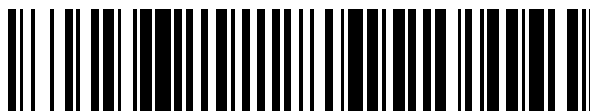


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 040**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

**C08F 210/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2008 E 08795065 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2183286**

54 Título: **Aditivos de continuidad y su uso en procesos de polimerización**

30 Prioridad:

**16.08.2007 US 964925 P**

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

**16.04.2013**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)  
5555 SAN FELIPE SUITE 1950  
HOUSTON, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**STAKEM, FRANCIS, GREGORY;  
AGAPIOU, AGAPIOS, K. y  
HUSSEIN, F., DAVID**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 401 040 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Aditivos de continuidad y su uso en procesos de polimerización

**Campo de la Invención**

5 La presente invención se refiere a aditivos de continuidad para la producción de poliolefinas, y más particularmente, esta invención se refiere a aditivos de continuidad y a su uso en los procesos de polimerización.

**Antecedentes**

10 El laminado y la formación de bloques han constituido un problema en los reactores comerciales de producción de poliolefinas durante muchos años. En los reactores de fase gaseosa, generalmente el problema se caracteriza por la formación de masas sólidas de polímero sobre las paredes del reactor. Estas masas sólidas de polímero (por ejemplo, las láminas) se desprenden finalmente de las paredes y caen en el interior de la sección de reacción, donde interfieren con la fluidización, bloquean el puerto de descarga del producto, obstruyen la placa del distribuidor y normalmente provocan la parada del reactor para su limpieza, pudiéndose denominar cualquiera de ellos un "episodio discontinuo", lo que en términos generales supone una interrupción de la operación continua del reactor de polimerización. Los términos y expresiones "laminado, formación de bloques y/o obstrucción", aunque se usan de manera sinónima en el presente documento, pueden describir manifestaciones diferentes o problemas similares, pudiendo conducir en cada caso a un episodio de discontinuidad del reactor.

15 Existen al menos dos formas diferentes de laminado que ocurren en los reactores de fase gaseosa. Las dos formas (o tipos) de laminado se describen en forma de láminas de pared o láminas de bóveda, dependiendo de dónde se formen en el reactor. Las láminas de pared se forman sobre las paredes (generalmente las secciones verticales) de la sección de reacción. Bóveda.

20 Cuando tiene lugar el laminado con catalizadores de Ziegler-Natta, de manera general ocurre en la sección inferior del reactor y se denomina laminado de pared. Los catalizadores de Ziegler-Natta son capaces de formar láminas de bóveda, pero la incidencia es rara. No obstante, con los catalizadores de metaloceno, el laminado puede ocurrir en cualquier punto o de ambas formas: laminado de pared y laminado de bóveda.

25 El laminado de bóveda ha resultado particularmente problemático con los sistemas de catalizador de metaloceno. De manera general, los compuestos de metaloceno típicos se describen como complejos de metal que contienen uno o más ligandos, normalmente, ligandos derivados de ciclopentadienilo complejados con un metal de transición seleccionado entre el Grupo 4, 5 o 6 o entre las series de lantánidos y actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos.

30 Una característica que dificulta el control del laminado con los catalizadores de metaloceno es su tendencia estática impredecible. Por ejemplo, el documento EP 0 811 638 A2 describe catalizadores de metaloceno que exhiben un comportamiento errático y repentino de carga estática, que puede aparecer tras largos períodos de comportamiento estable.

35 Como resultado de los problemas de discontinuidad del reactor asociados al uso de los catalizadores de metaloceno, se han propuesto varias técnicas para mejorar la capacidad de operación del reactor. Por ejemplo, se han discutido varios procedimientos de apoyo o métodos para producir un sistema de catalizador de metaloceno con menor tendencia de obstrucción y mejor capacidad de operación en la patente de Estados Unidos N.º 5.283.218, que describe la polimerización de un catalizador de metaloceno. Las patentes de Estados Unidos N.ºs 5.332.706 y 5.473.028 describen una técnica particular para la formación de un catalizador por medio de "impregnación incipiente". Las patentes de Estados Unidos N.ºs 5.427.991 y 5.643.847 describen la unión química de activadores aniónicos no coordinantes a soportes. La patente de Estados Unidos N.º 5.492.975 describe un polímero unido a sistemas de catalizador de metaloceno. La patente de Estados Unidos N.º 5.661.095 describe la colocación, a modo de soporte, de un catalizador de metaloceno sobre un copolímero de una olefina y un silano insaturado. El documento WO 97/06186 describe la eliminación de impurezas orgánicas e inorgánicas tras la formación del propio catalizador de metaloceno. El documento WO 97/15602 describe complejos de metal que se pueden colocar fácilmente sobre un soporte. El documento WO 97/27224 describe la formación de un compuesto de metal de transición sobre un soporte en presencia de un compuesto orgánico insaturado que tiene al menos un doble enlace terminal. La patente de Estados Unidos N.º 7.205.363 y el documento WO 2005/003184 describen el uso de determinados aditivos de continuidad con catalizadores de metaloceno para mejorar la capacidad de operación del reactor.

45 Otros han discutido diferentes modificaciones de proceso para mejorar la continuidad del reactor con catalizadores de metaloceno y catalizadores convencionales de Ziegler-Natta. Por ejemplo, el documento WO 97/14721 describe la supresión de productos finos que pueden provocar el laminado mediante la adición de un hidrocarburo inerte al reactor. La patente de Estados Unidos N.º 5.627.423 describe una placa distribuidora para su uso en reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado. El documento WO 96/08520 describe la acción de evitar la introducción de un captador en el interior del reactor. La patente de Estados Unidos N.º 5.461.123 describe el uso de ondas de sonido para reducir el laminado. La patente de Estados Unidos N.º 5.066.736 y el documento EP-A1 0 549 252 describen la

introducción de un retardador de actividad en el reactor para reducir los conglomerados. La patente de Estados Unidos N.º 5.610.244 describe la alimentación de monómero de formación directamente en el interior del reactor, por encima del lecho para evitar la obstrucción y mejorar la calidad del polímero. La patente de Estados Unidos N.º 5.126.414 describe la inclusión de un sistema de eliminación de oligómero para reducir la obstrucción de la placa distribuidora y proporcionar polímeros exentos de geles. Existen otros métodos conocidos diferentes para mejorar la capacidad de operación, que incluyen revestir el equipo de polimerización, controlar la velocidad de polimerización, en particular durante el arranque, y reconfigurar el diseño del reactor e inyectar varios agentes en el interior del reactor.

