



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(11) BR 112021003618-0 B1

(22) Data do Depósito: 27/08/2019

(45) Data de Concessão: 27/02/2024

(54) Título: APARELHO PARA AGRUPAR LOTES OU FORMAR CONTINUAMENTE PARTÍCULAS DE POLÍMERO SÓLIDO E PROCESSO PARA FORMAR PARTÍCULAS DE POLÍMERO SÓLIDAS A PARTIR DE UMA FUSÃO DE POLÍMERO

(51) Int.Cl.: B29B 9/10; B01J 2/26; C08F 2/01; C08F 10/06.

(30) Prioridade Unionista: 30/08/2018 US 62/724,835.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.

(72) Inventor(es): SANTOSH S. BAWISKAR; MICHAEL J. ZOGG, JR.; GUANG MING LI; YI JIN; LONNIE SCHILHAB.

(86) Pedido PCT: PCT US2019048344 de 27/08/2019

(87) Publicação PCT: WO 2020/046936 de 05/03/2020

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/02/2021

(57) Resumo: APARELHO PARA AGRUPAR LOTES OU FORMAR CONTINUAMENTE PARTÍCULAS DE POLÍMERO SÓLIDO, E, PROCESSO PARA FORMAR PARTÍCULAS DE POLÍMERO SÓLIDAS A PARTIR DE UMA FUSÃO DE POLÍMERO Trata-se de um aparelho para agrupar lotes ou formar continuamente partículas de polímero sólido, em que o aparelho compreende os seguintes componentes: A) pelo menos uma unidade de pastilhamento que compreende uma cabeça de pastilhamento, a dita unidade usada para formar partículas de polímero fundido discretas a partir de uma fusão de polímero; B) uma correia de movimento para receber e transferir as partículas de polímero fundido discretas da cabeça de pastilhamento; C) um meio para transferir água para a correia de movimento, de modo que a água entre em contato com as partículas de polímero fundido discretas na correia de movimento para formar as partículas de polímero sólido; e em que a água do componente C é pulverizada sobre as partículas de polímero fundido discretas, de modo que a razão de a taxa de pulverização de água para a taxa de descarga seja = 3,0; e em que o tempo de residência da correia é = 50 segundos.

“APARELHO PARA AGRUPAR LOTES OU FORMAR CONTINUAMENTE PARTÍCULAS DE POLÍMERO SÓLIDO E PROCESSO PARA FORMAR PARTÍCULAS DE POLÍMERO SÓLIDAS A PARTIR DE UMA FUSÃO DE POLÍMERO”

ANTECEDENTES

[0001] Os polímeros de baixa viscosidade têm baixa resistência à fusão e, como consequência, são difíceis de serem convertidos de uma partícula fundida em uma partícula sólida por meio da peletização subaquática. Há uma necessidade de um aparelho e processo para solidificar com eficiência polímeros de baixa viscosidade e baixa resistência à fusão. As tecnologias existentes, como pastilhamento e peletização de filamento de deslizamento de água, requerem grande quantidade de espaço para equipamentos e/ou apresentam baixos índices de produtividade.

[0002] A peletização subaquática se destaca em eficiência (taxa de resfriamento, requisitos de espaço); no entanto, com materiais de baixa resistência à fusão e baixa viscosidade, torna-se difícil cortar os péletes sem o invólucro da lâmina. Além disso, “congelamento do molde” frequentemente ocorre, quando a fusão é resfriada excessivamente, para obter a resistência à fusão e obstrui o orifício do molde. Assim, a peletização subaquática de materiais de baixa viscosidade e baixa resistência à fusão é um desafio, e ainda mais em equipamentos de grande escala devido ao controle insuficiente sobre a transferência de calor.

[0003] O pastilhamento é um método alternativo de solidificação bem adequado para materiais de baixa viscosidade e baixa resistência à fusão, como ceras de parafina. Embora esse processo funcione bem, é ineficiente do ponto de vista da produtividade (ganho). Isso ocorre principalmente porque as pastilhas formadas são resfriadas por meio de resfriamento condutivo em uma correia, que é pulverizada com água fria por baixo. A transferência de calor e a taxa de resfriamento são muito lentas em comparação com a peletização subaquática, em que os péletes são resfriados diretamente em água fria. Outra desvantagem do processo de pastilhamento é a grande quantidade de espaço

necessária em comparação com a peletização subaquática, o que torna difícil adaptar esta tecnologia aos filamentos de polimerização existentes.

[0004] Outro processo usado para solidificar materiais de baixa viscosidade e baixa resistência à fusão é a peletização de filamentos com deslizamento de água. Nesse processo, os filamentos, formados em uma calha de água inclinada, são transportados por meio de uma corrente de água até uma câmara de corte. Pulverizações de água adicionais criam turbulência e ajudam a resfriar os filamentos. Nesse caso, o corte é feito após a solidificação (ou cristalização) dos filamentos. O peletizador de filamento de deslizamento de água também sofre com a desvantagem de eficiência, tanto do ponto de vista de ganho quanto de ponto de vista de espaço, e esse processo também é mais difícil de ser automatizado. Além disso, cortar um filamento endurecido com um cortador é menos desejável, em comparação com o corte de material em sua forma fundida (isto é, líquida).

[0005] Os processos de polimerização e isolamento também são divulgados nas seguintes referências: U.S. 2011/0185631, U.S. 2011/0306717, U.S. 2009/0121372, U.S. 5340509, WO 2001047677, U.S. 5830982, U.S. 5744074, U.S. 8203008, EP 1397455 A1, DE 10122437 A1 (Resumo), U.S. 5510454, U.S. 5633018, WO 1997025364, WO 2015191066, U.S. 2790201, U.S. 4610615, EP 0363975 A1 e Pedido Provisório U.S. 62/532487, depositado em 14 de julho de 2017.

[0006] Conforme discutido, há uma necessidade de um aparelho e processo de isolamento que possam operar em maior ganho, evitando a necessidade de uma grande área para acomodar o equipamento, e que possam ser usados para solidificar polímeros de baixa viscosidade e baixa resistência à fusão em uma alta taxa. Essas necessidades foram atendidas pela invenção a seguir.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0007] Um aparelho para formar partículas de polímero sólidas, de maneira contínua ou por batelada, em que o aparelho compreende os seguintes componentes:

[0008] A) pelo menos uma unidade de pastilhamento que compreende uma

cabeça de pastilhamento (isto é, formadora de gotículas), em que a dita unidade é usada para formar partículas de polímero fundido discretas a partir de uma fusão de polímero;

[0009] B) uma correia de movimento para receber e transferir as partículas de polímero fundido discretas da cabeça de pastilhamento;

[0010] C) um meio para transferir água para a correia de movimento, de modo que a água entre em contato com as partículas de polímero fundido discretas na correia de movimento para formar as partículas de polímero sólido; e

[0011] em que a água do componente C é pulverizada sobre as partículas de polímero fundido discretas, de modo que a razão de “a taxa de pulverização de água” para “a taxa de descarga” seja $\geq 3,0$; e em que o tempo de residência da correia é ≤ 50 segundos.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0012] A Figura 1 é um esquema da configuração do equipamento que pode ser usado para granular materiais de baixa viscosidade.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0013] Um aparelho e processo foram desenvolvidos para a solidificação contínua ou por batelada de polímeros de baixa viscosidade, baixa resistência à fusão e que fornece melhor produtividade (devido ao resfriamento aprimorado), requisitos de espaço baixos e elimina desvantagens das tecnologias existentes mencionadas acima. O aparelho e os processos descritos neste documento não estão limitados apenas a polímeros, mas também podem ser aplicáveis a uma variedade de outros materiais como ceras e betume.

[0014] Um aparelho para formar, por bateladas ou continuamente, partículas de polímero sólido, em que o aparelho compreende os seguintes componentes:

[0015] A) pelo menos uma unidade de pastilhamento que compreende uma cabeça de pastilhamento (isto é, formadora de gotículas), em que a dita unidade é usada para formar partículas de polímero fundido discretas a partir de uma fusão de polímero;

[0016] B) uma correia de movimento para receber e transferir as partículas de

polímero fundido discretas da cabeça de pastilhamento;

[0017] C) um meio para transferir água para a correia de movimento, de modo que a água entre em contato com as partículas de polímero fundido discretas na correia de movimento para formar as partículas de polímero sólido; e

[0018] em que a água do componente C é pulverizada sobre as partículas de polímero fundido discretas, de modo que a razão de “a taxa de pulverização de água” para “a taxa de descarga” seja $\geq 3,0$; e em que o tempo de residência da correia é ≤ 50 segundos.

[0019] Um aparelho inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades, como descrito na presente invenção.

[0020] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas no presente documento, a razão entre “a taxa de pulverização de água” e “a taxa de descarga” é $\geq 4,0$. Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas no presente documento, a razão entre “a taxa de pulverização de água” e “a taxa de descarga” é $\geq 4,0$, adicionalmente $\geq 5,0$, adicionalmente $\geq 6,0$, adicionalmente $\geq 7,0$, adicionalmente $\geq 8,0$, adicionalmente $\geq 9,0$, adicionalmente $\geq 10,0$.

[0021] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas no presente documento, a capacidade específica da unidade de pastilhamento é $\geq 0,016$ kg/(s.m²) (12 lbs/h/pé²), adicionalmente $\geq 0,020$ kg/(s.m²) (15 lbs/h/pé²), adicionalmente $\geq 0,029$ kg/(s.m²) (22 lbs/h/pé²), adicionalmente $\geq 0,039$ kg/(s.m²) (29 lbs/h/pé²) e adicionalmente $\geq 0,038$ (36 lbs/h/pé²).

[0022] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descrita na presente invenção, a capacidade específica da unidade pastilhamento é $\leq 0,094$ kg/(s.m²) (70 lbs/h/pé²) ainda mais $\leq 0,081$ kg/(s.m²) (60 lbs/h/pé²) e ainda $\leq 0,067$ kg/(s.m²) (50 lbs/h/pé²).

[0023] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o tempo de residência da correia é ≤ 40 segundos, adicionalmente ≤ 30 segundos, adicionalmente ≤ 20 segundos, adicionalmente ≤ 10 segundos e adicionalmente ≤ 5 segundos.

[0024] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas

neste documento, a temperatura da fusão do polímero na cabeça de pastilhamento (ou seja, formador de gotículas) é de 120 °C a 275 °C, ou de 125 °C a 250 °C, ou de 130 °C a 230 °C.

[0025] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, a água do componente C é pulverizada sobre as partículas discretas de polímero fundido (por exemplo, pastilhas fundidas) usando um bocal que fornece uma corrente contínua de água ou gotículas de água. Em uma outra modalidade, o projeto do bocal é tal que a corrente ou as gotículas de água se espalham por toda a largura da correia. De preferência, múltiplos bocais são colocados ao longo do comprimento da correia para aumentar o resfriamento das partículas discretas de polímero fundido.

[0026] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, um trocador de calor está localizado a montante da unidade de pastilhamento.

[0027] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, duas ou mais unidades de pastilhamento são colocadas em paralelo.

[0028] Em uma modalidade, o aparelho inventivo pode ser combinado com um secador centrífugo e/ou um secador de leito fluido e/ou um classificador de resfriamento para aprimorar a separação da água de resfriamento das pastilhas e secá-las. Os secadores centrífugos adequados são fabricados, por exemplo, pela Gala Corporation ou Carter Day. Os secadores e classificadores de leito fluido adequados são fabricados, por exemplo, pela Witte Corporation. Esses dispositivos são usados para secar partículas simultaneamente enquanto as separam com base no tamanho ou simplesmente separar as partículas com base no tamanho.

[0029] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, a fusão de polímero compreende um polímero à base de olefina.

[0030] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, a fusão de polímero compreende $\geq 95\%$ em peso, ou $\geq 98\%$

em peso, \geq ou 99% em peso do polímero à base de olefina, com base no peso da fusão de polímero.

[0031] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina tem uma viscosidade de fusão (177 °C) de 0,05 Pa·s a 10 Pa·s (50 cP a 10.000 cP), ou de 0,1 Pa·s a 8 Pa·s (100 cP a 8.000 cP), ou de 0,2 Pa·s a 6 Pa·s (200 cP a 6.000 cP).

