un gas inerte, tal como nitrógeno, durante un período de 20 minutos a 5 horas a una temperatura de 50 a 90 °C. El gas inerte puede contener del 0,0001 al 5 %, preferentemente, del 0,001 al 1 % en peso de componentes para desactivar el catalizador contenido en el polímero, tales como vapor.

50 Preferentemente, las etapas de purga se realizan de forma continua en un lecho móvil asentado. El polímero se mueve hacia abajo como un flujo de pistón y el gas de purga, que se introduce en el fondo del lecho, fluye hacia arriba.

Los procedimientos adecuados para eliminar hidrocarburos del polímero se dan a conocer en las Patentes WO-A-02/088194, EP-A-683176, EP-A-372239, EP-A-47077 y GB-A-1272778.

Después de las etapas de purga, el polvo de copolímero de propileno se transfiere generalmente a un silo de polvo en el que está antes de la extrusión. También es posible mezclar el polvo de copolímero de propileno en el silo de polvo para hacer que el material sea más homogéneo y eliminar la influencia de perturbaciones y fluctuaciones durante la producción. La mezcla se puede realizar según los procedimientos conocidos en la técnica, tales como según la divulgación de Klaus-Peter Lang, Blending and Homogenising Bulk Materials in Silos, Bulk Materials Symposium, 25/26 de marzo de 1993, o la Patente DE-102004018436.

Extrusión

65 El polvo de copolímero de propileno se hace pasar posteriormente a la etapa de extrusión. En la etapa de extrusión,

el copolímero de propileno se funde y se extruye a través de una hilera para formar hebras. Posteriormente, las hebras se cortan en un cortador subacuático en gránulos.

La extrusora es una extrusora de doble husillo y, preferentemente, una extrusora de doble husillo corrotante. Estas extrusoras son fabricadas, entre otros, por Coperion (extrusoras ZSK), KraussMaffei Berstorff y Japan Steel Works.

La temperatura de la masa fundida en la extrusora en la hilera o cerca de la misma se ajusta, normalmente, a un intervalo de 190 a 250 °C, preferentemente, de 200 a 240 °C. Como sabe el experto en la materia, la temperatura de la masa fundida está influenciada por la entrada de energía específica en la masa fundida y, por lo tanto, se puede controlar ajustando, por ejemplo, la productividad o la velocidad de rotación del husillo.

Se añaden uno o más aditivos convencionales para mejorar el rendimiento del copolímero de olefina en el procedimiento de conversión y en las aplicaciones de utilización final, antes de la etapa de extrusión o en la misma. Normalmente, los aditivos se introducen en el puerto de alimentación de la extrusora junto con el copolímero de olefina. Entre los aditivos convencionales se incluyen antioxidantes y estabilizantes de proceso, estabilizantes UV, estabilizantes térmicos, agentes de deslizamiento, agentes antibloqueo, captadores de ácidos, desactivantes de metales, agentes antimicrobianos y agentes antiestáticos. Estos aditivos convencionales, normalmente, se añadirán en una cantidad del 1 % en peso o menos.

El copolímero de propileno (A) se nuclea con un agente nucleante polimérico. Tal como se ha descrito anteriormente, el copolímero de propileno (A) se puede producir en presencia del catalizador que se ha prepolimerizado con el compuesto de vinilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$, tal como se ha definido anteriormente. Como alternativa, el homopolímero o copolímero de propileno (B) que se ha producido en presencia del catalizador que se ha prepolimerizado con el compuesto de vinilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$, tal como se ha definido anteriormente, se combina con el copolímero de propileno (A) antes de la etapa de extrusión o en la misma.

Si el copolímero de propileno (A) se ha producido copolimerizando propileno en presencia de un catalizador de polimerización, que se ha prepolimerizado con el compuesto de vinilo, entonces no es necesario que el homopolímero o copolímero de propileno (B) esté presente en la etapa de extrusión. Sin embargo, si el copolímero de propileno (A) se ha producido copolimerizando propileno en presencia de un catalizador de polimerización que no se ha prepolimerizado con el compuesto de vinilo, entonces es necesaria la adición del homopolímero o copolímero de propileno (B).

Cuando se añade el homopolímero o copolímero de propileno (B) en la etapa de extrusión o antes de la misma, su cantidad puede ser de, aproximadamente, el 0,5 a, aproximadamente, el 40 % en peso, basada en la cantidad combinada de copolímero de propileno (A) y homopolímero o copolímero de propileno (B). Preferentemente, la cantidad de homopolímero o copolímero de propileno (B) es del 0,5 al 20 % en peso y, más preferentemente, del 1 al 10 % en peso, basada en la cantidad combinada de copolímero de propileno (A) y homopolímero o copolímero de propileno (B). De este modo, la cantidad del agente nucleante polimérico en la composición que comprende el copolímero de propileno (A) y el homopolímero o copolímero de propileno (B) es, preferentemente, de 0,01 a 100 ppm en peso, más preferentemente, de 0,01 a 50 ppm en peso.