Con respecto a la inyección de varios agentes en el interior del reactor, parece que el uso de agentes antiestáticos en forma de "aditivos de continuidad" de proceso es prometedor y ha constituido el objeto de varias publicaciones. Por ejemplo, el documento EP 0 453 116 A1 describe la introducción de agentes antiestáticos en el reactor para reducir la cantidad de láminas y conglomerados. La patente de Estados Unidos N.º 4.012.574 describe la adición de un compuesto tensioactivo que presenta un grupo de perfluorocarbono al reactor para reducir la obstrucción. El documento WO 96/11961 describe un agente antiestático para reducir la obstrucción y el laminado en un proceso de polimerización de espacio líquido, gaseoso o en suspensión como componente de un sistema de catalizador sobre soporte. Las patentes de Estados Unidos N.ºs 5.034.480 y 5.034.481 describen un producto de reacción de un catalizador de titanio de Ziegler-Natta convencional con un agente antiestático para producir polímeros de etileno de peso molecular ultraelevado. Por ejemplo, el documento WO 97/46599 describe el uso de catalizadores solubles de metaloceno en un proceso en fase gaseosa que utiliza catalizadores de metaloceno que se alimentan en el interior de una zona inclinada de un reactor de polimerización para producir polímeros estereoregulares. El documento WO 97/46599 también describe que la corriente de alimentación del catalizador puede contener anticoagulantes o agentes antiestáticos tales como ATMER® 163 (disponible comercialmente en ICI Specialty Chemicals, Baltimore, Md.). Véase también la patente de Estados Unidos N.º 7.205.363 y WO 2005/003184.

El documento WO 00/02930 describe la introducción de un aditivo de continuidad y un captador en el interior de un reactor de polimerización.

No obstante, se ha observado que la adición de aditivos de continuidad al interior del reactor, en ocasiones, da lugar a una productividad menor del catalizador.

### Compendio

La presente invención está ampliamente relacionada con varios aditivos de continuidad y métodos para la preparación de dichos aditivos de continuidad. La invención también va destinada ampliamente a varios sistemas y métodos que pueden usar dichos aditivos de continuidad.

Un aditivo de continuidad de acuerdo con un enfoque general incluye una sustancia caracterizada por una capacidad para reducir al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y nivel estático de un material presente en un sistema de reactor de polimerización cuando se introduce en el sistema de reactor en una cantidad eficaz, con la condición de que la sustancia no sea un polímero de polisulfona, una poliamina polimérica ni un ácido sulfónico soluble en aceite; y un captador mezclado con la sustancia, produciendo el captador la neutralización de agua en contacto con este, en el que el captador se encuentra presente en una cantidad de 0,25 a 5,0 moles de captador por mol de agua en el aditivo de continuidad.

Un método para preparar un aditivo de continuidad de acuerdo con un enfoque general incluye poner en contacto un captador con un vehículo sustancialmente no acuoso, produciendo el captador la neutralización de agua en contacto con este, en el que el aditivo de continuidad también incluye una sustancia, estando la sustancia caracterizada por una capacidad para reducir al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y un nivel estático de un material presente en el sistema de reactor de polimerización cuando es introducido en el sistema de reactor en una cantidad eficaz.

Un proceso de polimerización de acuerdo con otro enfoque general incluye poner en contacto: un sistema de catalizador; al menos un monómero; y al menos un aditivo de continuidad; en un sistema de reactor bajo condiciones de polimerización, en el que el aditivo de continuidad comprende un captador, de manera opcional, que produce la neutralización de agua en el aditivo de continuidad; en el que el aditivo de continuidad está caracterizado por una capacidad para reducir, evitar o mitigar al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y un nivel estático de un material presente en un sistema de reactor de polimerización cuando es añadido al sistema de reactor en una cantidad eficaz, con la condición de que el aditivo de continuidad no incluya una cantidad eficaz de un polímero de polisulfona, una poliamina polimérica ni un ácido sulfónico soluble en aceite.

Un proceso para introducir al menos un aditivo de continuidad en el interior de un sistema de reactor en una cantidad que reduzca, evite o mitigue el laminado o la obstrucción del polímero producido por medio de la reacción de polimerización de al menos una olefina, en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo en el sistema de reactor, comprendiendo el sistema de reactor un reactor de lecho fluidizado, una zona de retención, una alimentación de catalizador para introducir un sistema de catalizador capaz de producir el polímero, al menos una alimentación de aditivo de continuidad para introducir dicho aditivo de continuidad de manera independiente de la

mezcla de catalizador, un mecanismo para controlar el nivel de actividad electrostática del sistema de reacción, incluyendo el proceso de acuerdo con un enfoque general poner en contacto al menos una olefina con el sistema de catalizador bajo condiciones de polimerización en el reactor de lecho fluidizado; introducir dicho aditivo de continuidad en el sistema de reactor en un instante antes, durante o después del comienzo de la reacción de polimerización, en el que el aditivo de continuidad incluye un captador que, de manera opcional, produce la neutralización de agua en el aditivo de continuidad; monitorizar los niveles de actividad electrostática en la zona de retención; y ajustar la cantidad de al menos un aditivo de continuidad introducida en el sistema de reactor para mantener el nivel de actividad electrostática en el sistema de reactor en un nivel predeterminado o por debajo de este.

#### 10 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una representación esquemática de los métodos generales, sistemas y/o aparatos de realizaciones determinadas de la invención.

La Figura 2 es una representación esquemática de los métodos generales, sistemas y/o aparatos de realizaciones determinadas de la invención.

15 La Figura 3 es una representación esquemática de los métodos generales, sistemas y/o aparatos de realizaciones determinadas de la invención.

La Figura 4 es una representación esquemática de los métodos generales, sistemas y/o aparatos de realizaciones determinadas de la invención que ilustra la implementación en un sistema de reactor de polimerización en fase gaseosa.

20 La Figura 5 es otra representación esquemática de los métodos generales, sistemas y/o aparatos de realizaciones determinadas de la invención que ilustra la implementación en un sistema de reactor de polimerización en fase gaseosa.

La Figura 6 es otra representación esquemática más de los métodos generales, sistemas y/o aparatos de realizaciones determinadas de la invención que ilustra la implementación en un sistema de reactor de polimerización en fase líquida.

La Figura 7 es un diagrama que ilustra las tendencias de capacidad de operación de un proceso de polimerización llevado a cabo en presencia de un aditivo de continuidad con y sin captador añadido a este.

#### **Descripción detallada**

30 Antes de describir y comentar los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, debe entenderse que, a menos que se indique lo contrario, esta invención no se encuentra limitada a compuestos, componentes, composiciones, reactivos, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metaloceno específicos, ya que estos pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. Debe entenderse también que la terminología usada en la presente memoria tiene únicamente la finalidad de describir realizaciones particulares y no se pretende que sea limitante.

35 También debe notarse que, tal y como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen los referentes en plural, a menos que se especifique lo contrario. De este modo, por ejemplo, la referencia a "un grupo saliente" como en un resto "sustituido con un grupo saliente" incluye más de un grupo saliente, de manera que el resto puede estar sustituido con dos o más de dichos grupos salientes. De manera similar, la referencia a "un átomo de halógeno" como en un resto "sustituido con un átomo de halógeno" incluye más de un átomo de halógeno, de manera que el resto puede estar sustituido con dos o más átomos de halógeno, la referencia a "un sustituyente" incluye uno o más sustituyentes, la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos y similares.

De manera general, la presente invención está destinada a aditivos de continuidad mejorados y a métodos para preparar y usar dichos aditivos de continuidad en los procesos de polimerización.

45 Un aditivo de continuidad de acuerdo con una realización de la presente invención se puede describir de manera general como que incluye una sustancia caracterizada por una capacidad para reducir al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y nivel estático de un material presente en un sistema de reactor de polimerización cuando es introducida en el sistema de reactor en una cantidad eficaz, con la condición de que la sustancia no sea un polímero de polisulfona, una poliamina polimérica ni un ácido sulfónico soluble en aceite; y un captador mezclado con la sustancia, de manera opcional, produciendo el captador la neutralización del agua que entra en contacto con este.