[0032] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina tem uma viscosidade de fusão (177 °C) de 0,05 Pa·s a 1 Pa·s (50 cP a 1.000 cP), ou de 0,1 Pa·s a 1 Pa·s (100 cP a 1.000 cP), ou de 0,2 Pa·s a 1 Pa·s (200 cP a 1.000 cP) ou de 0,5 Pa·s a 1 Pa·s (500 cP a 1.000 cP).

[0033] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina tem um peso molecular médio numérico de 500 g/mol a 50.000 g/mol, ou de 500 g/mol a 20.000 g/mol, ou de 500 g/mol a 10.000 g/mol.

[0034] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina tem uma densidade de 0,860 g/cm³ a 0,960 g/cm³, ou de 0,860 g/cm³ a 0,940 g/cm³, ou de 0,860 g/cm³ a 0,920 g/cm³, ou de 0,860 g/cm³ a 0,900 g/cm³, ou de 0,865 g/cm³ a 0,890 g/cm³ (1 cc = 1 cm³).

[0035] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina tem uma distribuição de peso molecular (MWD) de 2,0 a 4,0, ou de 2,2 a 3,8 ou de 2,4 a 3,6.

[0036] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina é um polímero à base de propileno.

[0037] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de propileno é um interpolímero à base de propileno, e adicionalmente um copolímero à base de propileno.

[0038] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de propileno é um interpolímero de

propileno/alfa-olefina e, adicionalmente, um copolímero de propileno/alfa-olefina e adicionalmente um copolímero de propileno/C4-C8 alfa-olefina.

[0039] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de propileno é um interpolímero de propileno/etileno, e adicionalmente um copolímero de propileno/etileno.

[0040] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina é um polímero à base de etileno.

[0041] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de etileno é um interpolímero à base de etileno, e adicionalmente um copolímero à base de etileno.

[0042] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/alfa-olefina, e adicionalmente um copolímero de etileno/alfa-olefina, e adicionalmente um copolímero de etileno/C3-C8 alfa-olefina.

[0043] Em uma modalidade, a presente divulgação se refere a um processo para formar partículas de polímero sólido a partir de uma fusão de polímero, em que o dito processo compreende o pastilhamento da fusão de polímero usando o aparelho de uma ou mais modalidades descritas neste documento.

[0044] Em uma modalidade ou uma combinação de modalidades descritas no presente documento, o processo é um processo contínuo.

[0045] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas no presente documento, a polimerização da solução ocorre em um ou mais reatores convencionais, por exemplo, reatores de circuito, reatores isotérmicos e/ou reatores de tanque agitado em paralelo, série e/ou quaisquer combinações dos mesmos em modo contínuo para produzir polímeros à base de olefina, por exemplo, polímeros de etileno e polímeros de propileno.

[0046] Em uma modalidade, a temperatura de polimerização está na faixa de 100 a 300 °C; por exemplo, de 120 a 190 °C, e a pressões na faixa de 2,07 a 6,89 MPa (300 a 1.000 psig); por exemplo, de 2,76 a 5,17 MPa (400 a 750 psig).

[0047] Múltiplas unidades de pastilhamento podem ser alimentadas paralelamente a partir de uma única usina de produção de polímero para corresponder a taxa de pastilhamento à taxa de produção de polímero. Vários pastilhadores são necessários quando a remoção de calor necessária para a solidificação adequada das pastilhas para um determinado ganho excede a capacidade de resfriamento de um único pastilhador.

[0048] Um processo inventivo pode compreender uma combinação de duas ou mais modalidades, conforme descrito no presente documento.

POLÍMEROS À BASE DE OLEFINA

[0049] Em uma modalidade, ou em uma combinação de modalidades descritas neste documento, a fusão de polímero à base de olefina tem uma viscosidade a $177\text{ °C} \leq 30\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (30.000 cP) ou $\leq 20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (20.000 cP) ou $\leq 10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (10.000 cP) ou $\leq 5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (5.000 cP).

[0050] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina tem uma viscosidade de fusão (177 °C) de $0,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $10\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (500 a 10.000 cP), ou de $0,6\text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $9,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (600 a 9.500 cP), ou de $0,7\text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $9\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (700 a 9.000 cP), ou de $0,8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $8,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (800 a 8.500 cP), ou de $0,9\text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (900 a 8.000 cP).

[0051] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas no presente documento, o polímero à base de olefina tem uma densidade de $0,855$ a $0,900\text{ g/cm}^3$, ou de $0,860$ a $0,895\text{ g/cm}^3$, ou de $0,865$ a $0,890\text{ g/cm}^3$, ou de $0,870$ a $0,885\text{ g/cm}^3$.

[0052] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas no presente documento, o polímero à base de olefina tem um peso molecular numérico médio (Mn) de 5.000 a 50.000 g/mol , ou 5.000 a 30.000 g/mol ou de 10.000 a 25.000 g/mol ou de 10.000 a 22.000 g/mol .

[0053] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas no presente documento, o polímero à base de olefina tem uma distribuição de peso molecular (MWD) de $1,80$ a $3,20$, ou de $1,90$ a $3,15$, ou de $2,00$ a $3,10$, ou de $2,10$ a $3,05$, ou de $2,20$ a $3,00$.

[0054] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas

neste documento, o polímero à base de olefina tem um peso molecular médio ponderado (Mw) de 1.000 a 100.000 g/mol, ou de 5.000 a 50.000 g/mol, ou de 10.000 a 50.000 g/mol, ou de 30.000 a 50.000 g/mol.

[0055] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina é um polímero à base de propileno, e adicionalmente um interpolímero à base de propileno, e adicionalmente um copolímero à base de propileno.

[0056] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina é um interpolímero de propileno/alfa-olefina e, adicionalmente, um copolímero de propileno/alfa-olefina. As alfa-olefinas adequadas incluem as C4-C8 alfa-olefinas,

[0057] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina é um interpolímero de propileno/etileno e, adicionalmente, um copolímero de propileno/etileno.

[0058] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina é um polímero à base de etileno e adicionalmente um interpolímero à base de etileno e ainda um copolímero à base de etileno.

[0059] Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o polímero à base de olefina é um interpolímero de etileno/alfa-olefina e, adicionalmente, um copolímero de etileno/alfa-olefina. As alfa-olefinas adequadas incluem as C3-C8 alfa-olefinas.

POLIMERIZAÇÕES

[0060] Em uma modalidade, polímeros à base de olefina, por exemplo, polímeros de propileno ou polímeros de etileno podem ser preparados com o uso de uma composição de catalisador por meio de um processo de polimerização em fase de solução em uma única configuração de reator de circuito fechado. Todas as matérias-primas (propileno e, opcionalmente, um ou mais comonômeros de alfa-olefina, como etileno ou 1-octeno) e o solvente do processo (um solvente isoparafínico, por exemplo ISOPAR E[®]) são preferencialmente purificados com peneiras moleculares antes da introdução

no ambiente de reação. O hidrogênio é fornecido como um grau de pureza elevado e não é mais purificado. A alimentação de monômero fresco (propileno) ao reator é pressurizada através de uma bomba de deslocamento positivo mecânico a uma pressão que está acima da pressão de reação (por exemplo, 4,48 MPa (650 psig)). A alimentação de reciclagem (contendo solvente e monômero não reagido, comonômero e hidrogênio) é pressurizada por meio de uma bomba de deslocamento positivo mecânica a uma pressão que está acima da pressão de reação. A alimentação de comonômero fresco (etileno) é pressurizada, pelo compressor mecânico, a uma pressão que está acima da pressão do reator. Os componentes de catalisador individuais podem ser diluídos manualmente em batelada em concentrações de componente especificadas com solvente purificado e pressurizados por meio de bombas de deslocamento positivo mecânicas a uma pressão que está acima da pressão de reação. Todos os fluxos de alimentação de reação são medidos com medidores de fluxo de massa coriolis (MFM) e controlados independentemente com sistemas de controle de válvula automatizados por computador.

[0061] É possível o controle independente de cada um dentre monômero, comonômero, hidrogênio, solvente de reciclagem e alimentações de componentes do catalisador. A alimentação de solvente, monômero, comonômero e hidrogênio combinados é controlada por temperatura em qualquer faixa entre 5 °C a 50 °C e tipicamente 10 °C passando-se a corrente de alimentação através de um trocador de calor. Após o condicionamento da temperatura da corrente, a alimentação total é injetada no reator de polimerização. Os componentes do catalisador podem ser injetados no reator de polimerização através de múltiplos injetores que introduzem separadamente o complexo de catalisador e os cocatalisadores no reator para mistura, contato e ativação *in situ*. A alimentação do complexo de catalisador é controlada por computador para manter a concentração de monômero do reator (propileno) em um alvo especificado (g propileno/litro de licor de reação). Os componentes do cocatalisador são alimentados com base em razões molares especificadas calculadas para o complexo do catalisador.

[0062] O conteúdo do reator pode ser circulado continuamente através de trocadores de calor que possuem um fluido utilitário frio que flui através da lateral do invólucro para remover a maior parte do calor da reação e manter um ambiente de reação quase isotérmico a uma temperatura especificada; por exemplo 155 °C. A água é injetada na corrente de polimerização à medida que sai do reator para finalizar a reação. A solução de polímero passa então através de um trocador de calor para aquecer a corrente a uma temperatura na faixa de 235 a 300 °C para se preparar para a devolatização. A partir desse trocador de calor, a pressão da corrente é reduzida à medida que o mesmo é descarregado da válvula de pressão do reator automatizado e entra no primeiro estágio de um sistema de devolatização de dois estágios, em que o polímero é removido de grande parte do solvente, hidrogênio e monômero e comonômero não reagido. O solvente vaporizado e os monômeros não reagidos são resfriados e parcialmente condensados antes da remoção de impurezas polares, como água e reinjeção no reator. A solução de polímero concentrada é encaminhada, por meio de uma bomba de deslocamento positivo, através de um segundo trocador de calor, onde a corrente é aquecida a uma temperatura na faixa de 200 °C a 275 °C. O efluente desse trocador de calor é descarregado em um devolatilizador que opera sob vácuo na faixa de 5 a 50 mmHg-absoluto. O solvente vaporizado e os monômeros não reagidos são resfriados e parcialmente condensados antes da remoção de impurezas polares, como água e reinjeção no reator. A fusão de polímero quase puro de polímero (concentração de polímero $\geq 99,8\%$ em peso) é encaminhada para o sistema de pastilhamento através de uma bomba de deslocamento positivo mecânica.

[0063] De preferência, a fusão de polímero devolatilizado é bombeada através de um trocador de calor que é usado para manipular a viscosidade do polímero para um valor inferior a aproximadamente 3 Pa·s (3.000 cP) a 177 °C, conforme medido por meio de ASTM D3236. Para viscosidades do produto polimérico final menores ou iguais a aproximadamente 3 Pa·s (3.000 cP) a 177 °C, o polímero é resfriado à medida que passa pelo trocador de calor. Para

viscosidades do produto polimérico final superiores a 30 Pa·s (3.000 cP) a 177 °C, o polímero é aquecido à medida que passa pelo trocador de calor. A temperatura do polímero normalmente é menor que 300 °C, por exemplo menor que 275 °C ou na faixa de 80 a 250 °C; produzindo assim uma fusão de polímero de viscosidade ultrabaixa. Subsequentemente, o polímero fundido aquecido (isto é, fusão de polímero) é alimentado a um pastilhamento para ser convertido de líquido em partículas de polímero fundido discretas.

[0064] O polímero fundido (ou seja, fusão de polímero) é bombeado para a seção de formação de gotículas da unidade de pastilhamento. Tipicamente, as tecnologias usadas para alimentar o formador de gotículas incluem extrusoras de parafuso único, extrusoras de parafuso duplo e bombas centrífugas, bem como bombas de deslocamento positivo, incluindo pistão, cavidade progressiva e a tecnologia preferida, bombas de engrenagem. Uma única bomba ou conforme mostrado no diagrama de fluxo do processo, várias bombas podem ser utilizadas para alimentar com o polímero do vaso de flash final para o pastilhador. Além disso, a fusão de polímero pode ser bombeada diretamente para o pastilhador ou primeiramente através de um trocador de calor utilizado para controlar a temperatura do polímero que entra no formador de gotículas dentro da faixa alvo de 80 a 300 °C e mais de preferência, de 125 a 250 °C.