Sorprendentemente, se ha descubierto que, cuando el copolímero de propileno (A) se nuclea con el agente nucleante polimérico, tal como se ha descrito anteriormente, el procedimiento de granulación funciona más suavemente y no se producen múltiplos (tal como dobletes). Además, se reduce sustancialmente la tendencia de aglomeración y adhesión de los gránulos en el procedimiento posterior, como durante el almacenamiento.

Según una realización, la composición que comprende el copolímero de propileno (A) se somete a reducción de la viscosidad durante la extrusión. La reducción de la viscosidad se consigue poniendo en contacto la composición que comprende el copolímero de propileno (A) con un generador de radicales libres en la extrusora. De este modo, el copolímero de propileno (A) se somete a reacciones de escisión de la cadena iniciadas por el generador de radicales libres.

Tal como se ha analizado anteriormente, se puede reducir la viscosidad de la composición que comprende el copolímero de propileno (A) durante la extrusión. En este caso, sin embargo, es importante que el intervalo de reducción de la viscosidad, es decir, la diferencia entre la viscosidad inicial y la viscosidad final no sea demasiado grande. Para el propósito de la presente invención, se ha descubierto que, si está presente la etapa de reducción de la viscosidad, entonces el cambio en el índice de fluidez MFR_2 del polímero es tal que la proporción del índice de fluidez $\text{MFR}_{2,f}$ después de la extrusión respecto al índice de fluidez $\text{MFR}_{2,0}$, $\text{MFR}_{2,f}/\text{MFR}_{2,0}$, está dentro del intervalo de 1,2 a 5,0. De manera especialmente preferente, la proporción es entonces de 1,5 a 3,0. Como sabe el experto en la materia, la proporción mencionada anteriormente se puede controlar mediante la selección adecuada del generador de radicales libres o ajustando la cantidad del generador de radicales libres añadido a la extrusora. Una cantidad menor del generador de radicales libres conduce generalmente a una proporción menor.

El generador de radicales libres utilizado en la reducción de la viscosidad puede ser cualquier generador de radicales libres conocido en la técnica. Entre los ejemplos de grupos adecuados de compuestos están los peróxidos

orgánicos, los peróxidos inorgánicos, los hidroperóxidos y los compuestos azo. Iniciadores de radicales libres adecuados se dan a conocer, entre otras, en las Patentes US-B-6746738, US-B-7312280 y WO-A-1997/047682, que dan a conocer la utilización de peróxidos en injerto o reticulación; y la Patente US-B-622967 que da a conocer la utilización de ácidos aminocarboxílicos como comonomeros en la copolimerización de injerto.

5 Ejemplos de peróxidos adecuados que se pueden utilizar en la presente invención son los peróxidos orgánicos y los peróxidos inorgánicos.

10 Entre los peróxidos orgánicos adecuados que se pueden utilizar en el procedimiento de la presente invención se incluyen peróxidos de acilo, peroxidicarbonatos de dialquilo, peroxiésteres de terc-alquilo, mono-peroxidicarbonatos de (terc-alquilo, alquilo), di(terc-alquil)peroxicetales, peróxidos de di(terc-alquilo), hidroperóxidos de (terc-alquilo) y peróxidos de cetona. El generador de radicales libres también puede ser una mezcla de dos o más de estos compuestos.

15 Ejemplos de peróxidos de acilo son peróxido de benzoilo, peróxido de 4-clorobenzoilo, peróxido de 3-metoxibenzoilo y/o peróxido de metilbenzoilo.

20 Ejemplos de peróxidos de alquilo son peróxido de alil-t-butilo, 2,2-bis(t-butilperoxibutano), 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, valerato de n-butil-4,4-bis(t-butilperóxido), peróxido de diisopropilaminometil-t-amilo, peróxido de dimetilaminometil-t-amilo, peróxido de dietilaminometil-t-butilo, peróxido de dimetilaminometil-t-butilo, 1,1-di-(t-amilperoxi)ciclohexano, peróxido de t-amilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilo y/o peróxido de 1-hidroxibutil-n-butilo.