De manera general, el aditivo de continuidad de acuerdo con otra realización de la presente invención se puede describir como que incluye una sustancia caracterizada por una capacidad para reducir, evitar o mitigar al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y nivel estático de un material presente en un sistema de

reactor de polimerización cuando es introducida en el sistema de reactor en una cantidad eficaz, y un captador mezclado con la sustancia, de manera opcional, provocando el captador la neutralización del agua que entra en contacto con este. El captador puede estar presente en una cantidad de entre 0,25 y 5,0 moles de captador por cada mol de agua en el aditivo de continuidad, preferentemente, medida antes de la adición del captador a esta .

5 Se puede describir un método general 10 para preparar un aditivo de continuidad, por ejemplo, haciendo referencia a la Figura 1, en la cual se pone en contacto un captador con un vehículo sustancialmente no acuoso tal como un aceite, hidrocarburo, etc., en la operación 12, produciendo el captador la neutralización de agua en contacto con este.

10 No acuoso, según se usa en la presente memoria, incluye cualquier líquido sustancialmente exento de agua. Por ejemplo, sustancialmente exento de agua es cualquier vehículo líquido que contenga 250 ppm de agua o menos, de manera alternativa, 100 ppm de agua o menos, de manera alternativa, 50 ppm de agua o menos, de manera alternativa, 25 ppm de agua o menos, de manera alternativa, 5 ppm de agua o menos, y, de manera alternativa, 1 ppm de agua o menos. En algunas realizaciones, no acuoso según se usa en la presente memoria se refiere a cualquier líquido que no contenga agua.

15 De manera general, el vehículo líquido no acuoso debería ser capaz de formar una suspensión con los componentes del catalizador y/o aditivos de continuidad u otros aditivos para el transporte hasta el sistema del reactor. Típicamente, el vehículo líquido no acuoso es un aceite mineral. El aceite mineral es un derivado de petróleo líquido. De manera general, por ejemplo, está compuesto por alcanos (típicamente, de C<sub>15</sub> a C<sub>40</sub>) y parafinas cíclicas. No obstante, de manera general, cualquier líquido de hidrocarburo u otro líquido apropiado debería presentar aplicación con las realizaciones descritas en la presente memoria.

20 El aditivo de continuidad acabado también incluye una sustancia, estando la sustancia caracterizada por una capacidad para reducir al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y un nivel estático de un material presente en un sistema de reactor de polimerización cuando es introducida en el sistema de reactor en una cantidad eficaz.

25 Se puede describir un proceso 20 de polimerización general, por ejemplo, haciendo referencia a la Figura 2, en el cual se ponen en contacto los siguientes componentes en un sistema de reactor bajo condiciones de polimerización en la operación 22: un sistema de catalizador; al menos un monómero; y al menos un aditivo de continuidad. El aditivo de continuidad puede incluir un captador que produce la neutralización de agua en el aditivo de continuidad. Preferentemente, el aditivo de continuidad está caracterizado por una capacidad para reducir al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y nivel estático de un material presente en un sistema de reactor de polimerización cuando es introducido en el sistema de reactor en una cantidad eficaz, con la condición de que el aditivo de continuidad no incluya una cantidad eficaz de un polímero de polisulfona, una poliamina polimérica ni un ácido sulfónico soluble en aceite.

35 Se puede describir un proceso general 30 para introducir al menos un aditivo de continuidad en el interior de un sistema de reactor en una cantidad que evite o invierta el laminado o la obstrucción del polímero producido por medio de una reacción de polimerización de al menos una olefina, por ejemplo, haciendo referencia a la Figura 3, en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo en el sistema de reactor, comprendiendo el sistema del reactor un reactor de lecho fluidizado, una alimentación de catalizador para introducir un sistema de catalizador capaz de producir el polímero, al menos una alimentación de aditivo de continuidad para introducir dicho aditivo de continuidad de manera independiente de la mezcla de catalizador, un mecanismo para monitorizar el nivel de actividad electrostática en el sistema del reactor. En la operación 32, se pone en contacto dicha olefina con el sistema de catalizador bajo condiciones de polimerización en el reactor de lecho fluidizado. En la operación 34, se introduce dicho aditivo de continuidad en el interior del sistema de reactor en un instante antes, durante o después del comienzo de la reacción de polimerización, en el que el aditivo de continuidad incluye un captador que produce la neutralización de agua del aditivo de continuidad. En la operación 36, se monitorizan los niveles de actividad electrostática del sistema de reactor. En la operación 38, se ajusta la cantidad de dicho aditivo de continuidad introducido en el sistema de reactor para mantener el nivel de actividad electrostática del sistema de reactor en un nivel predeterminado o por debajo de este.

50 A continuación se describen otros detalles de los aditivos de continuidad y de los métodos para prepararlos y usarlos, incluidos los aparatos específicos adaptados para este fin, y cada uno de los detalles descritos a continuación se considera de manera específica en combinaciones diferentes con estos y otros enfoques preferidos de manera general descritos en la presente memoria.

55 Aunque la presente invención resulta aplicable a la producción de poliolefina en fase gaseosa, los conceptos amplios y consideraciones de la presente memoria también presentan aplicación a muchos tipos de procesos incluidos, pero sin limitarse a, sistemas de reactor de catalizador en fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida, incluidos sistemas de reactor de catalizador polimerizado; sistemas de preparación de carga por lotes en fase gaseosa, fase gaseosa/sólida, fase líquida/sólida, fase gaseosa/líquida y fase gaseosa/líquida/sólida; etc.

Para facilitar la comprensión del lector, así como también para poner las diferentes realizaciones de la invención en contexto, se presentará gran parte de la siguiente memoria descriptiva en términos de un sistema comercial de producción de polietileno en fase gaseosa. Debe tenerse presente que esto se hace únicamente a modo de ejemplo no limitante.

- 5 De este modo, los aditivos de continuidad que se pueden crear que usan los materiales y los métodos descritos en la presente memoria son útiles en cualquier proceso de reacción, incluidos los procesos de polimerización tales como procesos en fase gaseosa, disolución, suspensión y de alta presión. En un aspecto, la invención crea un(unos) aditivo(s) de continuidad que da(n) como resultado una mejor capacidad de operación del reactor por medio de la reducción del laminado y/o obstrucción, con un impacto mínimo sobre la productividad del catalizador o una mejor actividad del catalizador en comparación con las técnicas convencionales.

#### Aditivos de continuidad

- 15 Un aditivo de continuidad o al menos un aditivo de continuidad en algunas realizaciones es un agente (o aditivo o adjunto) que se introduce en un proceso de reacción de polimerización de olefinas para modificar la reacción, por ejemplo, evitar el laminado, reducir la fricción, etc. En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria, el aditivo de continuidad puede comprender dos o más compuestos o agentes tal como se describe a continuación. El agente puede encontrarse en forma de suspensión que, además de una sustancia activa convencional, de manera opcional, también incluye algún tipo de captador que ha sido añadido al agente, por ejemplo, para neutralizar el agua de este. Según se usa en la presente memoria, "neutralizar" se refiere a la capacidad del captador para reaccionar con sustancias que envenenan el catalizador, tales como el agua, de manera que la productividad del catalizador no se vea afectada de manera negativa. "Afectada de manera negativa" según se usa en la presente memoria se refiere a la pérdida de un 1% o más, de manera alternativa, un 5% o más, de manera alternativa, un 10% o más, de manera alternativa, un 15% o más, de manera alternativa, un 20% o más, de manera alternativa, un 25% o más, y de manera alternativa, un 30% o más de productividad del catalizador, medida a partir de un nivel predeterminado.