[0065] O polímero fundido (fusão de polímero) entra na unidade de pastilhamento através da seção da barra de alimentação dentro do formador de gotículas. A bomba empurra o polímero fundido (fusão de polímero) através da barra de alimentação e para dentro de um invólucro giratório que contém orifícios. O polímero fundido é descarregado através dos orifícios do invólucro e é depositado em uma correia de transporte feita de aço na forma de partículas de polímero fundido discretas (isto é, pastilhas fundidas discretas). Uma pastilha tem uma forma hemisférica com o lado plano em contato com a correia. A correia gira na direção oposta do formador de gotículas, levando assim as partículas discretas de polímero fundido (isto é, pastilhas fundidas discretas) para longe do invólucro rotativo. A água refrigerada é pulverizada na parte inferior da correia para resfriar de maneira condutora as partículas de

polímero fundido discretas (isto é, pastilhas fundidas discretas) enquanto percorrem o comprimento da correia antes de serem descarregadas em um sistema de transporte. Com o aparelho da presente divulgação, água refrigerada também é pulverizada de cima e para cima da correia de transporte para resfriar condutivamente as partículas de polímero fundido discretas (isto é, pastilhas fundidas discretas) enquanto percorrem o comprimento da correia antes de serem descarregadas em um sistema de transporte. À medida que as partículas de polímero fundido discretas (isto é, pastilhas fundidas discretas) percorrem o comprimento da correia, elas são resfriadas para formar partículas de polímero sólido.

DEFINIÇÕES

[0066] Salvo quando indicado em contrário, implícito a partir do contexto ou habitual na técnica, todas as partes e porcentagens são com base em peso, e todos os métodos de teste são atuais em relação à data de depósito deste pedido.

[0067] O termo “fusão de polímero” ou “polímero fundido”, como utilizado neste documento, refere-se ao fluido de polímero estando acima de seu ponto de fusão.

[0068] O termo “partículas de polímero fundido discretas” e termos semelhantes, como utilizados neste documento, referem-se a gotículas de fusão de polímero que são descarregadas da cabeça de pastilhamento para a correia de movimento.

[0069] Os termos “correia de movimento”, “correia de transporte” e termos semelhantes são intercambiáveis neste documento.

[0070] A frase “um meio para transferir água”, tal como utilizado neste documento, refere-se a um sistema de bombeamento e circulação de água que compreende uma bomba adequada, tubulação, bocais de pulverização e, opcionalmente, um trocador de calor para manter a temperatura da água e um sistema de drenagem que coleta a água e transporta a água para a bomba.

[0071] O termo “taxa de descarga” ou “taxa de pastilhamento” ou “taxa de alimentação”, conforme usado neste documento, para um determinado

tamanho de máquina (comprimento e largura da correia) e taxa de resfriamento do pastilhador, refere-se à quantidade (peso) de polímero que pode ser convertida em pastilhas em uma unidade de tempo. Uma ou mais unidades de pastilhamento podem ser usadas em paralelo para garantir que a taxa de polimerização e a taxa de pastilhamento sejam correspondentes. Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, o termo “taxa de descarga” e termos semelhantes referem-se à quantidade de polímero em libras que pode ser convertida em pastilhas por hora.

[0072] O termo “tempo de residência da correia”, tal como utilizado neste documento, refere-se ao tempo que uma partícula de polímero gasta na correia de movimento, desde a localização do ponto de queda da cabeça de pastilhamento (isto é, formador de gotículas) até o local de descarga da correia.

[0073] O termo “devolatilizador”, conforme usado no presente documento, se refere a um dispositivo mecânico que é operado para permitir que componentes voláteis (ou seja, solvente, monômeros não reagidos, comonômeros e hidrogênio) de uma corrente se vaporizem e se separem de componentes menos voláteis (ou seja, polímero). Uma unidade de devolatilização padrão é um vaso de pressão que opera parcialmente cheio e a uma pressão menor que a pressão da corrente de entrada (por exemplo, uma solução de polímero), permitindo, assim, que os componentes de baixa ebulição vaporizem.

[0074] O termo “trocador de calor”, conforme usado no presente documento, se refere a um vaso de pressão que processa duas correntes distintas, transferindo energia entre as correntes sem entrar em contato físico com as duas. Esse dispositivo foi projetado para fornecer de forma compacta a área de superfície necessária, juntamente com a manipulação e o controle do fluxo do fluido utilitário e da temperatura de entrada para transferir adequadamente a energia térmica para controlar o fluido do processo na temperatura-alvo. O projeto de trocador de calor do tipo casco e tubo é uma forma comum da tecnologia usada na indústria.

[0075] O termo “unidade de pastilhamento”, conforme usado no presente

documento, se refere a um dispositivo mecânico usado para converter uma alimentação líquida (isto é, polímero fundido) em pastilhas sólidas. Os componentes principais do aparelho incluem um formador de gotículas, uma cobertura aquecida, uma correia de transporte e um pulverizador de água refrigerada. O polímero é ejetado através do formador de gotículas e para a correia de transporte na forma de pastilhas fundidas. O formador de gotículas e a correia de transporte giram na direção oposta. Água fria é pulverizada na parte inferior da correia de transporte para resfriar e solidificar de maneira condutora as pastilhas fundidas à medida que elas se movem pelo comprimento da correia.

[0076] O termo “cabeça de pastilhamento” ou “formador de gotículas”, conforme usado no presente documento, se refere a uma parte de dois componentes que compreende uma barra de alimentação estacionária e um invólucro externo giratório que circunda a barra de alimentação e que é usado para criar gotículas discretas de polímero fundido a partir do polímero à base de olefina em forma fundida. Tipicamente, a fusão de polímero à base de olefina é bombeada através de um canal na barra de alimentação estacionária e a fusão de polímero é descarregada através de um ou mais furos na barra de alimentação, para um ou mais canais através do invólucro externo giratório. A fusão de polímero é descarregada através de um ou mais orifícios no invólucro e depositado sobre uma correia de transporte. A rotação do invólucro externo, normalmente uma rotação no sentido anti-horário, é na direção de rotação oposta à correia de transporte.

[0077] O termo “cobertura aquecida”, conforme usado no presente documento, se refere a um aquecedor (por exemplo, um aquecedor elétrico) que atravessa o comprimento e é posicionado próximo ao formador de gotículas. A cobertura aquecida aumenta a temperatura do ar ao redor do formador de gotículas para impedir o resfriamento e o aumento subsequente na viscosidade de/resistência à fusão do polímero à medida que flui através dos orifícios no invólucro giratório. Essa operação unitária visa reduzir a tendência de formar cadeias.

[0078] O termo “partículas de polímero sólido”, tal como utilizado neste

documento, refere-se a partículas de uma variedade de formas (por exemplo, grânulos, pastilhas ou péletes) e formadas quando uma fusão de polímero é resfriada abaixo de sua temperatura de cristalização e se solidifica, retendo sua forma. Tradicionalmente, os grânulos produzidos por meio de peletização subaquática são denominados péletes. Os polímeros de baixa densidade granulados por meio desta tecnologia normalmente têm uma forma mais esférica, enquanto os polímeros de alta densidade têm normalmente de forma cilíndrica. Os grânulos produzidos por pastilhamento são denominados pastilhas. Uma vez que o polímero fundido é descarregado em uma superfície sólida durante a pastilhamento, a pastilha tem um lado plano com um topo arredondado (hemisférico).

[0079] O termo “polimerização em solução”, conforme usado no presente documento, se refere a um processo de polimerização no qual o polímero formado é dissolvido no solvente de polimerização.

[0080] O termo “solução de polímero”, conforme usado no presente documento, se refere à dissolução completa de polímero em um ou mais solventes (tipicamente, de peso molecular muito menor do que polímero) para formar um líquido homogêneo. A solução compreende o polímero e o solvente e também pode compreender monômeros que não reagiram e outros resíduos da reação de polimerização.

[0081] O termo “solvente”, conforme usado no presente documento, se refere a uma substância (por exemplo, um hidrocarboneto ou uma mistura de dois ou mais hidrocarbonetos (excluindo monômero e comonômero)) que dissolve uma espécie de interesse, como um monômero e/ou polímero, resultando em uma fase líquida.

[0082] A frase “a taxa de pulverização de água” e termos semelhantes usados neste documento referem-se à quantidade de água pulverizada em um intervalo de tempo especificado. Essa taxa pode ser medida coletando água em um recipiente de volume especificado e medindo o peso da água por um intervalo de tempo especificado. A taxa também pode ser estimada usando a curva da bomba associada para a bomba de alimentação de água. Ela também

pode ser medida usando qualquer uma das várias tecnologias de medição de fluxo volumétrico e de massa comuns na indústria. Em uma modalidade, ou uma combinação de modalidades descritas neste documento, a expressão “a taxa de pulverização de água” e termos semelhantes usados neste documento se referem à quantidade de água pulverizada em libras por minuto.

[0083] O termo “composição”, conforme usado no presente documento, inclui uma mistura de materiais que compreendem a composição, bem como produtos de reação e produtos de decomposição formados dos materiais da composição.

[0084] Os termos “mescla” ou “mescla de polímeros”, conforme usado, se referem a uma mistura de dois ou mais polímeros. Uma mescla pode ou não ser miscível (não separada por fases em nível molecular). Uma mescla pode ou não ser separada por fase. Uma mescla pode ou não conter uma ou mais configurações de domínio, conforme determinado a partir de espectroscopia eletrônica de transmissão, espalhamento de luz, espalhamento de raios X e outros métodos conhecidos na técnica. A mescla pode ser efetuada misturando-se fisicamente os dois ou mais polímeros no nível macro (por exemplo, resinas de mescla por fusão ou composição) ou no nível micro (por exemplo, formação simultânea dentro do mesmo reator).

[0085] O termo “polímero” se refere a um composto preparado polimerizando-se monômeros, sejam do mesmo tipo ou de tipos diferentes. O termo genérico polímero abrange, assim, o termo homopolímero (que se refere a polímeros preparados a partir de apenas um tipo de monômero com o entendimento de que quantidades vestigiais de impurezas podem ser incorporadas à estrutura de polímero) e o termo “interpolímero” conforme definido abaixo. As quantidades vestigiais de impurezas podem ser incorporadas em um polímero ou dentro do mesmo.

[0086] O termo “interpolímero” se refere a polímeros preparados pela polimerização de pelo menos dois tipos diferentes de monômeros. O termo genérico interpolímero inclui copolímeros (que se refere a polímeros preparados a partir de dois monômeros diferentes), e a polímeros preparados a

partir de mais de dois tipos diferentes de monômeros.

[0087] O termo “polímero à base de olefina” se refere a um polímero que compreende 50% em peso ou a uma quantidade majoritária de olefina polimerizada (por exemplo, etileno, propileno) com base no peso do polímero e pode compreender opcionalmente pelo menos um comonômero. O termo “polímero à base de olefina” ou “polímero à base de olefina na forma fundida”, conforme usado no presente documento, se refere ao polímero contendo $\geq 99,0\%$ em peso, de preferência, $\geq 99,5\%$ em peso, de modo mais preferencial, $\geq 99,8\%$ em peso do polímero à base de olefina, com base no peso do polímero à base de olefina.

[0088] O termo “polímero à base de propileno” se refere a um polímero que compreende 50% em peso ou a uma quantidade majoritária de propileno polimerizado, com base no peso do polímero e, opcionalmente, pode compreender pelo menos um comonômero.

[0089] O termo “interpolímero à base de propileno” se refere a um interpolímero que compreende 50% em peso ou uma quantidade majoritária de propileno polimerizado, com base no peso do interpolímero e compreende pelo menos um comonômero (por exemplo, etileno ou uma α -olefina C4 ou superior).

[0090] O termo “copolímero à base de propileno” se refere ao copolímero que compreende 50% em peso ou a uma quantidade majoritária de propileno polimerizado com base no peso do copolímero e um comonômero como os únicos tipos de monômero (por exemplo, etileno ou uma α -olefina C4 ou superior).