25 Ejemplos de peroxiésteres y carbonatos son peracetato de butilo, peracetato de cumilo, perpropionato de cumilo, peracetato de ciclohexilo, peradipato de di-t-butilo, perazelato de di-t-butilo, perglutarato de di-t-butilo, perftalato de di-t-butilo, persebacato de di-t-butilo, perpropionato de 4-nitrocumilo, perbenzoato de 1-feniletilo, nitroperbenzoato de feniletilo, percarboxilato de t-butilbicio-(2,2,1)heptano, perbutirato de t-butil-4-carbometoxi, percarboxilato de t-butilciclobutano, peroxicarboxilato de t-butilciclohexilo, percarboxilato de t-butilciclopentilo, percarboxilato de t-butilciclopropano, percinamato de t-butildimetilo, perbenzoato de t-butil-2-(2,2-difenilvinilo), perbenzoato de t-butil-4-metoxi, perbenzoato de t-butilo, t-butilcarboxiciclohexano, pernaftoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, pertoluato de t-butilo, percarboxilato de t-butil-1-fenilciclopropilo, t-butil-2-propilperpenteno-2-oato, percarboxilato de t-butil-1-metilciclopropilo, peracetato de t-butil-4-nitrofenilo, peroxicarbamato de t-butilnitrofenilo, percarboxilato de t-butil-N-succinimido, percrotonato de t-butilo, ácido t-butilpermaleico, permetacrilato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxiisopropilcarbonato de t-butilo, perisobutirato de t-butilo, peracrilato de t-butilo y/o perpropionato de t-butilo.

También se pueden utilizar peróxidos inorgánicos, tales como persulfato de potasio, persulfato de sodio o persulfato de amonio.

40 Ejemplos de compuestos azo adecuados son azobisisobutironitrilo, 2,2-azobis(2,4,4-trimetilvaleronitrilo) y 2,2-azobis(2-ciclopropilpropionitrilo).

45 La cantidad del generador de radicales libres depende del tipo y la reactividad del generador de radicales libres. Para algunos peróxidos, se han obtenido buenos resultados cuando la cantidad de peróxido respecto al peso de la composición que comprende el copolímero de propileno (A) es del 0,003 al 1,0 % en peso, tal como del 0,005 al 0,1 % en peso.

Granulación

50 Los gránulos se forman extruyendo la masa fundida de polímero a través de los agujeros en la hilera para formar hebras. Las hebras pasan a través de la hilera dentro un baño de agua en una granuladora subacuática. En la hilera o inmediatamente después de la misma hay un juego de cuchillas giratorias que cortan las hebras en gránulos. Se añade agua continuamente al baño y la suspensión que comprende el agua y los gránulos se extraen continuamente del granulador. Posteriormente, la suspensión se pasa a un secador, por ejemplo, un secador centrífugo, en el que los gránulos se separan del agua. Los gránulos se recuperan, se almacenan y se envían a los clientes. El agua se recupera, se enfría y se recicla al granulador.

60 La hilera tiene múltiples aberturas a través de las cuales el polímero fundido fluye hacia la granuladora. Las aberturas tienen normalmente un diámetro de 2,0 a 3,0 mm, de modo que la velocidad de flujo de la masa fundida de polímero a través de las aberturas es de, aproximadamente, 0,7 a 2,0 m/s, preferentemente, de 0,8 a 1,5 m/s, tal como de 0,9 a 1,4 m/s.

Como entiende el experto en la materia, la velocidad de flujo (v) se calcula a partir de la productividad volumétrica (Q_p) y el área total de los agujeros (A_{tot}) en la hilera:

$$v = \frac{Q_p}{A_{tot}} = \frac{\dot{m}_p}{\rho_p \cdot N \cdot 0,25 \cdot \pi D^2}$$

En la ecuación anterior, $\dot{m}_p$ es la productividad en masa (kg/s), ρ_p la densidad de la masa fundida de polímero en condiciones de extrusión (kg/m³), N es el número de agujeros en la hilera y D es el diámetro de un agujero en la hilera (m). La densidad de la masa fundida de polipropileno se puede tomar como 878 kg/m³.

La temperatura del agua de granulación en el granulador es, preferentemente, de 15 a 55 °C, preferentemente, de 20 a 50 °C. Una temperatura demasiado elevada puede hacer que los gránulos se ablanden y aumente su tendencia de adhesión y aglomeración. Por otro lado, el enfriamiento del agua de granulación a una temperatura muy baja no es económico. Se ha descubierto que, cuando la temperatura del agua de granulación está dentro de los límites mencionados anteriormente, la tendencia a la aglomeración está en un nivel aceptable y no se consigue ninguna mejora adicional, aunque el agua se enfríe a temperaturas más bajas.

Es preferente, además, que la proporción de la productividad respecto al caudal del agua de granulación sea de 0,020 a 0,060 (kg/kg). Más preferentemente, la proporción es de 0,030 a 0,050, tal como de 0,035 a 0,050. Cuando la proporción está dentro de estos límites, el procedimiento proporciona un enfriamiento suficiente de los gránulos con una temperatura razonable del agua de granulación. Además, se ha descubierto que mantener la proporción de gránulo respecto a agua en estos intervalos da como resultado un número reducido de aglomeraciones de gránulos. Si bien la proporción se podría reducir aún más sin problemas técnicos, no es preferente la operación con proporciones más bajas de gránulo respecto a agua porque conduciría a un procedimiento no económico en el que se necesita reciclar una gran cantidad de agua en el sistema de agua de granulación o, como alternativa, la productividad de la extrusora quedaría restringida. Se ha descubierto que la operación dentro de los límites descritos anteriormente proporciona un procedimiento en el que la buena operabilidad y la calidad de los gránulos se combinan con una buena economía del procedimiento.