- 25 Típicamente, el agente es denominado aditivo de continuidad debido a que favorece un proceso de reacción continuo evitando episodios de discontinuidad tales como el laminado, la formación de bloques, etc. Los sinónimos para los aditivos de continuidad incluyen agentes antiestáticos, agentes antiobstrucción y agentes que evitan el laminado.

- 30 Un aditivo de continuidad de acuerdo con una realización preferida incluye una sustancia que se caracteriza por una capacidad para reducir, evitar o mitigar al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y nivel estático de un material presente en un sistema de reactor de polimerización cuando es introducida en el sistema de reactor en una cantidad eficaz. El captador se mezcla con la sustancia, produciendo el captador la neutralización del agua que entra en contacto con este.

- 35 Un aditivo de continuidad de acuerdo con otra realización preferida incluye una sustancia caracterizada por una capacidad para reducir, evitar o mitigar los efectos de al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y nivel estático de un material presente en un sistema de reactor de polimerización, cuando es introducida en el sistema de reactor en una cantidad eficaz. El captador se puede poner en contacto con el aditivo de continuidad, produciendo el captador la neutralización del agua que entra en contacto con este. El captador puede estar presente en una cantidad entre 0,25 y 5,0 moles de captador por cada mol de agua en el aditivo de continuidad, preferentemente medida antes de la adición del captador a este. Nótese que se pueden añadir cantidades mayores y menores de captador. En una clase de realizaciones, la cantidad de captador que entra en contacto con el vehículo es una cantidad entre 0,5 y 2,5 moles de captador por cada mol de agua medido. En otra clase de realizaciones, la cantidad de captador que entra en contacto con el vehículo es en una cantidad de 0,8 a 1,50 moles de captador por cada mol de agua medido.

- 45 En determinadas realizaciones, la cantidad de captador presente no es más que aproximadamente la que se necesita para neutralizar el agua en el aditivo de continuidad con el fin de minimizar cualquier interferencia potencial del captador con la sustancia activa en el aditivo de continuidad y/o con la reacción en el sistema de reactor.

- 50 En una realización típica, en la que se introduce el captador en las cantidades presentadas anteriormente, un aditivo de continuidad con un captador tiene menos efecto sobre la productividad del catalizador que en el caso de un aditivo de continuidad idéntico que no contiene captador. Como se puede observar en el Ejemplo 1, a continuación, los resultados experimentales incluso muestran una mejora de la productividad del catalizador (del catalizador de metaloceno XCAT™ EZ 100 (disponible en Univation Technologies, Houston, TX, EE. UU.)) de un 15-30% por medio del uso de un aditivo de continuidad de diestearato de aluminio con el captador añadido en 1,25 moles de captador de alquilo por cada mol de agua en el aditivo de continuidad, en comparación con el mismo aditivo de continuidad sin el captador presente. Se esperan resultados similares para varias combinaciones de los materiales presentados en esta memoria.

Los resultados experimentales también muestran que un aditivo de continuidad con un captador es casi tan eficaz a la hora de mitigar un episodio de discontinuidad que un aditivo de continuidad idéntico que no contiene captador.

En una clase de realizaciones, los aditivos de continuidad apropiados para su uso en las diferentes realizaciones de la presente invención pueden comprender uno o más compuestos seleccionados entre aminas alcoxiladas y sales de ácidos carboxílicos.

5 Las estearilaminas etoxiladas se encuentran disponibles comercialmente en ICI y sus afiliados, y se suministran con el nombre comercial ATMER 63. Otra sustancia activa se encuentra disponible comercialmente en Ciba Chemical Company y se suministra con el nombre comercial AS 990.

10 Otras incluyen estearato de aluminio, diestearato de aluminio, oleato de aluminio y estearato de oxol aluminio. Incluso otras suministradas comercialmente con los nombres comerciales OCTASTAT y STADIS y que se pueden describir en la patente de Estados Unidos N.º 5.026.795, disponibles en Octel Starreon también conocida como Innospec Inc.

15 En otra clase de realizaciones, el aditivo de continuidad puede comprender una mezcla de dos o más de los materiales anteriormente comentados. Dichas mezclas pueden incluir: aminas alcoxiladas y sales de ácidos carboxílicos; o aminas alcoxiladas y polisulfonas; o aminas alcoxiladas y poliaminas poliméricas; o aminas alcoxiladas y ácidos sulfónicos; o sales de ácidos carboxílicos y polisulfonas; o sales de ácidos carboxílicos y poliaminas poliméricas; o sales de ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos; o polisulfonas y poliaminas poliméricas; o polisulfonas y ácidos sulfónicos; o poliaminas poliméricas y ácidos sulfónicos. De manera adicional, se contemplan aminas alcoxiladas, sales de ácidos carboxílicos y polisulfonas; o aminas alcoxiladas, poliaminas poliméricas y ácidos sulfónicos; o sales de ácidos carboxílicos, polisulfonas y poliaminas poliméricas; o sales de ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y polisulfonas; aminas alcoxiladas, sales de ácidos carboxílicos y poliaminas poliméricas; aminas alcoxiladas, sales de ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos; aminas alcoxiladas, polisulfonas y ácidos sulfónicos; aminas alcoxiladas, poliaminas poliméricas y polisulfonas; polisulfonas, poliaminas poliméricas y ácidos sulfónicos; sales de ácidos carboxílicos, poliaminas poliméricas y ácidos sulfónicos. También se contemplan combinaciones de tres o cuatro o más de estos aditivos de continuidad. Estas combinaciones se pueden combinar en proporciones de 10:90 a 90:10, o de 25:75 a 75:25, o de 40:60 a 60:40 o de 50:50, o en el caso de tres aditivos de continuidad, de 10:10:80 a 80:10:10 o 10:80:10.

30 Otro aditivo de continuidad para su uso en las realizaciones de la presente invención comprende una mezcla de 1-decenopolisulfona presente en una concentración de un 5-15% en peso de la mezcla, un producto de reacción de N-cadena grasa -1,3-diaminopropano y epíclorhidrina presentes en una combinación de un 5-15% en peso de la mezcla, ácido dodecibencenosulfónico presente en una concentración de un 5-15% en peso de la mezcla, y un disolvente de hidrocarburo en una concentración de un 60-88% en peso de la mezcla, encontrándose esta mezcla disponible comercialmente en Octel Starreon y sus afiliados con el nombre comercial OCTASTAT 3000 (que también se encuentra disponible como STADIS 450) u OCTASTAT 2000 (que también se encuentra disponible como STADIS 425), cada uno de los cuales puede presentar un porcentaje diferente que constituya más que el comentado inmediatamente antes.

35 En una clase de realizaciones, los catalizadores de metaloceno convencionales son conocidos por ser sensibles al laminado de sección expandida y de pared. Una aditivo de continuidad particularmente preferido para su uso con catalizadores de metaloceno incluye diestearato de aluminio, que es alimentado al reactor en forma de suspensión de manera continua y por separado del catalizador para mitigar, por ejemplo, el laminado de sección expandida y de pared.