[0091] O termo “polímero à base de etileno” se refere a um polímero que compreende uma quantidade majoritária de etileno polimerizado, com base no peso do polímero e, opcionalmente, pode compreender pelo menos um comonômero.

[0092] O termo “interpolímero à base de etileno” se refere a um interpolímero que compreende uma quantidade majoritária de etileno polimerizado, com base no peso do interpolímero e compreende pelo menos um comonômero.

[0093] O termo “copolímero à base de etileno” se refere a um copolímero que

compreende uma quantidade majoritária de etileno polimerizado, com base no peso do interpolímero e um comonômero como os únicos tipos de monômero.

[0094] O termo “configuração do reator” se refere a um ou mais reatores e, opcionalmente, um ou mais preaquecedores de reator usados para polimerizar um polímero. Tais reatores incluem, mas não estão limitados a, reator tubular (ou reatores tubulares), reator (ou reatores) de autoclave, reator (ou reatores) de circuito fechado e reator (ou reatores) de tanque continuamente agitado e qualquer combinação.

[0095] O termo “a jusante”, conforme usado no presente documento, em relação a uma unidade de operação, se refere a uma operação unitária localizada após a unidade atual em questão. Em relação a uma direção do fluxo de uma corrente através do processo, uma corrente flui de uma operação unitária para a próxima operação unitária localizada a jusante.

[0096] O termo “a montante”, conforme usado no presente documento, em relação a uma unidade de operação, se refere a uma operação unitária localizada antes da unidade atual em questão. Em relação a uma direção de fluxo para uma corrente através do processo, uma corrente é processada no reator, por exemplo, imediatamente antes do devolatizador de primeiro estágio e, portanto, o reator está a montante do devolatizador de primeiro estágio.

[0097] O ponto de fusão (T_m) do polímero à base de olefina, conforme usado no presente documento, se refere ao pico de intensidade mais alta em um perfil de calorimetria de varredura diferencial (DSC), medido conforme descrito abaixo.

[0098] Os termos “que compreende”, “que inclui”, “que tem” e seus derivados, não se destinam a excluir a presença de qualquer componente, etapa ou procedimento adicional, o mesmo sendo ou não especificamente divulgado. A fim de evitar qualquer dúvida, todas as composições reivindicadas com o uso do termo “compreender” podem incluir qualquer aditivo, adjuvante ou composto adicional, polimérico ou não, salvo quando declarado o contrário. Em contrapartida, o termo “que consiste essencialmente em” exclui do escopo de qualquer citação subsequente qualquer outro componente, etapa ou procedimento, com exceção daqueles que não são essenciais para a

operabilidade. O termo “que consiste em” exclui qualquer componente, etapa ou procedimento não delineado ou listado especificamente.

[0099] As modalidades da presente divulgação incluem, mas não estão limitadas ao seguinte:

[0100] 1. Um aparelho para formar, por bateladas ou continuamente, partículas de polímero sólido, em que o aparelho compreende os seguintes componentes:

[0101] A) pelo menos uma unidade de pastilhamento que compreende uma cabeça de pastilhamento, a dita unidade usada para formar partículas de polímero fundido discretas a partir de uma fusão de polímero;

[0102] B) uma correia de movimento para receber e transferir as partículas de polímero fundido discretas da cabeça de pastilhamento;

[0103] C) um meio para transferir água para a correia de movimento, de modo que a água entre em contato com as partículas de polímero fundido discretas na correia de movimento para formar as partículas de polímero sólido; e

[0104] em que a água do componente C é pulverizada sobre as partículas de polímero fundido discretas, de modo que a razão de “a taxa de pulverização de água” para “a taxa de descarga” seja $\geq 3,0$; e

[0105] em que o tempo de residência da correia é ≤ 50 segundos.

[0106] 2. O aparelho da modalidade 1, em que a capacidade específica da unidade de pastilhamento é $\geq 0,016 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ ($12 \text{ lbs}/\text{h}/\text{pé}^2$).

[0107] 3. O aparelho da modalidade 1 ou modalidade 2, em que “a taxa de pulverização de água” para “a taxa de descarga” é $\geq 4,0$.

[0108] 4. O aparelho de qualquer uma das modalidades anteriores, em que o tempo de residência da correia é ≤ 40 segundos.

[0109] 5. O aparelho de qualquer uma das modalidades anteriores, em que a temperatura da fusão de polímero na cabeça de pastilhamento é de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $275 \text{ }^\circ\text{C}$.

[0110] 6. O aparelho de qualquer uma das modalidades anteriores, em que o trocador de calor está localizado a montante da unidade de pastilhamento.

[0111] 7. O aparelho de qualquer uma das modalidades anteriores, em que duas ou mais unidades de pastilhamento são colocadas em paralelo.

[0112] 8. O aparelho de qualquer uma das modalidades anteriores, em que a fusão de polímero compreende um polímero à base de olefina.

[0113] 9. O aparelho da modalidade 8, em que a fusão de polímero compreende $\geq 95\%$ em peso do polímero à base de olefina, com base no peso da fusão de polímero.

[0114] 10. O aparelho de qualquer uma das modalidades 8 a 9, em que o polímero à base de olefina tem uma viscosidade de fusão (177 °C) de 0,05 Pa·s a 20 Pa·s (50 cP a 20.000 cP).

[0115] 11. O aparelho de qualquer uma das modalidades 8 a 10, em que o polímero à base de olefina tem um peso molecular médio numérico de 500 g/mol a 50.000 g/mol.

[0116] 12. O aparelho de qualquer uma das modalidades 8 a 11, em que o polímero à base de olefina tem uma densidade de 0,860 g/cm³ a 0,960 g/cm³.

[0117] 13. O aparelho de qualquer uma das modalidades 8 a 12, em que o polímero à base de olefina tem uma distribuição de peso molecular (MWD) de 1,8 a 4,0.

[0118] 14. O aparelho de qualquer uma das modalidades 8 a 13, em que o polímero à base de olefina é um polímero à base de propileno.

[0119] 15. O aparelho da modalidade 14, em que o polímero à base de propileno é um interpolímero à base de propileno e, ainda, um copolímero à base de propileno.

[0120] 16. O aparelho de qualquer uma das modalidades 14 ou 15, em que o polímero à base de propileno é um interpolímero de propileno/alfa-olefina.

[0121] 17. O aparelho de qualquer uma das modalidades 14 ou 15, em que o polímero à base de propileno é um interpolímero de propileno/etileno.

[0122] 18. O aparelho de qualquer uma das modalidades 1 a 13, em que o polímero à base de olefina é um polímero à base de etileno.

[0123] 19. O aparelho da modalidade 18, em que o polímero à base de etileno é um interpolímero à base de etileno.

[0124] 20. O aparelho da modalidade 18 ou modalidade 19, em que o polímero à base de etileno é um interpolímero de etileno/alfa-olefina.

[0125] 21. Um processo para formar partículas de polímero sólido a partir de uma fusão de polímero, em que o dito processo compreende pastilhar a fusão de polímero com o uso do aparelho de qualquer uma das modalidades anteriores.

[0126] 22. O processo da modalidade 21, em que o aparelho é combinado com um secador centrífugo, um secador de leite fluido ou um classificador.

MÉTODOS DE TESTE

DENSIDADE

[0127] A densidade é medida de acordo com ASTM D-792. O resultado é relatado em gramas (g) por centímetro cúbico ou g/cm³.

ÍNDICE DE FUSÃO

[0128] Para polímeros à base de propileno, a taxa de fluxo de fusão (MFR) é medida de acordo com ASTM-D 1238, Condição 230 °C/2,16 kg e é relatada em gramas eluídas por 10 minutos. Para polímeros à base de etileno, o índice de fusão (I₂) é medido de acordo com ASTM-D 1238, Condição 190 °C/2,16 kg e é relatado em gramas eluídas por 10 minutos.

VISCOSIDADE DE FUSÃO - POLÍMERO A 177 °C

[0129] A viscosidade de fusão é determinada pela ASTM D3236, que é incorporada no presente documento por referência com o uso de um viscosímetro Brookfield Laboratories DVII+ equipado com câmaras de amostra de alumínio descartáveis. Em geral, é utilizado um fuso SC-31, adequado para medir viscosidades na faixa de 0,03 a 100 Pa·s (30 a 100.000 centipoise (cP)). Caso a viscosidade esteja fora dessa faixa, deve-se usar um fuso alternativo que seja adequado para a viscosidade do polímero. Uma lâmina de corte é empregada para cortar amostras em porções pequenas o suficiente para caber na câmara de amostras de 25,4 mm (1 polegada) de largura e 127 mm (5 polegadas) de comprimento. O tubo descartável é carregado com 8 a 9 gramas de polímero. A amostra é colocada na câmara que, por sua vez, é inserida em um Thermosel Brookfield e travada no lugar com um alicate de ponta fina curvo. A câmara de amostra tem um entalhe no fundo que se encaixa na parte inferior do Brookfield Thermosel para garantir que a câmara não vire quando o

fuso é inserido e girado. A amostra é aquecida até a temperatura desejada (177 °C/350 °F). O aparelho viscosimétrico é abaixado e o fuso submerso na câmara de amostra. O abaixamento é continuado até os suportes no viscosímetro se alinharem ao Thermosel. O viscosímetro é ligado e definido para uma taxa de cisalhamento, o que leva a uma leitura de torque na faixa de 40 a 70 por cento. As leituras são feitas a cada minuto por cerca de 15 minutos ou até que os valores se estabilizem, então, a leitura final é registrada. Os resultados são relatados em Pascal-segundo (Pa·s) (centipoise (cP)).

VISCOSIDADE DE FUSÃO CALCULADA DO POLÍMERO EM T

[0130] A viscosidade medida a 177 °C com o uso do ASTM D3236 pode ser convertida em uma viscosidade na temperatura de fusão no formador de gotículas, com o uso da relação empírica

$$\eta = \eta_0 e^{-b(T-T_0)} \text{ ou } \ln(\eta) = \ln(\eta_0) - b(T - T_0),$$

[0131] em que η é a viscosidade de fusão à temperatura T do polímero no formador de gotículas, e η_0 é a viscosidade do polímero à temperatura de referência T_0 que é 177 °C. O coeficiente b indica a sensibilidade à temperatura da viscosidade do polímero, e seu valor é de 0,02 a 0,03 °C⁻¹ para polímeros à base de olefina (consultar Chris Rauwendaal, Polymer Extrusion, Capítulo 6, Hanser Publishers, 1996). O valor de b pode ser determinado medindo-se a viscosidade do polímero a diferentes temperaturas e plotando $\ln(\eta)$ versus $(T - T_0)$ e calculando-se a inclinação do perfil do mesmo. Para os polímeros à base de olefina usados nesse trabalho, o coeficiente b foi determinado como 0,026 °C⁻¹.

CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

[0132] A Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) é usada para medir a cristalinidade nos polímeros (por exemplo, polímero à base de etileno (PE) e polímero à base de propileno (PP)). Cerca de 5 a 8 mg de amostra de polímero são pesados e colocados em um recipiente de DSC. A tampa é frisada no recipiente para garantir uma atmosfera fechada. O recipiente da amostra é colocado em uma célula DSC e, em seguida, aquecido a uma taxa de aproximadamente 10 °C/min, a uma temperatura de 180 °C para PE (230 °C

para PP). A amostra é mantida nessa temperatura durante três minutos. Em seguida, a amostra é resfriada a uma taxa de 10 °C/min até -60 °C para PE (-40 °C para PP) e mantida isotermicamente a essa temperatura por três minutos. A amostra é, a seguir, aquecida a uma taxa de 10 °C/min, até a fusão completa (segundo aquecimento). A cristalinidade percentual é calculada dividindo-se o calor de fusão (H_f), determinado a partir da curva de segundo aquecimento, por um calor teórico de fusão de 165 J/g para PP e multiplicando essa quantidade por 100 (por exemplo, % de crist. = $(H_f / 165 \text{ J/g}) \times 100$ (para PP)). Salvo quando indicado em contrário, o ponto de fusão (ou pontos de fusão) (T_m) de cada polímero é determinado a partir da curva de segundo aquecimento (pico de T_m) e a temperatura de cristalização (T_c) é determinada a partir da curva de primeiro arrefecimento (pico de T_c).

CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO DE GEL (GPC) PARA PESO MOLECULAR

[0133] Um sistema de cromatografia por permeação de gel (GPC) de alta temperatura, equipado com o sistema de entrega por assistente robótico (RAD) foi usado para preparação de amostra e injeção de amostra. O detector de concentração é um detector de infravermelho (IR-5) da Polymer Char Inc. (Valência, Espanha). A coleta de dados é realizada com uso de uma caixa de aquisição de dados Polymer Char DM 100. O solvente carreador é 1,2,4-triclorobenzeno (TCB). O sistema está equipado com um dispositivo de degaseificação de solventes online da Agilent. O compartimento de coluna é operado a 150 °C. As colunas são quatro colunas Misturadas A LS de 30 cm, 20 microns. O solvente é 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) purgado com nitrogênio que contém cerca de 200 ppm de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT). A taxa de fluxo é de 1,0 ml/min, e o volume de injeção é de 200 µl. Foi preparada uma concentração de amostra de “2 mg/ml” dissolvendo-se a amostra em TCB “purgado com N₂” e preaquecido (contendo 200 ppm de BHT), durante 2,5 horas a 160 °C, com agitação suave.

[0134] A configuração de coluna de GPC foi calibrada executando-se vinte padrões de poliestireno de distribuição de peso molecular estreita. O peso

molecular (MW) dos padrões está na faixa de 580 g/mol a 8.400.000 g/mol, e os padrões estão contidos em seis misturas de “coquetel”. Cada mistura de padrão tem pelo menos uma década de separação entre pesos moleculares individuais. Os pesos moleculares equivalentes de polipropileno de cada padrão de PS são calculados usando a seguinte equação, com os coeficientes de Mark-Houwink relatados para polipropileno (Th.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schoffeleers, & A.M.G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763 a 3782 (1984)) e poliestireno (EP Otocka, RJ Roe, NY Hellman, & PM Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971)):

$$M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}} \quad (\text{Eq. 1}),$$

em que M_{pp} é MW equivalente a PP, M_{PS} é MW equivalente a PS, os valores de $\log K$ e dos coeficientes de Mark-Houwink para PP e PS estão listados abaixo.

Polímero	a	log K
Polipropileno	0,725	-3,721
Poliestireno	0,702	-3,900

[0135] Uma calibração de peso molecular logarítmico é gerada com o uso de um ajuste polinomial de quarta ordem como uma função do volume de eluição. Pesos moleculares médio numérico e médio ponderal são calculados de acordo com as seguintes equações:

$$M_n = \frac{\sum^i w f_i}{\sum^i (w f_i / M_i)} \quad (\text{Eq. 2}), \quad M_w = \frac{\sum^i (w f_i * M_i)}{\sum^i (w f_i)} \quad (\text{Eq. 3}),$$

em que $W_f i$ e M_i são a fração de peso e peso molecular do componente de eluição i , respectivamente.

[0136] A constante do detector de massa, constante do detector de espalhamento de luz laser e a constante do detector de viscosímetro são determinadas com o uso de uma referência padrão (polímero de referência é um homopolímero de polietileno linear) com um valor conhecido de peso molecular médio ponderal ($M_w = 120.000$ g/mol; $dn/dc = -0,104$ ml/g; $MWD = 2,9$) e viscosidade intrínseca (1,873 dl/g). As concentrações cromatográficas foram consideradas baixas o suficiente para eliminar a abordagem de

Segundos Efeitos de Coeficiente Viral (efeitos de concentração no peso molecular).

[0137] *Tempo de residência da correia*: O tempo de residência da correia foi calculado usando a razão entre o comprimento de resfriamento da correia (1,98 m) e a velocidade da correia (cm/s) e multiplicando por 100.

[0138] *Capacidade específica*: A capacidade específica foi calculada usando a razão entre a taxa de alimentação ou taxa de descarga e a área de resfriamento da correia. A área de resfriamento da correia que tinha um comprimento de resfriamento de 1,98 m (6,50 pés) e largura de resfriamento de 0,07 m (0,23 pés) era de 0,13 m² (1,50 pés²).

EXPERIMENTO

MATERIAIS

[0139] Os materiais utilizados neste estudo são listados na Tabela 1.

TABELA 1: MATERIAIS

Polímero	Tipo	Densidade g/cm ³	Viscosidade cP a 177 °C	T _m , °C	T _c , °C	% de crist.
PE1	Propileno/etileno copolímero	0,88	1.000	99,8	65,6	28,8
PE2	Propileno/etileno copolímero	0,88	3.000	99,2	64,1	27,0
EO1 (AFFINITY GA 1875*)	Etileno/octeno copolímero	0,87	6.700	70,5	57,0	21,7

*Disponível junto a The Dow Chemical Company.

POLIMERIZAÇÃO PE

VISÃO GERAL DA POLIMERIZAÇÃO

[0140] O processo de polimerização é um processo de polimerização em solução que utiliza um ou mais reatores, por exemplo, reatores de circuito fechado, reatores isotérmicos, reatores de fluxo pistonado e/ou reatores de tanque agitado. Tais reatores podem ser utilizados em paralelo, série e/ou qualquer combinação dos mesmos, em modo contínuo ou por bateladas para produzir polímeros à base de olefina (por exemplo, polímeros à base de propileno ou polímeros à base de etileno). Consultar a Figura 1 para um esquema de um processo de polimerização e isolamento em solução.

[0141] Uma polimerização em solução pode ocorrer em um ou mais reatores

bem agitados, como um ou mais reatores de circuito fechado ou um ou mais reatores isotérmicos, e a uma temperatura na faixa de 100 °C a 300 °C (por exemplo, de 120 °C a 190 °C), e a pressões na faixa de 2,06 MPa a 6,89 MPa (300 psig a 1.000 psig) (por exemplo, de 3,44 MPa a 5,71 MPa (500 psig a 750 psig)). O tempo de residência no processo de polimerização de solução está tipicamente na faixa de 2 a 30 minutos, por exemplo, de 5 a 20 minutos. Uma ou mais α -olefinas (por exemplo, propileno ou etileno), solvente, hidrogênio, um ou mais sistemas de catalisador e, opcionalmente, um ou mais comonômeros são alimentados continuamente ao reator. Os solventes exemplificativos incluem, porém sem limitação, isoparafinas e naftênicos. Por exemplo, tais solventes estão comercialmente disponíveis sob o nome ISOPAR E[®] da ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas ou sob o nome SBP 100/140 da Shell Chemicals Europe. A temperatura de alimentação do reagente é tipicamente controlada de 5 °C a 50 °C, passando-se a alimentação por um sistema de trocador de calor. Tipicamente, a alimentação do reator é controlada a 10 °C.

[0142] Os componentes do catalisador são injetados no reator de polimerização através de, por exemplo, um dispositivo de injeção de entrada dentro do reator e são combinados com a solução de reação de polimerização. O complexo catalisador e os componentes do cocatalisador também podem ser combinados e alimentados ao reator como uma única corrente, através do dispositivo de injeção. O complexo catalisador é continuamente injetado no reator, para manter a concentração de monômero do reator em um alvo especificado. Os componentes do cocatalisador são alimentados, com base em razões molares calculadas com relação ao complexo de catalisador.

[0143] O efluente do reator de polimerização (contendo solvente, monômero, comonômero, hidrogênio, componentes de catalisador e polímero fundido) é colocado em contato com um agente desativador de catalisador (normalmente água) para interromper a reação. Além disso, vários aditivos, como antioxidantes, podem ser adicionados nesse momento. O efluente do reator (contendo solvente, monômero, comonômero, hidrogênio, componentes de

catalisador e polímero fundido), então, passa por um trocador de calor, para aumentar a temperatura da corrente em preparação para a separação do polímero dos componentes de reação de ebulição inferior. A corrente então passa por uma válvula de controle de redução de pressão, que é usada para manter a pressão do reator no alvo especificado, e então passa para um sistema de desvolatilização de múltiplos estágios, em que o polímero é removido do solvente, hidrogênio e monômero e comonômero não reagidos. As impurezas são removidas dos componentes de reação de ebulição mais baixa reciclados antes de entrar novamente no reator.

[0144] Os componentes voláteis, removidos na etapa de desvolatilização, podem ser reciclados ou incinerados. Por exemplo, a maior parte do solvente é condensada e reciclada de volta ao reator, após passar por leitos de purificação. Este solvente reciclado pode conter comonômero não reagido e pode ser reforçado com comonômero fresco, antes da reentrada no reator. Este solvente de reciclagem também pode conter hidrogênio e pode ser fortificado com hidrogênio fresco.

[0145] A bomba na saída do desvolatilizador final pode bombear diretamente a fusão de polímero de baixa viscosidade para o sistema de pastilhamento. Também existe a opção de primeiro bombear a fusão de polímero de baixa viscosidade da bomba de desvolatilizador final através de um trocador de calor e, em seguida, para o sistema de pastilhamento. Por fim, há uma opção de primeiro bombear a fusão de polímero de baixa viscosidade da bomba de desvolatilizador final primeiro para uma bomba de reforço que bombeia o polímero diretamente para o sistema de pastilhamento ou opcionalmente através de um trocador de calor e, em seguida, o sistema de pastilhamento. À medida que o polímero flui através do trocador de calor, a energia térmica é adicionada ou removida da fusão de polímero, antes do pastilhamento. Para polímeros com uma viscosidade do produto menor ou igual a 30 Pa·s (3.000 cP) a 177 °C (ASTM D3236), o trocador de calor é usado para resfriar a fusão de polímero e para polímeros com uma viscosidade do produto maior que 30 Pa·s (3.000 cP) a 177 °C, o trocador de calor é usado para aquecer a fusão de

polímero. A fim de evitar o entupimento do trocador de calor fundido e/ou do sistema de pastilhamento, a temperatura mínima da fusão de polímero durante a etapa de pastilhamento é “ $T_m + 20^{\circ}\text{C}$ ”, em que “ T_m ” é a temperatura do ponto de fusão do produto polimérico (conforme determinado por DSC). Para evitar a degradação do polímero, a temperatura máxima é normalmente limitada a 300°C .

[0146] A fusão de polímero entra no sistema de pastilhamento através de um formador de gotículas (consultar a Figura 1). No presente contexto, o “formador de gotículas” consiste em uma barra de alimentação estacionária envolvida por um invólucro cilíndrico de aço giratório equipado com orifícios em sua circunferência. O polímero fundido da seção da barra de alimentação do formador de gotículas flui radialmente através do invólucro giratório, antes de descarregar dos orifícios no invólucro de aço e para uma correia de transporte de aço. As gotículas de polímero substancialmente uniformes ou pastilhas, se depositam na correia de transporte. Para um determinado ganho, o diâmetro da pastilha pode variar manipulando-se o número de orifícios no invólucro do formador de gotículas e/ou o diâmetro dos orifícios, e um diâmetro típico da pastilha é de 1 mm a 4 mm. O formador de gotículas gira no sentido anti-horário, na direção oposta da correia de movimento. Uma grande quantidade de água refrigerada é pulverizada diretamente na parte inferior da correia. Conforme a temperatura da correia cai, ela resfria condutivamente as pastilhas fundidas, removendo o calor necessário das pastilhas antes de serem descarregadas da correia. À medida que as pastilhas são descarregadas da correia, elas são transportadas por ar (à temperatura ambiente) para uma tremonha de armazenamento. A água é coletada, refrigerada e reciclada de volta para os bocais de pulverização usados para descarregar a água na parte inferior da correia. A água refrigerada pode estar à temperatura de 1°C a 40°C , com uma temperatura preferencial entre 1°C a 5°C .

[0147] As pastilhas de polímero têm tipicamente menos de 1.500 ppm_w (partes por milhão por base de peso), além disso, menos que 1.000 ppm_w, além disso, menos que 500 ppm_w de impurezas voláteis, medidas imediatamente após o

pastilhamento. Os produtos poliméricos têm tipicamente uma viscosidade inferior a 30 Pa·s (30.000 cP) (177 °C); por exemplo, na faixa de 1 a 10 Pa·s (1.000 a 10.000 cP) (177 °C), quando medidos de acordo com a norma ASTM D3236.