El tiempo de residencia de los gránulos en el granulador y la tubería entre el granulador y el secador está preferentemente, dentro del intervalo de 5 a 30 segundos, más preferentemente, de 5 a 20 segundos y, de manera especialmente preferente, de 7 a 15 segundos. Cuando el tiempo de residencia está dentro de estos límites, se ha descubierto que se reduce el número de aglomeraciones de gránulos.

Beneficios de la invención

La presente invención da a conocer un procedimiento para granular copolímeros blandos de propileno en el que se reduce la formación de gránulos aglomerados y fusionados. Además, los gránulos formados en el procedimiento pueden manipularse, almacenarse y transportarse sin dificultad. El procedimiento se puede llevar a cabo en aparatos convencionales sin inversión adicional.

Descripción de los procedimientos

Índice de fluidez

El índice de fluidez se mide como el MFR₂, según la norma ISO 1133 15 (230 °C, 2,16 kg de carga) para el polipropileno y según la norma ISO 1133 (190 °C, 2,16 kg de carga) para polietileno y se indica en g/10 minutos. El MFR es una indicación de la capacidad de flujo y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero.

Contenido de comonomero

Se utilizó espectroscopía infrarroja cuantitativa mediante transformada de Fourier (FTIR) para cuantificar la cantidad de comonomero. La calibración se consiguió por correlación con los contenidos de comonomero determinados por espectroscopía cuantitativa de resonancia magnética nuclear (RMN).

El procedimiento de calibración basado en los resultados obtenidos de la espectroscopía cuantitativa de RMN de ¹³C se realizó de la manera convencional bien documentada en la literatura.

La cantidad de comonomero (N) se determinó como porcentaje en peso (% en peso) mediante:

$$N = k_1 (A / R) + k_2$$

en la que A es la absorbancia máxima definida de la banda de comonomeros, R la absorbancia máxima definida como la altura de pico del pico de referencia y con k_1 y k_2 las constantes lineales obtenidas por calibración. La banda utilizada para la cuantificación del contenido de etileno se selecciona dependiendo de si el contenido de etileno es aleatorio (730 cm⁻¹) o de tipo bloque (720 cm⁻¹). La absorbancia a 4.324 cm⁻¹ se utilizó como una banda de referencia.

Como es bien sabido por el experto en la materia, el contenido en peso de comonomero en un copolímero binario se puede convertir al contenido molar de comonomero utilizando la siguiente ecuación:

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \cdot \frac{MW_c}{MW_m}}$$

en la que c_m es la fracción molar de unidades de comonomero en el copolímero, c_w es la fracción en peso de unidades de comonomero en el copolímero, MW_c es el peso molecular del comonomero (tal como etileno) y MW_m es el peso molecular del monómero principal (es decir, propileno).

Fracción soluble en xileno frío (XCS)

La cantidad de polímero soluble en xileno frío se determina a 25 °C según la norma ISO 16152; 5ª edición; 01-07-2005.

Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (H_m), la temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (H_c) se miden con una calorimetría diferencial de barrido (DSC) Q200 de TA Instrument en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se ejecuta según la norma ISO 11357/parte 3/procedimiento C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperatura de -30 a +225 °C. La temperatura de cristalización y la entalpía de cristalización (H_c) se determinan a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que la temperatura de fusión y la entalpía de fusión (H_m) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

Ejemplos

Preparación del catalizador 1

Preparación del componente sólido

En primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de $MgCl_2 \times 3 EtOH$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de $TiCl_4$ frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Posteriormente, la temperatura de la suspensión se incrementó lentamente hasta 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. Posteriormente, se añadieron otros 300 ml de $TiCl_4$ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. Posteriormente, el componente catalizador sólido se filtró y se secó.

Prepolimerización con vinilciclohexano

Se añadieron trietilaluminio (TEAL), el dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador (Do), catalizador, tal como se ha producido anteriormente y vinilciclohexano (VCH) a aceite, por ejemplo, Technol 68, proporcionados en cantidades para que Al/Ti fuera 3-4 mol/mol, Al/Do fuera también 3-4 mol/mol, y la proporción en peso de VCH/catalizador sólido fuera 1/1. La mezcla se calentó a 60-65 °C y se dejó reaccionar hasta que el contenido del vinilciclohexano sin reaccionar en la mezcla de reacción fuera inferior a 1.000 ppm. La concentración de catalizador en la suspensión final de aceite-catalizador fue del 10-20 % en peso.