40 El captador usado en la presente memoria es un compuesto captador de agua capaz de neutralizar agua. Los diferentes captadores pueden usar cualquier mecanismo de neutralización de agua, tal como la formación de un complejo con el agua, la reacción con el agua, etc. El captador puede comprender un agente reductor.

45 En una clase de realizaciones, el "captador" es un compuesto organometálico que es reactivo frente a oxígeno y/o agua y/o compuestos polares y que no incluye los componentes del catalizador, por ejemplo, el componente de catalizador de metaloceno, el activador, el vehículo opcional o los componentes restantes en o sobre el catalizador usados en su preparación, por ejemplo, tolueno que incluye cualesquiera compuestos organometálicos usados en la preparación del catalizador. Estos compuestos captadores se encuentran representados por medio de la fórmula general  $R_nM$ , en la que M es un elemento del Grupo 12 o 13, cada R, que puede ser igual o diferente, es un radical alquilo de cadena lineal o ramificada, sustituido o no sustituido, hidrocarbilo cíclico, radical alquilo-ciclohidrocarbilo, radical aromático o radical alcóxido, en el que n es 2 o 3.

50 En otra realización, el captador puede ser un compuesto de hidrocarbiloaluminio de fórmula  $AlR_{(3-a)}X_a$  en el que R es alquilo, cicloalquilo, arilo o un radical hidruro. Cada radical alquilo puede ser una cadena lineal o ramificada que tiene 1-20 átomos de carbono, de manera alternativa, de 1 a 10 átomos de carbono. X es un halógeno o hidruro, por ejemplo, cloro, bromo o yodo, se prefiere cloro; a es 0, 1 o 2.

55 Ejemplos no limitantes e ilustrativos de dichos compuestos de la fórmula anterior pueden incluir, cuando M es aluminio (Al), los trialquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-propilaluminio, tri-isopropilaluminio, tri-n-butilaluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-t-butilaluminio, triisobutilaluminio, tri-n-pentilaluminio, triciclopentilaluminio, tri-n-hexilaluminio, tri-(4-metilpentil)aluminio, tri-(3-metilpentil)aluminio, triciclohexilaluminio; alquilaluminios tales

como dimetiletilaluminio, metildietilaluminio, etildimetilaluminio, dimetil n-propilaluminio, metildi-n-propilaluminio, dimetilisopropilaluminio, dimetilciclohexilaluminio, metiletilpropilaluminio y similares, aluminios sustituidos con arilo y alquilo, tales como trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, tri-m-tolilaluminio, tri-p-etilaluminio. Otros ejemplos no limitantes de captadores típicos incluyen haluros de dialquilaluminio, por ejemplo, cloruros de dietilaluminio, dicloruros, bromuros y yoduros de etilaluminio y sesquicloruros, bromuros y yoduros de dialquilaluminio; alcóxidos y arilóxidos de aluminio tales como metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, isopropóxido de dietilaluminio, metóxido de metiletilaluminio, 4- metilfenóxido de dimetilaluminio, 3-metilfenóxido de dimetilaluminio, 2,6-diisopropilfenóxido de dimetilaluminio, 2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido de dimetilaluminio.

Se puede preparar un listado similar de compuestos ilustrativos de elementos del Grupo 13 en los que M es boro para los trialkilboranos, alquilboranos y alcóxidos de alquilboranos. También se podría proporcionar un listado similar para los compuestos análogos de galio e indio. Dicho listado sería casi idéntico al ya presentado con respecto a las especies de aluminio y por tanto no es necesario dicho listado de análogos de boro y otros análogos de elementos del Grupo 13 para una descripción completa.

Típicamente, los captadores preferidos son los de la fórmula anterior en la que M es aluminio o boro. De las especies de aluminio de los compuestos de elementos del Grupo 13, los más frecuentemente usados como captadores son los compuestos de alquilaluminio, tales como los compuestos de trialkilaluminio, siendo los más preferidos trietilaluminio, trisobutilaluminio y trimetilaluminio.

Los compuestos de alquilaluminio pueden ser, por ejemplo, trietilaluminio (TEAL), trimetilaluminio (TMAL), trisobutilaluminio (TIBAL), tri-n-hexilaluminio (TNHAL) y cloruro de dietilaluminio (DEAC).

Métodos para preparar los aditivos de continuidad

En una clase de realizaciones, un método para preparar al menos un aditivo de continuidad incluye poner en contacto un captador con un vehículo sustancialmente no acuoso, que puede ser un vehículo sin procesar, un vehículo con aditivos presentes, un vehículo ya mezclado con una sustancia activa para formar de este modo una mezcla en suspensión de aditivo de continuidad. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, el captador produce la neutralización del agua que entra en contacto con este. El aditivo de continuidad también incluye una sustancia como se ha descrito anteriormente, estando la sustancia caracterizada por una capacidad para reducir, evitar o mitigar al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y nivel estático de un material presente en un sistema de reactor de polimerización cuando es introducida en el sistema de reactor en una cantidad eficaz.

El método anterior se aplica igualmente bien a la creación de aditivos de continuidad modificados por medio de la modificación de los productos existentes de aditivos de continuidad, por ejemplo, los productos de aditivos de continuidad conocidos o disponibles comercialmente o las disoluciones de aditivos de continuidad parcialmente completadas, así como también la creación de nuevos aditivos de continuidad en el laboratorio. De este modo, en el primer caso, se pueden añadir los materiales al vehículo en cualquier orden.

Para proporcionar ejemplos de contexto, la siguiente memoria descriptiva se refiere a la modificación de un producto de aditivo de continuidad existente para crear un nuevo aditivo de continuidad en forma de mezcla en suspensión. Debería tenerse presente que se hace únicamente a modo de ejemplo y no se pretende que sea limitante.

En una clase de realizaciones, el captador se pone en contacto con la mezcla en suspensión de aditivo de continuidad fuera del sistema de reactor y antes de entrar en contacto con los monómeros y/o el sistema de catalizador, dejando tiempo de este modo para que el captador produzca la neutralización del agua de la mezcla. En un enfoque, el contacto tiene lugar por medio de la mezcla del captador con el aditivo de continuidad y cualesquiera materiales adicionales del vehículo. En otro enfoque, el contacto se lleva a cabo por medio de la adición del captador a un aditivo de continuidad preparado con anterioridad a medida que es alimentado a la zona de reacción.

En otra clase de realizaciones, el captador se pone en precontacto con la mezcla de aditivos de continuidad antes de entrar en contacto con el catalizador y el(los) monómero(s). La mezcla de aditivos de continuidad debería ponerse en contacto con el captador durante el tiempo de residencia suficiente para garantizar que el captador lleva a cabo la neutralización eficaz de las sustancias que envenenan el catalizador, tales como agua, en la mezcla de aditivos de continuidad y cualesquiera materiales adicionales presentes. Métodos apropiados de combinación del captador y la mezcla de aditivos de continuidad incluyen homogeneización, mezcla y otros métodos conocidos en la técnica. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se piensa que el captador reacciona y neutraliza cualesquiera componentes que puedan envenenar el catalizador de la mezcla de aditivos de continuidad.