POLIMERIZAÇÕES E PASTILHAMENTOS REAIS

[0148] A produção das amostras descritas abaixo foi executada com o uso de um reator de circuito fechado que compreende uma bomba de deslocamento positivo que circulou continuamente o licor de reação através de dois trocadores de calor de casco e tubo. SYL THERM 800 fluiu através do lado do casco dos trocadores de calor para remover parte do calor da reação e manter o licor da reação na temperatura-alvo, 155 °C. Uma vez que o reator operou hidraulicamente cheio, o efluente do reator era igual à soma dos fluxos de alimentação dos componentes controlados individualmente descritos abaixo. A produção dessas amostras foi concluída a uma pressão de reação igual a 3,79 MPa (550 psig), para garantir que o licor de reação estivesse em fase líquida única.

[0149] ISOPAR E (solvente) e propileno (monômero) foram, cada um, bombeados individualmente para o reator. O fluxo ISOPAR E foi manipulado para manter uma razão de solvente/monômero igual a 2,3. A alimentação de etileno (comonômero) foi pressurizada com o uso de um compressor e o fluxo foi manipulado para manter uma razão de monômero/comonômero igual a 15. O fluxo de hidrogênio de alta pureza (dos cilindros de gás de alta pressão) foi medido na corrente de etileno a uma taxa suficiente para manter a viscosidade do polímero no alvo de 1 Pa·s (1.000 cP). Para as condições de reação usadas para produzir o polímero PE-1, a taxa de alimentação foi de 28,0 gramas por hora. A taxa de alimentação de hidrogênio para produzir PE-2 foi de 19,9 gramas/h. Todas as três alimentações foram misturadas e subsequentemente passadas por um sistema de trocador de calor para controlar a temperatura da corrente a 10 °C. Essa corrente de alimentação a frio foi injetada no reator de polimerização operando a 155 °C e 3,79 MPa (550 psig).

[0150] O pacote de catalisador era um sistema de três componentes. O

complexo de catalisador $[[\text{rel-}2',2''\text{-(1R,2R)-1,2-ciclo-hexanodi-ilbis(metilen-oxi-.kappa.O)]bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metil[1,1'-bifenil]-2-olato-.kappa.O]](2-)]\text{dimetil-háfni}$ foi usado para produzir as amostras de copolímero. O ativador do cocatalisador foi bis(alquila de sebo hidrogenado)metilamônio, tetracis(pentafluorofenil)borato. O sequestrante de alumínio consistia em aluminoxanos, iso-Bu Me, ramificado, cíclico e linear; metil aluminoxano modificado.

[0151] O fluxo do catalisador foi manipulado para controlar a conversão de propileno a 91% em peso. A conversão do etileno foi determinada pelas condições da reação e pela cinética do catalisador e não foi diretamente controlada. O fluxo de etileno foi manipulado para manter a densidade do polímero no alvo de $0,8830 \text{ g/cm}^3$. A temperatura de fusão a granel para o polímero (T_m) foi de $103 \text{ }^\circ\text{C}$. O fluxo do ativador do cocatalisador foi manipulado (com base no fluxo do catalisador) para manter uma razão molar de cocatalisador para metal catalisador em 2,4. O fluxo do sequestrante de alumínio foi manipulado (com base no fluxo do catalisador) para manter uma razão molar de alumínio para metal catalisador igual a um valor na faixa entre 30 e 50. Cada um dentre os três componentes na embalagem do catalisador foi bombeado de maneira separada diretamente para o reator com o uso da tecnologia de bomba de deslocamento positivo.

[0152] Após a saída do reator, o polímero foi contatado com quantidades estequiométricas de água desionizada (para componentes do catalisador) para finalizar a polimerização. Subsequentemente, a solução de polímero passou por um trocador de calor para aumentar a temperatura da corrente para $255 \text{ }^\circ\text{C}$, como preparação para remover o solvente e os monômeros que não reagiram do polímero. Após o aquecimento, a corrente passou por uma válvula de redução de pressão e por um vaso de devolatilizador que opera a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0,08 \text{ MPa}$ (12 psig). A corrente de polímero foi resfriada a aproximadamente $200 \text{ }^\circ\text{C}$, como resultado da evaporação dos componentes leves. A fusão rica em polímero foi bombeada do fundo do vaso usando uma bomba de engrenagem, enquanto os componentes vaporizados saíram do topo do vaso. A fase rica em

polímero foi bombeada através de outro trocador de calor para aquecer a corrente a 225 °C para a segunda e final devolatização. A corrente quente entrou no segundo vaso de devolatizador que opera a 200 °C e 20 mmHg-absoluto. A fusão de polímero com menos de 2.000 ppm_w de componentes voláteis foi bombeada do fundo do vaso com o uso de uma bomba de engrenagem enquanto os componentes vaporizados saíam do topo do vaso.

[0153] A fusão de polímero foi bombeada da bomba de engrenagem do segundo estágio para uma bomba de reforço. A bomba de reforço gerou a pressão necessária para empurrar o polímero através de um trocador de calor a jusante e sistema de pastilhamento. A temperatura de fusão do polímero foi controlada em aproximadamente 140 °C para pastilhar adequadamente o polímero sem formação de fibra. O formador de gotículas girava no sentido anti-horário, a uma velocidade entre 0,14 metros por segundo e 0,20 metros por segundo (28 e 40 pés por minuto), enquanto a correia de transporte girava no sentido horário a uma velocidade intencionalmente equivalente, 0,14 metros por segundo e 0,20 metros por segundo (28 e 40 pés por minuto). A água, a uma taxa de fluxo igual a 2721,55 kg/h (6.000 libras/hora) e a uma temperatura dentro da faixa igual a 5 e a 10 °C foi pulverizada na parte inferior da correia para resfriar e solidificar as pastilhas, antes de serem desengatadas da correia e para um sistema de transporte de ar para transferir para uma tremonha.

TABELA 2: CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DO POLÍMERO

	Unidades	PE-1	PE-2
Temperatura de Alimentação	°C	10	10
Temperatura de reator	°C	155	155
Pressão do Reator	MPa (psig)	3,79 (550)	3,79 (550)
Alimentação de Propileno	kg/h (lb/h)	85,27 (188)	90,26 (199)
Alimentação de Etileno	kg/h (lb/h)	5,71 (12,6)	5,98 (13,2)
Alimentação de Hidrogênio	gramas/hora	28,0	19,9
Alimentação de ISOPAR E	kg/h (lb/h)	172,8 (381)	183,2 (404)
Alimentação de Metal de Catalisador	mg Hf/h	83	152
Razão molar de Ativador de Cocatalisador*	mol cocat./mol Hf	2,4	2,4
Razão Molar de Alumínio	mol Al/mol Hf	31	47
Conversão de Propileno	% em peso [(propileno de alimentação de reator – propileno de saída do reator)]/(propileno de alimentação do reator)	91,1	91,2
Conversão de Etileno	% em peso, [(etileno de alimentação de reator - etileno de saída do reator)]/(etileno de alimentação do reator)	92,9	93,1
Densidade de polímero (ASTM D-792)	(g/cm ³)	0,8832	0,8831
Viscosidade de Polímero (ASTM D-3236)	Pa·s (cP) a 177 °C	1,044 (1.044)	2,904 (2.904)

*Ativador de cocatalisador = bis(alquila de sebo hidrogenado)metilamônio, tetracis(pentafluorofenil)-borato

APARELHO

[0154] Foi usada uma linha de pastilhamento modular fabricada pela Kaiser Process & Belt Technology GmbH. Consistia em uma caldeira de fusão agitada (40 litros), com bomba de engrenagens de velocidade regulável, cabeça de

pastilhamento e correia de resfriamento. A cabeça de pastilhamento tinha 405 bocais (15 por fileira x 27 fileiras), cada um com um diâmetro de “1,5 mm”, e configurados em um arranjo escalonado com um passo de 8 mm. Os bocais também são chamados de orifícios. A cabeça do pastilhamento foi aquecida a óleo. A correia de resfriamento tinha uma largura total de 100 mm, uma largura de resfriamento eficaz de 70 mm e um comprimento de correia de resfriamento de 1,98 m. A água de resfriamento pode ser pulverizada por baixo da correia, a uma taxa predeterminada. A temperatura da água foi mantida em 7 °C para todos os experimentos.

[0155] A configuração acima foi modificada ainda mais para que a água pudesse ser pulverizada sobre a correia para resfriar as pastilhas com mais eficiência. Um total de sete bocais de pulverização foram instalados, equidistantes sobre a correia, e as pontas dos bocais foram dispostas para cobrir toda a largura da correia. Essa configuração incluiu uma bandeja de drenagem abaixo da correia de pastilhamento para coletar a água pulverizada. Além disso, algumas execuções foram realizadas removendo completamente a correia de resfriamento e substituindo-a por um banho de água.

EXPERIMENTOS

[0156] Os experimentos 1-1 a 1-4, na Tabela 3, foram executados usando pastilhamento convencional (água pulverizada por baixo da correia). Conforme a taxa e a velocidade da correia aumentavam, a temperatura de descarga aumentava. A uma taxa de descarga de cerca de “6,80 kg/h” (15 lbs/h), a temperatura de descarga excedeu 40 °C e as pastilhas estavam pegajosas e agregadas. Para PE-1, a temperatura de descarga da pastilha deveria ser inferior a 35 °C, para evitar aglomeração. Um aumento adicional na taxa de descarga e na velocidade da correia aumentou ainda mais a temperatura de descarga, resultando em aglomeração. Um tempo de residência, superior a 40 segundos, foi necessário para resfriar completamente as pastilhas e evitar a aglomeração (ou seja, agregação) à medida que elas eram descarregadas da correia de transporte. A razão da taxa de pulverização de água sobre a correia para a taxa de alimentação foi zero, nesses casos comparativos. Acima de

uma capacidade específica de 0,18 kg/(s.m²) (13,9 lbs/h/pé²) boas pastilhas não puderam ser obtidas.

TABELA 3: PASTILHAMENTO CONVENCIONAL COM 1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, COPOLÍMERO PE (PE-1)

Experimento nº	1-1	1-2	1-3	1-4
	Comparativo	Comparativo	Comparativo	Comparativo
Material	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE
Temperatura da lateral da caldeira, °C	160	160	160	160
Temperatura do lado inferior da caldeira, °C	160	163	162	162
Água de resfriamento sob a correia	Sim	Sim	Sim	Sim
Pulverização de água de resfriamento sobre a correia	Não	Não	Não	Não
Taxa de pulverização de água sob a correia, kg/min (lbs/min)	10,88 (24)	10,88 (24)	10,88 (24)	10,88 (24)
Taxa de pulverização de água sobre a correia, kg/min (lbs/min)	---	---	---	---
Velocidade do invólucro externo, rpm	12	15	15	20
Velocidade da correia, cm/s	3,6	5,1	5,1	6,7
Taxa de descarga, kg/h (lbs/h)	6,30 (13,9)	8,11 (17,9)	10,38 (22,9)	12,65 (27,9)
Temperatura de produto medida no tanque, °C	155	155	156	156
Viscosidade Calculada na Temperatura do Produto, Pa·s (cP)	1,772 (1.772)	1,772 (1.772)	1,726 (1.726)	1,726 (1.726)
Tempo de Permanência de Correia, s	55	39	39	30
Temperatura Medida da Pastilha na Saída, °C	23	38	42	52
Taxa de Pulverização de Água Sobre a Correia/Taxa de Descarga	0	0	0	0
Observação de pastilhas	Boa	Ligeiramente pegajosa	Aglomeração	Caroço no final
Capacidade específica, kg/(s.m ²) (lbs/h/pé ²)	0,012 (9,28)	0,016 (11,92)	0,020 (15,22)	0,025 (18,58)
Dimensão medida da pastilha, Diâmetro, mm x Espessura, mm	5,0 x 2,6	5,4 x 2,7	5,8 x 2,8	6,2 x 2,8

[0157] Nos Experimentos 1-5 a 1-9, na Tabela 4, além da água ser pulverizada por baixo da correia, também foi pulverizada por cima da correia. A temperatura da pastilha, mesmo em 18,14 kg/h (40 lbs/h), ficou abaixo de 20 °C, e as pastilhas não se aglomeraram. Outros aumentos de taxa não foram possíveis porque a bomba de engrenagens estava operando na capacidade máxima. Boas pastilhas puderam ser obtidas em um tempo de residência da correia de transporte igual a 20 segundos (Experimento 1-9). A razão da taxa de pulverização de água acima da correia para a taxa de alimentação foi de 9,7 a 21,5 nesses casos. Uma capacidade específica de > 0,020 kg/(s.m²) (15

lbs/h/pé²) era possível.