Preparación del catalizador 2

Preparación del componente sólido

En primer lugar, se suspendieron 0,1 mol de $MgCl_2 \times 3 EtOH$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a la temperatura de -15 °C y se añadieron 300 ml de $TiCl_4$ frío mientras se mantenía la temperatura a dicho nivel. Posteriormente, la temperatura de la suspensión se incrementó lentamente a 20 °C. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de ftalato de dioctilo (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a 135 °C durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. Posteriormente, se añadieron otros 300 ml de $TiCl_4$ y la temperatura se mantuvo a 135 °C durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a 80 °C. Posteriormente, el componente catalizador sólido se filtró y se secó y se utilizó en la polimerización.

Ejemplo comparativo 1

Se hizo funcionar un reactor de tanque agitado que tenía un volumen de 40 dm³ como lleno de líquido a una temperatura de 28 °C y una presión de 54 bar. Se alimentó propileno en el reactor (70 kg/h) de modo que el tiempo de residencia promedio en el reactor fue de 0,3 horas, e hidrógeno, de modo que la proporción de alimentación de hidrógeno respecto a propileno fue de 0,1 mol/kmol, y 2,6 g/h de un catalizador de polimerización preparado, según la preparación de catalizador 1 anterior con trietilaluminio (TEA) como cocatalizador y dicitlopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador externo, de modo que la proporción molar de TEA/Ti fue de, aproximadamente, 130 mol/mol y la de TEA/DCPDMS fue de 130 mol/mol.

La suspensión de este reactor de prepolimerización se dirigió a un reactor de bucle que tenía un volumen de 150 dm³ junto con 145 kg/h de propileno e hidrógeno y etileno, de modo que el MFR₂ del copolímero de propileno fuera de 1 g/10 min y el contenido de etileno fuera del 2 % en peso. El reactor de bucle se hizo funcionar a una temperatura de 80 °C y una presión de 54 bar. La velocidad de producción de copolímero de propileno fue de 25 kg/h.

Se condujo la suspensión de polímero desde el reactor de bucle directamente a un primer reactor de fase gaseosa operado a una temperatura de 75 °C y una presión de 27 bar. En el reactor se alimentaron propileno, hidrógeno y etileno adicionales. La velocidad de producción en el reactor fue de 22 kg/h y el copolímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 1 g/10 min y un contenido de etileno del 5,5 % en peso. La XCS del copolímero fue del 12 %. La división del polímero producido en el reactor de bucle respecto al polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue 53:47.

Se condujo el polímero desde el primer reactor de fase gaseosa a un segundo reactor de fase gaseosa operado a una temperatura de 75 °C y una presión de 24 bar. En el reactor se alimentaron propileno, hidrógeno y etileno adicionales. La velocidad de producción en el reactor fue de 8 kg/h y el copolímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 1 g/10 min y un contenido de etileno del 11 % en peso. La XCS del copolímero fue del 25 %. La división del polímero producido en el reactor de bucle y el primer reactor de fase gaseosa respecto al polímero producido en el segundo reactor de fase gaseosa fue 87:13.

Se condujo el polímero desde el segundo reactor de fase gaseosa a un tercer reactor de fase gaseosa operado a una temperatura de 75 °C y una presión de 22 bares. En el reactor se alimentaron propileno, hidrógeno y etileno adicionales. La velocidad de producción en el reactor fue de 7 kg/h y el copolímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 1 g/10 min y un contenido de etileno del 15 % en peso. La XCS del copolímero fue superior al 40 %. La división del polímero producido en el reactor de bucle, el primer reactor de fase gaseosa y el segundo de fase gaseosa respecto al polímero producido en el tercer reactor de fase gaseosa fue 88:12.

El polímero se retiró del reactor y se mezcló con cantidades efectivas de Irgafos 168, Irganox 1010 y estearato de calcio. Además, se mezcló en el polímero 2,5,-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)-hexano, de manera que su contenido en el copolímero de propileno fuera de 100 ppm basado en el peso del copolímero de propileno.

La mezcla de polímero y aditivos producidos, según la descripción anterior, se extruyó a gránulos utilizando una extrusora ZSK380 (producto de Coperion) con L/D de 35. La productividad fue de 28 toneladas por hora y la entrada de energía específica fue de 180 kWh/tonelada. La temperatura de la masa fundida en la hilera fue de 265 °C.

La masa fundida de polímero se extruyó a través de una hilera dentro de un cortador subacuático en el que la temperatura del agua de granulación fue de 35 °C, el flujo de agua de granulación fue de 455 m³/h, lo que condujo a una proporción de peso de gránulo respecto a agua de 0,061 y a un tiempo de residencia del gránulo de 15,8 segundos.