La cantidad añadida de captador a la mezcla de aditivos de continuidad puede estar basada en el contenido de agua de la mezcla y, de manera opcional, en cualesquiera de los materiales adicionales de esta. En un enfoque, se mide la cantidad de agua en al menos la mezcla de aditivos de continuidad y, de manera opcional, cualesquiera materiales adicionales de esta. La cantidad de captador que entra en contacto con la mezcla de aditivos de continuidad es una cantidad de 0,25 a 5,00 moles de captador por cada mol de agua medido, preferentemente medido antes de la adición del captador a esta. En determinadas realizaciones, la cantidad de captador que entra en contacto con la mezcla de aditivos de continuidad es una cantidad de 0,50 a 2,50 moles de captador por cada mol

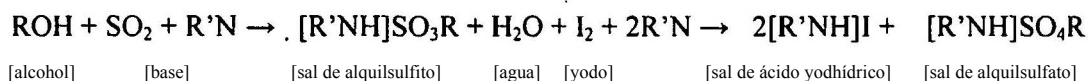


de agua medido. En otras realizaciones más, la cantidad de captador que entra en contacto con la mezcla de aditivos de continuidad es una cantidad de 0,80 a 1,50 moles de captador por cada mol medido de sustancia que envenena el catalizador, tal como agua medida. Nótese que se pueden añadir cantidades mayores y menores de captador en otras realizaciones.

- 5 En una clase de realizaciones, la cantidad de captador añadida a la mezcla de aditivos de continuidad es suficientemente precisa para que tenga lugar una reacción pequeña o nula entre el captador y la sustancia activa. En un enfoque, menos de un 30% del aditivo de continuidad reacciona con el captador, de manera alternativa, menos de aproximadamente un 15%. En determinadas realizaciones, menos de un 5% del aditivo de continuidad reacciona con el captador. De manera alternativa, menos de un 2% del aditivo de continuidad reacciona con el captador.

En una realización ilustrativa, el aditivo de continuidad en forma sólida se mezcla con un vehículo basado en aceite, tal como un aceite mineral, para crear una suspensión. Se mide la cantidad de agua en la suspensión y se calcula la cantidad de captador que se ha de añadir basándose en la cantidad medida de agua. Posteriormente, se mezcla el captador en la suspensión.

- 15 Los métodos para determinar el contenido de agua de la suspensión son bien conocidos y se pueden usar. Un enfoque es el método de valoración de Karl Fischer. En general, la valoración de Karl Fischer se basa en la reacción de Bunsen entre yodo y dióxido de azufre en un medio acuoso:



- 20 El alcohol reacciona con dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y una base para formar una sal de alquilsulfito de intermedio, que posteriormente es oxidada por el yodo hasta una sal de alquilsulfato. En esta reacción de oxidación tiene lugar la reacción con agua. El alcohol reactivo puede ser metanol o 2-(2-etoxietoxi)etanol, también conocido como éter monetílico de dietilenglicol (DEGEE), u otro alcohol apropiado o sustancia química. Los reactivos de Karl Fischer clásicos contienen piridina, un agente cancerígeno nocivo, como base. Los reactivos usados con más frecuencia actualmente no contienen piridina y contienen imidazol o aminas primarias. De manera general, el agua y el yodo reaccionan en una proporción 1:1 en la reacción anterior. Una vez que ha reaccionado todo el agua, se detecta voltamétricamente la presencia de yodo en exceso por medio del electrodo indicador del agente de valoración. Esta señal es el punto final de la valoración. Se calcula la cantidad de agua presente en la muestra basándose en la concentración de yodo en el reactivo de valoración de Karl Fischer (es decir, el agente de valoración) y la cantidad de reactivo de Karl Fischer consumido en la valoración.

### Proceso de Polimerización

- En cada uno de los enfoques y/o realizaciones anteriormente mencionados, el sistema de lecho fluidizado puede incluir un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado. Las reacciones de polimerización en fase gaseosa pueden llevarse a cabo en reactores de polimerización de lecho fluidizado, y también pueden formarse en sistemas de reactor de tipo álabes (por ejemplo, sistemas de lecho agitado) que incluyen sólidos en un entorno gaseoso. Aunque la siguiente discusión se refiere a sistemas de lecho fluidizado, en los cuales se ha determinado que la presente invención es particularmente ventajosa, debe entenderse que los conceptos generales que se refieren al uso de aditivos de continuidad y captadores, que se consideran relevantes para los sistemas de lecho fluidizado, también se pueden adaptar a los sistemas de reactor de tipo álabe o agitado, así como también a otros sistemas comentados en la presente memoria.

- De manera general, el lecho fluidizado puede incluir un lecho de partículas en el cual se restringe la fricción estática entre las partículas. En cada uno de los enfoques y/o realizaciones anteriormente mencionados, el sistema de lecho fluidizado puede ser un sistema de lecho fluidizado abierto o un sistema de lecho fluidizado cerrado. El sistema de lecho fluidizado abierto puede comprender uno o más fluidos y uno o más tipos de partículas sólidas fluidizadas y presentar una o más superficies de lecho fluidizado que se encuentran expuestas a una atmósfera abierta no controlada. Por ejemplo, el sistema de lecho fluidizado abierto puede ser un recipiente abierto tal como un tanque de parte superior abierta o un pozo abierto de un reactor discontinuo o de un reactor discontinuo paralelo (por ejemplo, una cámara de agente de microvaloración). De manera alternativa, el sistema de lecho fluidizado puede ser un sistema de lecho fluidizado cerrado. El sistema de lecho fluidizado cerrado puede comprender uno o más fluidos y uno o más tipos de partículas fluidizadas que, generalmente, se encuentran unidos por medio de una barrera de manera que los fluidos y las partículas se encuentran restringidos. Por ejemplo, el sistema de lecho fluidizado cerrado puede incluir una tubería (por ejemplo, para el transporte de partículas); un sistema de lecho fluidizado recirculante, tal como el sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado, por ejemplo, de la Figura 4; cualquiera de los cuales puede estar asociado a diferentes aplicaciones residenciales, comerciales y/o industriales.

- 55 El sistema de lecho fluidizado cerrado puede estar en comunicación fluida con un sistema de lecho fluidizado

abierto. La comunicación fluida entre el sistema de lecho fluidizado cerrado y el sistema de lecho fluidizado abierto puede ser susceptible de aislamiento, por ejemplo, usando una o más válvulas. Dichas válvulas de aislamiento se pueden configurar para el flujo de fluido unidireccional, tal como por ejemplo, una válvula de liberación de presión o una válvula de retención. En general, el sistema de lecho fluidizado (ya sea abierto o cerrado) puede estar definido por medio de las fronteras fabricadas (por ejemplo, realizadas por el hombre) que comprenden una o más barreras. De manera general, se pueden preparar una o más barreras que definen las fronteras fabricadas a partir de materiales naturales o no naturales. También, en general, el sistema de lecho fluidizado (ya sea abierto o cerrado) puede ser un sistema de flujo tal como un sistema de flujo continuo o un sistema de flujo semicontinuo (por ejemplo, de flujo intermitente), un sistema discontinuo, o un sistema semidiscontinuo (en ocasiones también denominado sistema semicontinuo). En muchos casos, los sistemas de lecho fluidizado que son sistemas de flujo son sistemas de lecho fluidizado cerrados.