TABELA 4: PULVERIZAÇÃO DE ÁGUA SOBRE E SOB A CORREIA COM 1 PA·S (1.000 CP), 0,88D, COPOLÍMERO PE (PE-1)

Experimento nº	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Inventivo
Material	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE
Temperatura da lateral da caldeira, °C	159	159	160	161	161
Temperatura do lado inferior da caldeira, °C	160	160	163	162	161
Água de resfriamento sob a correia	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Pulverização de água de resfriamento sobre a correia	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Taxa de pulverização de água sob a correia, kg/min (lbs/min)	10,84 (23,9)	10,84 (23,9)	10,84 (23,9)	10,84 (23,9)	10,84 (23,9)
Taxa de pulverização de água sobre a correia, kg/min (lbs/min)	3,06 (6,75)	3,06 (6,75)	3,06 (6,75)	3,06 (6,75)	3,06 (6,75)
Velocidade do invólucro externo, rpm	15	15	20	25	30
Velocidade da correia, cm/s	5,1	5,1	6,7	8,1	9,7
Taxa de descarga, kg/h (lbs/h)	8,52 (18,8)	10,43 (23,0)	13,38 (29,5)	16,05 (35,4)	18,86 (41,6)
Temperatura de produto medida no tanque, °C	155	154	155	154	151
Viscosidade calculada na temperatura do produto, Pa·s (cP)	1,772 (1.772)	1,818 (1.818)	1,772 (1.772)	1,818 (1.818)	1,97 (1.966)
Tempo de residência da correia, s	39	39	30	24	20
Temperatura medida da pastilha na saída, °C	11	11	15	17	19
Taxa de pulverização de água sobre a correia/Taxa de descarga	21,5	17,6	13,7	11,4	9,7
Observação de pastilhas	Boa	Boa	Boa	Boa	Boa
Capacidade específica, kg/(s.m ²) (lbs/h/pé ²)	0,017 (12,54)	0,020 (15,31)	0,026 (19,62)	0,031 (23,58)	0,037 (27,72)
Dimensão medida da pastilha, Diâmetro, mm x Espessura, mm	5,7 x 2,5	6,7 x 2,5	6,0 x 2,2	7,0 x 2,3	6,8 x 2,5

CÁLCULOS REPRESENTATIVOS

[0158] 1) Viscosidade calculada na temperatura do produto, Pa·s (cP) - para um exemplo comparativo.

[0159] Por exemplo, no Exemplo Comparativo 1-1, a viscosidade do material a 177C (T₀) é 1 Pa·s (1.000 cP) (η₀). A temperatura do tanque de produto medida (T) foi de 155C. A sensibilidade à temperatura da viscosidade (b) foi de 0,026 °C⁻¹. A viscosidade calculada na temperatura do produto (η) é então estimada com o uso da fórmula, $\eta = \eta_0 e^{-b(T-T_0)}$ como 1,772 Pa·s (1772 cP).

[0160] 2) Viscosidade calculada na temperatura do produto, Pa·s (cP) - para um exemplo inventivo.

[0161] Por exemplo, no Exemplo Inventivo 1-6, a viscosidade do material a

177C (T_0) é 1 Pa·s (1.000 cP) (η_0). A temperatura do tanque de produto medida (T) era 154C. A sensibilidade à temperatura da viscosidade (b) foi de 0,026 °C⁻¹. A viscosidade calculada na temperatura do produto (η) é então estimada com o uso da fórmula, $\eta = \eta_0 e^{-b(T-T_0)}$ como 1,818 Pa·s (1818 cP).

[0162] 3) Tempo de residência da correia, s - para um exemplo comparativo.

[0163] Por exemplo, no Exemplo Comparativo 1-1, o tempo de residência da correia foi calculado como 55s, usando a razão entre o comprimento de resfriamento da correia (1,98 m, comprimento da correia que recebe a pulverização de água) e a velocidade da correia (3,6 cm/s) e multiplicando por 100.

[0164] 4) Tempo de residência da correia, s - para um exemplo inventivo.

[0165] Por exemplo, no Exemplo Inventivo 1-6, o tempo de residência da correia foi calculado como 39s com o uso da razão do comprimento de resfriamento da correia (1,98 m) para a velocidade da correia (5,1 cm/s) e multiplicando por 100.

[0166] 5) Capacidade específica da unidade de pastilhamento, kg/(s.m²) (lbs/h/pé²) - para um exemplo comparativo

[0167] Por exemplo, no Exemplo Comparativo 1-1, a capacidade específica foi calculada dividindo a taxa de descarga (6,30 kg/h (13,9 lbs/h)) pela área de resfriamento da correia (0,13 m² (1,50 pé²)) como 0,012 kg/(s.m²) (9,28 lbs/h/pé²).

[0168] 6) Capacidade específica da unidade de pastilhamento, lbs/h/pé² - para um exemplo inventivo

[0169] Por exemplo, no Exemplo Inventivo 1-6, a capacidade específica foi calculada dividindo a taxa de descarga (10,43 kg/h (23 lbs/h)) pela área de resfriamento da correia (0,13 m² (1,50 pé²)) como 0,020 kg/(s.m²) (15,31 lbs/h/pé²).

[0170] 7) As taxas de pulverização de água para os exemplos são medidas como kg/min (lbs/min).

[0171] 8) As taxas de descarga para os exemplos são medidas em kg/h (lbs/h).

[0172] Nos experimentos, 1-10 a 1-13 na Tabela 5, as taxas de descarga foram

aumentadas novamente para “20,41 kg/h” (45 lbs/h), mas todo o resfriamento de água foi aplicado por meio de pulverização acima da correia (a água de resfriamento por baixo da correia foi desligada). Para esses experimentos, as pastilhas não se aglomeraram, mas as limitações da capacidade da bomba de engrenagens proibiram uma taxa adicional. Boas pastilhas puderam ser obtidas com um tempo de residência da correia de transporte de apenas 15 segundos (Experimento 1-13). A razão da taxa de pulverização de água acima da correia para a taxa de alimentação foi de 9,7 a 21,5 nesses casos. Uma capacidade específica de $> 0,020 \text{ kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ($15 \text{ lbs}/\text{h}/\text{pé}^2$) era possível.

[0173] Outra observação importante foi que a água, pulverizada por cima da correia, estava apenas em 2,26 a 3,17 kg/min (5 a 7 lbs/min), enquanto a água, por baixo da correia (como no pastilhamento convencional), era de 10,88 kg/min (24 lbs/min). Isso demonstra ainda mais a melhoria da eficiência da transferência de calor através da pulverização direta de água nas pastilhas. Os Experimentos 2-1 a 2-4 na Tabela 6 foram realizados com PE-2. PE-2 pastilhado semelhante ao PE-1, descrito na seção anterior. Uma temperatura de pastilhamento mais alta de $185 \text{ }^\circ\text{C}$ (versus $155 \text{ }^\circ\text{C}$ com PE-1) foi usada para evitar o enrolamento (formação de fibras). Os experimentos 2-3 e 2-4, na Tabela 6, mostram que ao pulverizar a água acima da correia, eram possíveis taxas de pastilhamento de correia acima de 18,14 kg/h (40 lbs/h), e foi obtida uma boa qualidade de pastilha. A razão da taxa de pulverização de água acima da correia para a taxa de alimentação foi de 12,9 a 28,5 nesses casos. Uma capacidade específica de $> 0,020 \text{ kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ($15 \text{ lbs}/\text{h}/\text{pé}^2$) era possível.

[0174] A Tabela 7 mostra os experimentos 3-1 a 3-4 realizados com um copolímero comercial de etileno octeno (AFFINITY GA1875, EO1). Uma temperatura de operação de $210 \text{ }^\circ\text{C}$ foi usada devido à viscosidade relativamente alta. Boas pastilhas puderam ser formadas a taxas superiores a 18,14 kg/h (40 lbs/h) com o uso de pastilhamento híbrido. Boas pastilhas puderam ser obtidas com um tempo de residência da correia de transporte tão baixo quanto 15 segundos. A razão da taxa de pulverização de água acima da correia para a taxa de alimentação foi de 12,9 a 28,5 nesses casos. Uma

capacidade específica de $> 0,020 \text{ kg}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ($15 \text{ lbs}/\text{h}/\text{pé}^2$) era possível. A Tabela 8 compara os resultados deste processo inventivo com o processo comparativo.

TABELA 5: PULVERIZAÇÃO DE ÁGUA SOBRE A CORREIA COM 1 PA·S (1.000 CP), 0,88D, COPOLÍMERO PE (PE-1)

Experimento nº	1-10	1-11	1-12	1-13
	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Inventivo
Material	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE	1 Pa·s (1.000 cP), 0,88D, PE
Temperatura da lateral da caldeira, °C	161	169	161	161
Temperatura do lado inferior da caldeira, °C	161	162	160	162
Água de resfriamento sob a correia	Não	Não	Não	Não
Pulverização de água de resfriamento sobre a correia	Sim	Sim	Sim	Sim
Taxa de pulverização de água sob a correia, kg/s (lbs/min)	--	--	--	--
Taxa de pulverização de água sobre a correia, kg/s (lbs/min)	3,06 (6,75)	2,38 (5,25)	2,38 (5,25)	2,38 (5,25)
Velocidade do invólucro externo, rpm	30	30	33	37
Velocidade da correia, cm/s	9,7	9,7	11,3	13,5
Taxa de alimentação ou taxa de descarga, kg/h (lbs/h)	18,68 (41,2)	20,45 (45,2)	20,59 (45,4)	20,09 (44,3)
Temperatura de produto medida no tanque, °C	151	156	156	156
Viscosidade calculada na temperatura do produto, Pa·s (cP)	1,96 (1.966)	1,726 (1.726)	1,726 (1.726)	1,726 (1.726)
Tempo de residência da correia, s	20	20	18	15
Temperatura medida da pastilha na saída, °C	20	20	21	23
Taxa de pulverização de água sobre a correia/Taxa de descarga	9,8	7,0	6,9	7,1
Observação de pastilhas	Boa	Boa	Boa	Boa
Capacidade específica, kg/(s·m ²) (lbs/h/pé ²)	0,037 (27,45)	0,040 (30,09)	0,040 (30,22)	0,039 (29,48)
Dimensão medida da pastilha, Diâmetro, mm x Espessura, mm	--	6,6 x 2,2	5,9 x 2,3	6,3 x 2,4

TABELA 6: PULVERIZAÇÃO DE ÁGUA SOBRE A CORREIA COM 2,8 Pa·s (2.800 cP), 0,88D, COPOLÍMERO PE (PE-2)

Experimento nº	2-1	2-2	2-3	2-4
	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Inventivo
Material	2,8 Pa·s (2800 cP), 0,88D, PE	2,8 Pa·s (2800 cP), 0,88D, PE	2,8 Pa·s (2800 cP), 0,88D, PE	2,8 Pa·s (2800 cP), 0,88D, PE
Temperatura da lateral da caldeira, °C	184	184	185	185
Temperatura do lado inferior da caldeira, °C	186	186	187	185
Água de resfriamento sob a correia	Não	Não	Não	Não
Pulverização de água de resfriamento sobre a correia	Sim	Sim	Sim	Sim
Taxa de pulverização de água sob a correia, kg/min (lbs/min)	--	--	--	--
Taxa de pulverização de água sobre a correia, kg/min (lbs/min)	4,12 (9,1)	4,12 (9,1)	4,12 (9,1)	4,12 (9,1)
Velocidade do invólucro externo, rpm	15	20	37	30
Velocidade da correia, cm/s	5,8	7,3	14,2	10,6
Taxa de alimentação ou taxa de descarga, kg/h (lbs/h)	8,70 (19,2)	12,83 (28,3)	19,68 (43,4)	19,18 (42,3)
Temperatura de produto medida no tanque, °C	178	177	177	177
Viscosidade calculada na temperatura do produto, Pa·s (cP)	2,728 (2.728)	2,8 (2800)	2,8 (2800)	2,8 (2800)
Tempo de residência da correia, s	34	27	14	19
Temperatura medida da pastilha na saída, °C	12	14	27	23
Taxa de pulverização de água sobre a correia/Taxa de descarga	28,5	19,3	12,6	12,9
Observação de pastilhas	Boa	Boa	Boa	Boa
Capacidade específica, kg/(s.m ²) (lbs/h/pé ²)	0,017 (12,76)	0,025 (18,83)	0,039 (28,90)	0,038 (28,16)
Dimensão medida da pastilha, Diâmetro, mm x Espessura, mm	4,8 x 2,5	6,2 x 2,6	6,3 x 2,4	6,6 x 2,4