Los gránulos se recuperaron, se secaron y se analizaron. El copolímero granulado tenía un MFR₂ de 3,8 g/10 min. El polímero contenía aproximadamente 100 ppm de poli(vinilciclohexano) (PVCH). El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) dio una temperatura de fusión (T_m) de 149 °C, una entalpía de fusión (H_m) de 52 J/g, una temperatura de cristalización (T_c) de 120 °C y una entalpía de cristalización de 53 J/g.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo comparativo 1, excepto por que el MFR₂ del polímero producido en el reactor de bucle fue de 6 g/10 min, el MFR₂ del polímero recuperado después de cada uno de los reactores de fase gaseosa fue, aproximadamente, 1,7 g/10 min y la cantidad de 2,5,-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)-hexano fue 80 ppm. El polímero contenía aproximadamente 100 ppm de PVCH. El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) proporcionó una temperatura de fusión (T_m) de 149 °C y una temperatura de cristalización (T_c) de 118 °C.

Ejemplo 1

Se hizo funcionar un reactor de tanque agitado que tenía un volumen de 40 dm³ como lleno de líquido a una

temperatura de 28 °C y una presión de 54 bar. Se alimentó propileno en el reactor (70 kg/h) de manera que el tiempo de residencia promedio en el reactor fue de 0,3 horas, e hidrógeno, de modo que la proporción de alimentación de hidrógeno respecto a propileno fue de 0,1 mol/kmol y 2,6 g/h de un catalizador de polimerización preparado según la preparación del catalizador 2 anterior, con trietilaluminio (TEA) como cocatalizador y diciclopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador externo, de modo que la proporción molar de TEA/Ti fue de, aproximadamente, 130 mol/mol y la de TEA/DCPDMS fue de 130 mol/mol.

Se dirigió la suspensión desde este reactor de prepolimerización a un reactor de bucle que tenía un volumen de 150 dm³ junto con 145 kg/h de propileno e hidrógeno y etileno, de modo que el MFR₂ del copolímero de propileno fue de 6 g/10 min y el contenido de etileno fue del 2 % en peso. El reactor de bucle se hizo funcionar a una temperatura de 80 °C y una presión de 54 bar. La velocidad de producción de copolímero de propileno fue de 25 kg/h.

Se condujo la suspensión de polímero desde el reactor de bucle directamente a un primer reactor de fase gaseosa operado a una temperatura de 75 °C y una presión de 24 bar. En el reactor se alimentaron propileno, hidrógeno y etileno adicionales. La velocidad de producción en el reactor fue de 22 kg/h y el copolímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 1,7 g/10 min y un contenido de etileno del 6,5 % en peso. La XCS del copolímero fue del 22 %. La división del polímero producido en el reactor de bucle respecto al polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue 53:47.

Se condujo el polímero desde el primer reactor de fase gaseosa a un segundo reactor de fase gaseosa operado a una temperatura de 75 °C y una presión de 20 bar. En el reactor se alimentaron propileno, hidrógeno y etileno adicionales. La velocidad de producción en el reactor fue de 13 kg/h y el copolímero retirado del reactor tenía un índice de fluidez MFR₂ de 1,5 g/10 min y un contenido de etileno del 15 % en peso. La XCS del copolímero fue del 43 %. La división del polímero producido en el reactor de bucle y el primer reactor de fase gaseosa respecto al polímero producido en el segundo reactor de fase gaseosa fue 78:22.

La mezcla de polímero y aditivos producidos según la descripción anterior se extruyó en gránulos utilizando una extrusora CMP362 (producto de Japan Steel Works) con L/D de 32. Además, se mezcló en el polímero 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)-hexano para que su contenido en el copolímero de propileno fuera de 80 ppm, basado en el peso del copolímero de propileno. Además, en el polvo de polímero se añadieron gránulos hechos del polímero producido, según la divulgación del ejemplo comparativo 1 anterior, de modo que la cantidad de los gránulos del ejemplo comparativo 1 fue de 2 partes por 100 partes del polvo de copolímero del ejemplo 1. La productividad fue de 34 toneladas por hora y la entrada de energía específica fue de 130 kWh/tonelada. La temperatura de la masa fundida en la hilera fue de 230 °C.

La masa fundida de polímero se extruyó a través de una hilera dentro de un cortador subacuático en la que la temperatura del agua de granulación fue de 35 °C, el caudal de agua de granulación fue de 890 m³/h, lo que condujo a una proporción de gránulo respecto a agua de 0,038 y tiempo de residencia del gránulo de 7,5 segundos. La velocidad de la masa fundida en el husillo fue de 1,1 m/s.

Los gránulos se recuperaron, se secaron y se analizaron. El copolímero granulado tenía un MFR₂ de 3,8 g/10 min. El polímero granulado contenía aproximadamente 2 ppm de PVCH. El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) dio una temperatura de fusión (Tm) de 149 °C, una entalpía de fusión (Hm) de 52 J/g, una temperatura de cristalización (Tc) de 116 °C y una entalpía de cristalización de 53 J/g.