De manera general, el lecho fluidizado está formado por el flujo de un fluido gaseoso en una dirección opuesta a la gravedad. El arrastre de fricción del gas sobre las partículas sólidas supera la fuerza de la gravedad y suspende las partículas en un estado fluidizado denominado lecho fluidizado. Con el fin de mantener un lecho fluidizado viable, la velocidad del gas superficial a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización. El aumento del flujo del gas de fluidización aumenta la cantidad de movimiento de las partículas en el lecho y puede dar lugar a una mezcla tumultuosa de las partículas que resulta beneficiosa o perjudicial. La disminución del flujo da como resultado un menor arrastre de las partículas, lo que conduce finalmente al colapso del lecho. Los lechos fluidizados formados por los gases que fluyen en direcciones diferentes de la vertical incluyen partículas que fluyen horizontalmente a través de una tubería, partículas que fluyen en sentido descendente, por ejemplo, a través de una tubería de bajada.

Los lechos fluidizados también se pueden formar por medio de vibración o de lo contrario agitación de las partículas. La vibración o agitación mantiene las partículas en estado fluidizado.

En términos generales, el proceso convencional de polimerización de lecho fluidizado para producir resinas y otros tipos de polímeros se lleva a cabo haciendo pasar una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros de manera continua a través de un reactor de lecho fluidizado bajo condiciones reactivas y en presencia de un catalizador a una velocidad suficiente para mantener el lecho de partículas sólidas en condición suspendida. Se emplea un ciclo continuo en el que la corriente de gas de ciclado, conocida de otro modo como corriente de reciclaje o medio de fluidización, se calienta en el reactor por medio del calor de polimerización. La corriente gaseosa caliente, que también contiene el monómero gaseoso que no ha reaccionado, es extraída de forma continua del reactor, sometida a compresión, enfriada y reciclada al interior del reactor. El producto es extraído del reactor y se añade monómero de formación al sistema, por ejemplo, al interior de la corriente de reciclaje o recipiente de reactor, para sustituir al monómero polimerizado. Véanse por ejemplo, las patentes de Estados Unidos N.ºs 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.668.228 y 6.689.847. La Figura 4 ilustra un sistema 100 de lecho fluidizado convencional y básico. El recipiente del reactor 100 comprende una zona de reacción 112 y una zona 114 de reducción de la velocidad. Aunque la Figura 4 muestra una configuración de reactor que comprende de manera general una región cilíndrica por debajo de una sección expandida, también se pueden utilizar configuraciones alternativas tales como una configuración de reactor que comprende un reactor completa o parcialmente ahusado. En dichas configuraciones, el lecho fluidizado puede estar ubicado dentro de una zona de reacción ahusada pero debajo de una región de área transversal mayor que sirve como zona de reducción de velocidad de la configuración del reactor más convencional que se muestra en la Figura 4.

La zona de reacción 112 incluye un lecho de partículas poliméricas en crecimiento, partículas poliméricas formadas y una cantidad pequeña de catalizador, todo ello fluidizado por el flujo continuo de componentes polimerizables y gaseosos de modificación, incluidos los componentes inertes, en forma de alimentación de constitución y fluido de reciclaje a través de la zona de reacción. Para mantener el lecho fluidizado viable, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización que, típicamente, es de 6,1 a 15,2 cm/s (de 0,2 a 0,5 pies/s) para poliolefinas. Por ejemplo, la velocidad superficial del gas es de al menos 6,1 cm/s (0,2 pie/ss) por encima del flujo mínimo para la fluidización o desde 85 cm/s (de 0,4 a 0,7 pies/s). De manera común, la velocidad superficial del gas no excederá 1,52 cm/s (5,0 pies/s) y normalmente no es más de 85 cm/s (2,8 pies/s).

En el arranque, generalmente, el reactor se encuentra cargado con un lecho de partículas poliméricas particuladas antes de que se inicie el flujo de gas. Dichas partículas contribuyen a evitar la formación de "puntos calientes" localizados cuando se inicia la alimentación del catalizador. Pueden ser iguales que el polímero objeto de formación o diferentes. Cuando son diferentes, preferentemente son extraídas con las partículas poliméricas recién formadas deseadas en forma del primer producto. Finalmente, el lecho fluidizado formado por partículas poliméricas deseadas suplanta el lecho de arranque.

La fluidización se consigue por medio de una tasa elevada de reciclaje de fluido hasta y a través del lecho, típicamente del orden de 50 veces la tasa de alimentación del fluido de constitución. Esta tasa de reciclaje elevada proporciona la velocidad superficial del gas de requisito necesaria para mantener el lecho fluidizado. El lecho fluidizado presenta el aspecto general de una masa densa de partículas que se mueven de forma individual, creada por medio de percolación de gas a través del lecho. La caída de presión a través del lecho es igual a o ligeramente

mayor que el peso del lecho dividido entre el área de corte transversal.

5 Haciendo referencia de nuevo a la Figura 4, los fluidos de constitución se pueden alimentar en el punto 119 por medio de la tubería de alimentación 111 y la tubería de reciclaje 112. Típicamente, se mide la composición de la corriente de reciclaje por medio de un analizador de gas 121 y posteriormente se ajusta la composición y la cantidad de la corriente de constitución adecuadamente para mantener una composición esencialmente en estado estacionario dentro de la zona de reacción. El analizador de gas 121 se puede colocar para recibir el gas procedente de un punto entre la zona 114 de reducción de la velocidad y el intercambiador de calor 124, preferentemente, entre el compresor 130 y el intercambiador de calor 124.

10 Para garantizar la fluidización completa, la corriente de reciclaje y, cuando se desee, al menos parte de la corriente de constitución se pueden devolver al reactor a través de la tubería de reciclaje 122, por ejemplo, en la entrada 126 por debajo del lecho. Preferentemente, existe una placa 128 distribuidora de gas por encima del punto de retorno para contribuir a la fluidización del lecho de manera uniforme y para soportar las partículas sólidas antes del arranque o cuando el sistema se encuentre apagado. La corriente que pasa en sentido ascendente y sale del lecho contribuye a eliminar el calor de reacción generado por medio de la reacción de polimerización exotérmica.

15 La parte de la corriente gaseosa que fluye a través del lecho fluidizado que no reacciona en el lecho se convierte en la corriente de reciclaje que abandona la zona de reacción 112 y pasa al interior de la zona 114 de reducción de velocidad por encima del lecho, donde una parte grande de las partículas retenidas cae de nuevo sobre el lecho, de este modo se reduce el traslado de partículas sólidas.

20 Posteriormente, se comprime la corriente de reciclaje en el compresor 130 y se hace pasar a través del intercambiador de calor 124, donde se elimina el calor de reacción de la corriente de reciclaje antes de ser devuelta al lecho. Nótese que el intercambiador de calor 124 también puede estar ubicado antes del compresor 130. Un intercambiador de calor 124 ilustrativo es una cubierta y un intercambiador de calor tubular, donde el gas de reciclaje viaja a través de los tubos.

25 La corriente de reciclaje que abandona la zona de intercambio de calor posteriormente es devuelta al reactor en su base 126 y posteriormente al lecho fluidizado a través de la placa 128 distribuidora de gas. Preferentemente, se instala un deflector 132 de flujo de fluido a la entrada del reactor para evitar que las partículas poliméricas presentes se depositen y se aglomeren para dar lugar a una masa sólida y con el fin de mantener retenidos cualesquiera partículas o líquido, o para re-arrastrar cualesquiera partículas o líquido, que se puedan depositar o quedar libres de retención.