TABELA 7: PULVERIZAÇÃO DE ÁGUA SOBRE A CORREIA COM 6,7 Pa·s (6.700 cP), 0,87D, COPOLÍMERO EO (EO1)

Experimento nº	3-1	3-2	3-3	3-4
	Inventivo	Inventivo	Inventivo	Inventivo
Material	6,7 Pa·s (6700 cP), 0,87D, EO	6,7 Pa·s (6700 cP), 0,87D, EO	6,7 Pa·s (6700 cP), 0,87D, EO	6,7 Pa·s (6700 cP), 0,87D, EO
Temperatura da lateral da caldeira, °C	230	229	230	230
Temperatura do lado inferior da caldeira, °C	230	231	230	230
Água de resfriamento sob a correia	Não	Não	Não	Não
Pulverização de água de resfriamento sobre a correia	Sim	Sim	Sim	Sim
Taxa de pulverização de água sob a correia, kg/min (lbs/min)	--	--	--	--
Taxa de pulverização de água sobre a correia, kg/min (lbs/min)	3,99 (8,8)	3,99 (8,8)	3,99 (8,8)	3,99 (8,8)
Velocidade do invólucro externo, rpm	15	20	28	30
Velocidade da correia, cm/s	6,5	7,3	13,1	10,6
Taxa de alimentação ou taxa de descarga, kg/h (lbs/h)	9,07 (20,0)	12,65 (27,9)	15,42 (34,0)	15,73 (34,7)
Temperatura de produto medida no tanque, °C	208	208	210	211
Viscosidade calculada na temperatura do produto, Pa·s (cP)	2,9 (2.992)	2,9 (2.992)	2,8 (2.841)	2,7 (2.768)
Tempo de residência da correia, s	30	27	15	19
Pastilha Medida Temperatura na saída, °C	12	14	19	17
Taxa de pulverização de água sobre a correia/Taxa de descarga	26,5	18,9	15,5	15,2
Observação de pastilhas	Boa	Boa	Boa	Boa
Capacidade específica, kg/(s.m ²) (lbs/h/pé ²)	0,018 (13,29)	0,025 (18,57)	0,030 (22,66)	0,031 (23,10)
Dimensão medida da pastilha, diâmetro, mm x espessura, mm	5,2 x 2,5	5,4 x 2,6	5,1 x 0,4	5,1 x 2,4

TABELA 8: PULVERIZAÇÃO DE ÁGUA NO BANHO DE ÁGUA DA CORREIA V/S SOB O PASTILHADOR

Experimento nº	4-1	4-2
	Inventivo	Comparativo
Material	1 Pa·s (1000 cP), 0,88D, PE-1	1 Pa·s (1000 cP), 0,88D, PE-1
Temperatura da lateral da caldeira, °C	159	159
Temperatura do lado inferior da caldeira, °C	160	160
Temperatura de produto medida no tanque, °C	155	154
Configuração de Equipamentos	O mesmo que no Experimento 1-5, Pastilhador + correia + pulverização de Água sobre a correia	Banho de água sob pastilhador
Viscosidade calculada na temperatura do produto, Pa·s (cP)	1,772 (1.772)	1,818 (1.818)
Observações	Boas pastilhas são formadas	Aglomerados de material e pastilhas não são formados

[0175] Foi demonstrado que pulverizando água diretamente sobre as pastilhas, a eficiência do resfriamento foi significativamente melhorada, facilitando o aumento da taxa de pastilhamento em mais de 2,5 vezes em relação ao pastilhamento convencional. Os experimentos com uma taxa de alimentação ou taxa de descarga superior não foram possíveis devido às limitações de capacidade da bomba de engrenagens. Pode ser possível pastilhar polímeros à base de olefinas com um tempo de residência de apenas 8 segundos para materiais de cristalização rápida.

[0176] Os experimentos de pulverização direta de água acima da correia foram usados com sucesso para três materiais: 1 Pa·s (1.000 cP) e 3 Pa·s (3.000 cP), 0,88D, copolímeros de propileno-etileno e AFFINITY™ GA 1875 (6,7 Pa·s (6.700 cP), 0,87D, copolímero de etileno-octeno).

[0177] Os experimentos de pastilhamento também demonstraram que a pulverização de água abaixo da correia não é necessária. A pulverização direta de água acima da correia é a maneira mais eficiente de resfriar as pastilhas. Essa descoberta pode simplificar significativamente o projeto da correia de resfriamento. Uma razão adequada da taxa de pulverização de água sobre a

correia para a taxa de alimentação (ou taxa de descarga) é > 3 . Abaixo dessa faixa de razão, o resfriamento é menos eficiente. Embora o processo inventivo funcione para essa razão que é acima de 40, o uso de água de resfriamento é superior ao necessário. Um outro benefício observado foi que pulverizar água sobre a correia requer significativamente menos água de resfriamento em comparação com o processo de pastilhamento convencional, em que a água é pulverizada sob a correia.

REIVINDICAÇÕES

1. Aparelho para agrupar lotes ou formar continuamente partículas de polímero sólido, sendo o aparelho caracterizado pelo fato de compreender os seguintes componentes:

A) pelo menos uma unidade de pastilhamento que compreende uma cabeça de pastilhamento, a dita unidade usada para formar partículas de polímero fundido discretas a partir de uma fusão de polímero;

B) uma correia de movimento para receber e transferir as partículas de polímero fundido discretas da cabeça de pastilhamento;

C) um meio para transferir água para a correia de movimento, de modo que a água entre em contato com as partículas de polímero fundido discretas na correia de movimento para formar as partículas de polímero sólido; e

em que a água do componente C é pulverizada sobre as partículas de polímero fundido discretas, de modo que a razão de “a taxa de pulverização de água” para “a taxa de descarga” seja $\geq 3,0$; e

em que o tempo de residência da correia é ≤ 50 segundos.

2. Aparelho, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a capacidade específica da unidade de pastilhamento ser $\geq 0,016$ kg/(s.m²) (12 lbs/h/pé²).

3. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de a temperatura da fusão de polímero na cabeça de pastilhamento ser de 80 °C a 275 °C.

4. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de a fusão de polímero compreender um polímero à base de olefina.

5. Aparelho, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de a fusão de polímero compreender $\geq 95\%$ em peso do polímero à base de olefina, com base no peso da fusão de polímero.

6. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 5, caracterizado pelo fato de o polímero à base de olefina ter uma viscosidade de fusão (177 °C) de 0,05 Pa·s a 20 Pa·s (50 cP a 20.000 cP).

7. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 6, caracterizado pelo fato de que o polímero à base de olefina tem um peso molecular médio numérico de 500 g/mol a 50.000 g/mol.
8. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 7, caracterizado pelo fato de o polímero à base de olefina ter uma densidade de 0,860 g/cm³ a 0,960 g/cm³.
9. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 8, caracterizado pelo fato de o polímero à base de olefina ter uma distribuição de peso molecular (MWD) de 1,8 a 4,0.
10. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 9, caracterizado pelo fato de o polímero à base de olefina ser um polímero à base de propileno.
11. Aparelho, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o polímero à base de propileno ser um interpolímero de propileno/alfa-olefina.
12. Aparelho, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o polímero à base de propileno ser um interpolímero de propileno/etileno.
13. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de o polímero à base de olefina ser um polímero à base de etileno.
14. Aparelho, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de o polímero à base de etileno ser um interpolímero de etileno/alfa-olefina.
15. Processo para formar partículas de polímero sólidas a partir de uma fusão de polímero, sendo o dito processo caracterizado pelo fato de compreender pastilhar a fusão de polímero com o uso do aparelho, definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 14.

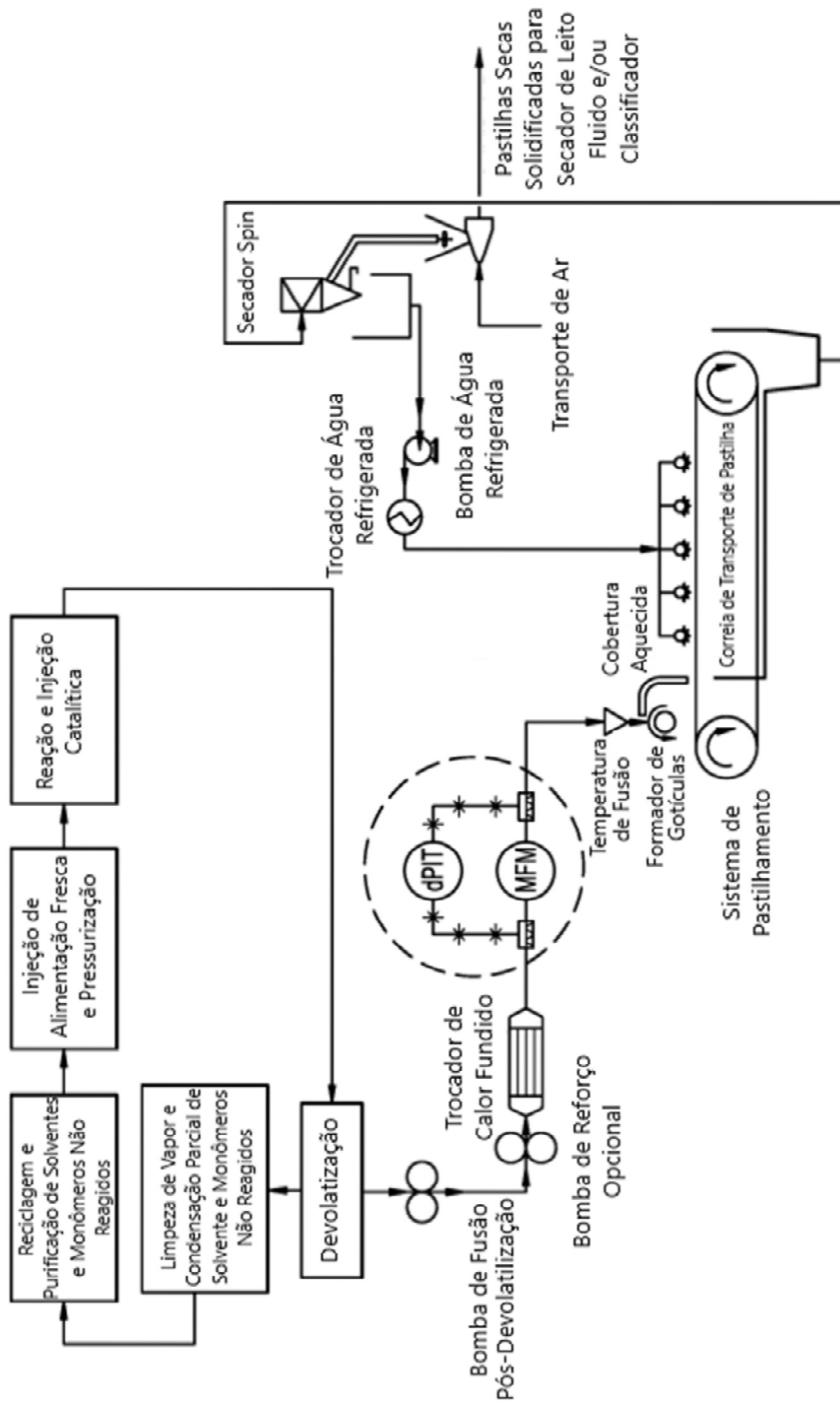


FIG. 1