Ejemplo comparativo 3

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto por que no se añadió el polímero del ejemplo comparativo 1.

Además, se modificaron las condiciones de extrusión y granulación para que la productividad fuera de 38 toneladas por hora. La temperatura de la masa fundida en la hilera fue de 190 °C.

La masa fundida de polímero se extruyó a través de una hilera dentro de un cortador subacuático en el que la temperatura del agua de granulación fue de 35 °C, el caudal de agua de granulación fue de 890 m³/h, lo que condujo a una proporción de gránulo respecto a agua de 0,043 y tiempo de residencia del gránulo de 7,5 segundos. La velocidad de la masa fundida en el husillo fue de 1,3 m/s.

Los gránulos se recuperaron, secaron y analizaron. El copolímero granulado tenía un MFR₂ de 3,8 g/10 min. El polímero no contenía PVCH. El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) proporcionó una temperatura de fusión (Tm) de 149 °C y una temperatura de cristalización (Tc) de 102 °C.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo 1, excepto por que el catalizador utilizado en la producción del polímero se preparó según la preparación del catalizador 1 y el polímero del ejemplo comparativo 1 no se añadió en la extrusora.

Además, se modificaron las condiciones de extrusión y granulación para que la productividad fuera de 39 toneladas por hora. La temperatura de la masa fundida en la hilera fue 180 °C.

5 El polímero fundido se extruyó a través de una hilera dentro de un cortador subacuático en el que la temperatura del agua de granulación fue de 35 °C, el caudal de agua de granulación fue de 940 m³/h, lo que condujo a una proporción de gránulo respecto a agua de 0,041 y tiempo de residencia del gránulo de 7,1 segundos. La velocidad de la masa fundida en el husillo fue de 1,3 m/s.

10 Los gránulos se recuperaron, se secaron y se analizaron. El copolímero granulado tenía un MFR₂ de 3,8 g/10 min. El polímero contenía aproximadamente 100 ppm de PVCH. El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) proporcionó una temperatura de fusión (T_m) de 149 °C y una temperatura de cristalización (T_c) de 120 °C.

Tabla 1: datos de granulación

Ejemplo	C1	C2	1	C3	2
Temperatura de la masa fundida, °C	265	265	230	230	230
Proporción gránulo/agua	0,061	0,061	0,038	0,043	0,041
Velocidad de la masa fundida, m/s	N/D	N/D	1,1	1,3	1,3
Temperatura del agua de granulación, °C	35	35	35	35	35
Tiempo de residencia, s	16	16	7,5	7,5	7,1
PVCH	Sí	Sí	Sí	No	Sí
MFR ₂ , g/10 min	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
T _m , °C	149	148	149	149	149
T _c , °C	120	118	116	102	120
Gránulos aglomerados, %	7	2,5	0,7	1,6	0,8

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para extruir y granular un copolímero de propileno (A) que tiene un contenido de comonómero del 5 al 40 % molar, un índice de fluidez $MFR_{2,0}$, medido a 230 °C bajo una carga de 2,16 kg, de 0,5 a 15 g/10 min y un contenido de fracción soluble en xileno frío (XCS) del 20 al 60 % en peso, comprendiendo dicho procedimiento extruir el copolímero de propileno a través de una hilera dentro de una granuladora subacuática y cortar las hebras del copolímero de propileno en gránulos en la granuladora subacuática, en el que la proporción del caudal másico del copolímero de propileno respecto al caudal másico del agua de enfriamiento es de 0,020 a 0,060; y el copolímero de propileno comprende un agente nucleante polimérico,
- por lo que el copolímero de propileno (A) y el agente nucleante polimérico forman una composición, y por lo que la composición tiene una temperatura de cristalización T_c , tal como se determina mediante DSC, a una velocidad de barrido de 10 °C/min, en el intervalo de 114 a 126 °C.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el agente nucleante polimérico es un polímero, preferentemente un homopolímero, de un compuesto de vinilo de fórmula $CH_2=CH-CHR_2R_3$, en la que R_2 y R_3 conjuntamente forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que el compuesto de vinilo se selecciona entre el grupo que consiste en vinilciclohexano (VCH), vinilciclopentano, vinil-2-metilciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno y mezclas de los mismos.
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, en el que el compuesto de vinilo es vinilciclohexano.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el contenido del agente nucleante polimérico en la composición que comprende el copolímero de propileno (A) es de 0,01 a 200 ppm, basado en el peso de la composición.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que el procedimiento incluye las etapas adicionales de (i) poner en contacto el compuesto de vinilo que tiene la fórmula $CH_2=CH-CHR_2R_3$ con un catalizador de polimerización, en condiciones de polimerización, polimerizando de este modo el compuesto de vinilo sobre el catalizador de polimerización y produciendo un catalizador de polimerización modificado; (ii) poner en contacto el catalizador de polimerización modificado con propileno, en condiciones de polimerización, produciendo de este modo un homopolímero o copolímero nucleado de propileno (B); y (iii) introducir el homopolímero o copolímero nucleado de propileno (B) en la extrusora.
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que la cantidad del homopolímero o copolímero nucleado de propileno (B) es del 0,5 al 40 % en peso de la composición que comprende el copolímero de propileno (A) y el homopolímero o copolímero de propileno (B).
8. Procedimiento, según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que el contenido del agente nucleante polimérico en la composición que comprende el copolímero de propileno (A) y el homopolímero o copolímero nucleado de propileno (B) es de 0,01 a 50 ppm, basado en el peso de la composición.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción del caudal másico del copolímero de propileno respecto al caudal másico del agua de enfriamiento es de 0,030 a 0,050.
10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que la proporción del caudal másico del copolímero de propileno respecto al caudal másico del agua de enfriamiento es de 0,035 a 0,050.
11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura del agua de granulación es de 15 a 55 °C.
12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que la temperatura del agua de granulación es de 20 a 50 °C.
13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas adicionales de: poner en contacto el propileno y el comonómero con un catalizador de polimerización, en condiciones de polimerización en, como mínimo, una etapa de polimerización para producir el copolímero que tiene un primer índice de fluidez, $MFR_{2,0}$, de 0,2 a 8 g/10 min e introducir el copolímero en la extrusora; introducir un generador de radicales libres en la extrusora; extruir el copolímero en presencia del generador de radicales libres; en el que la cantidad del generador de radicales libres es tal que la proporción del índice de fluidez de los gránulos, $MFR_{2,f}$, respecto al primer índice de fluidez, $MFR_{2,i}/MFR_{2,0}$, es de 1,2 a 5,0.
14. Procedimiento, según la reivindicación 13, en el que proporción del índice de fluidez de los gránulos, $MFR_{2,f}$, respecto al primer índice de fluidez, $MFR_{2,i}/MFR_{2,0}$, es de 1,5 a 3,0.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- EP 2368921 A
- US 4451589 A
- US 4822546 A
- US 5611983 A
- US 20040209082 A
- JP 2004285142 A
- WO 2007093376 A
- WO 2013144060 A
- WO 2013144061 A
- WO 2014075972 A
- WO 2014075973 A
- WO 2014090818 A
- EP 2546298 A
- EP 2548920 A
- EP 2557096 A
- EP 2557118 A
- EP 2615135 A
- EP 2573134 A
- WO 2013092624 A
- US 4582816 A
- US 3405109 A
- US 3324093 A
- EP 479186 A
- US 5391654 A
- EP 891990 A
- EP 1415999 A
- EP 1591460 A
- EP 1860125 A
- EP 887379 A
- EP 887380 A
- EP 887381 A
- EP 991684 A
- US 4933149 A
- EP 684871 A
- WO 2005087361 A
- US 4578879 A
- EP 600414 A
- EP 721798 A
- WO 2007025640 A
- US 4543399 A
- EP 699213 A
- WO 9425495 A
- EP 696293 A
- WO 0105845 A
- EP 499759 A
- WO 0026258 A
- WO 0029452 A
- US 4621952 A
- EP 188125 A
- EP 250169 A
- EP 579426 A
- US 5026795 A
- US 4803251 A
- US 4532311 A
- US 4855370 A
- EP 560035 A
- EP 707513 A
- EP 629631 A
- EP 629632 A
- WO 0026266 A
- WO 02002576 A
- WO 02002575 A
- WO 9912943 A
- WO 9840331 A
- EP 776913 A
- EP 1074557 A
- WO 9942497 A
- WO 2003000757 A
- WO 2003000754 A
- WO 2004029112 A
- WO 2007137853 A
- WO 2012007430 A
- EP 2610271 A
- EP 261027 A
- EP 2610272 A
- EP 607703 A
- EP 1028984 A
- EP 1028985 A
- EP 1030878 A
- WO 02088194 A
- EP 683176 A
- EP 372239 A
- EP 47077 A
- GB 1272778 A
- DE 102004018436
- US 6746738 B
- US 7312280 B
- WO 1997047682 A
- US 622967 B

Literatura no patente citada en la descripción

- **GELDART ; BAYENS.** The Design of Distributors for Gas-fluidised Beds. *Powder Technology*, 1985, vol. 42
- **GELDART.** Gas Fluidisation Technology. J.Wiley & Sons, 1986
- **KLAUS-PETER LANG.** Blending and Homogenising Bulk Materials in Silos. *Bulk Materials Symposium*, 25 March 1993