30 En esta realización, el producto polimérico es descargado desde la tubería 144. Aunque no se muestra, resulta deseable separar cualquier fluido del producto y devolver el fluido al recipiente del reactor 110.

35 De acuerdo con una realización de la presente invención, el catalizador de polimerización entra en el reactor en forma sólida o líquida en el punto 142 a través de la tubería 148. Si se tienen que añadir uno o más cocatalizadores, como con frecuencia suele ser el caso, dichos cocatalizadores se pueden introducir por separado en el interior de la zona de reacción donde reaccionarán con el catalizador para formar el producto de reacción activo catalíticamente y/o para ejercer un efecto sobre la reacción que tiene lugar en el sistema de reactor. No obstante, catalizador y el cocatalizador(es) se pueden mezclar antes de su introducción en el interior de la zona de reacción.

40 Se puede añadir un aditivo de continuidad *in situ* al sistema de reactor 100 por medio de un mecanismo apropiado tal como una tubería de alimentación 148 u otra tubería de alimentación 150.

De manera opcional, el sistema de reactor puede incluir sensores o sondas 162 para detectar niveles estáticos y sus modificaciones.

45 El reactor que se muestra en la Figura 4 resulta particularmente útil para formar poliolefinas tales como polietileno, polipropileno. Las condiciones de proceso, las materias primas, los catalizadores, etc. para formar las diferentes poliolefinas y otros productos de reacción se encuentran en las referencias incorporadas a la presente memoria. En general, las condiciones de proceso ilustrativas para las reacciones de polimerización se listan a continuación para proporcionar una orientación general.

Por ejemplo, el recipiente de reacción presenta un diámetro interno de al menos 61 cm (2 pies) y generalmente es mayor de 305 cm (10 pies).

50 La presión del reactor en el proceso de fase gaseosa puede variar de 100 psig (690 kPa) a 600 psig (4138 kPa), preferentemente dentro del intervalo de 200 psig (1379 kPa) a 400 psig (2759 kPa), más preferentemente dentro del intervalo de 250 psig (1724 kPa) a 350 psig (2414 kPa).

La temperatura del reactor puede variar en el proceso de fase gaseosa de 30° C a 120° C. En un enfoque, la temperatura del reactor es menor de 40° C, 30° C, más preferentemente menor de 20° C, e incluso más

preferentemente menor de 15° C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se produce. El proceso se puede operar a temperaturas más elevadas, por ejemplo, menores que 10° C o 5° C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se produce. Por ejemplo, el polietileno tiene un punto de fusión dentro del intervalo de 125° C a 130° C.

5 Típicamente, la temperatura total del proceso de fase gaseosa varía de 30° C a 125° C. En un enfoque, la temperatura en el punto de la temperatura más elevada del sistema de reactor es menor de 30° C, más preferentemente menor de 20° C, e incluso más preferentemente menor de 15° C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se produce. En un sistema tal como el que se muestra en la Figura 4, típicamente el punto de la temperatura más elevada se encuentra en la salida del compresor 130.

10 Otros procesos de fase gaseosa contemplados incluyen procesos de polimerización en serie o multietapa. Otros procesos en fase gaseosa también contemplados por la invención incluyen los descritos en las patentes de Estados Unidos N.ºs 5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, en las publicaciones europeas EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

15 En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria, el proceso de fase gaseosa se puede operar en un modo condensado, en el que se introduce un fluido condensable inerte en el proceso para aumentar la capacidad de enfriamiento del sistema de reactor. Estos fluidos condensables inertes se denominan agentes de condensación inducida o ICA. Para más detalles de los procesos en modo condensado véanse las patentes de Estados Unidos N.ºs 5.342.749 y 5.436.304.

20 En una realización, el reactor utilizado en las realizaciones de la presente invención es capaz de producir más de 500 libras de polímero por hora (227 kg/h) hasta 175.000 libras/h (80.000 kg/h) o más de polímero. En realizaciones ejemplares, el reactor usado es capaz de producir más de 1.000 libras/h (455 kg/h), más preferentemente más de 10.000 libras/h (4540 kg/h), incluso más preferentemente más de 25.000 libras/h (11.300 kg/h), incluso más preferentemente más de 35.000 libras/h (15.900 kg/h), todavía incluso más preferentemente más de 50.000 libras/h (22.700 kg/h) y del modo más preferido más de 65.000 libras/h (29.000 kg/h) hasta más de 100.000 libras/h (45.500 kg/h).

25 La Figura 5 muestra otro sistema 200 de reactor de polimerización de lecho fluidizado ilustrativo. Como se observa, el sistema 200 es un sistema recirculante que incluye una tubería 202 de subida rápida, una tubería de bajada 204 y una bomba de recirculación 206. El(los) monómero(s) y el catalizador se añaden a la tubería de reciclaje 208 por medio de la alimentación 210. En este tipo de sistema, el producto de polimerización se forma principalmente en la tubería 202 de subida rápida, pero continúa formándose a través del sistema. Las partículas poliméricas formadas en la tubería 202 de subida rápida atraviesan la tubería 212 hasta el puerto 214 de entrada superior de la tubería de bajada 204. Las partículas poliméricas se acumulan en la tubería de bajada, donde se mueven en sentido descendente en un lecho móvil lento y denso. El lecho formado en la tubería de bajada puede considerarse un lecho fluidizado. El producto polimérico en forma de partículas se descarga desde la tubería 216. Aunque no se muestra, resulta deseable separar cualquier fluido del producto y devolver el fluido al sistema de reactor 200.

30 Las masas de partículas que se mueven más lentamente, aunque consideradas "fluidizadas" para los fines de las realizaciones de la invención, también se denominan en la técnica "lechos móviles". Los lechos móviles incluyen partículas en el interior de objetos tales como recipientes de flujo de masa y tuberías de bajada, en los cuales los sólidos se mueven lentamente a través del recipiente.

35 El sistema de lecho agitado, aunque considerado "fluidizado" para los fines de las realizaciones de la invención, incluye lechos agitados magnéticamente o agitados por un miembro tal como un álabe o pistón rotatorio o móvil que actúa a través del lecho (por ejemplo, reactor de lecho agitado, dispositivo de mezcla, etc.). Se pueden formar otros tipos de sistemas de lecho agitado por medio de un tambor rotatorio (por ejemplo, con o sin tabiques deflectores internos para mejorar la mezcla), un recipiente que se mueve en forma de vaivén, agitación que incluye vibraciones de ultrasonidos aplicadas a las partículas o a sus recipientes, etc.

40 Haciendo referencia a la Figura 6, un sistema 300 de polimerización en fase líquida, tal como un sistema de reactor en suspensión o disolución, de acuerdo con un enfoque, generalmente comprende un recipiente de reactor 302 al cual se añaden un monómero y una composición de catalizador, tal como a través de las tuberías 304 y 306, respectivamente, o en forma de mezcla combinada antes de la adición al recipiente de reactor 302. Se pueden alimentar materiales adicionales al recipiente de reactor 302 por medio de las tuberías de alimentación 304, 306 o una tubería o tuberías de alimentación adicional(es). Típicamente, el recipiente de reactor 302 contiene un medio de reacción líquido para disolver y/o suspender la poliolefina. El medio de reacción líquido puede consistir en un monómero líquido voluminoso o un hidrocarburo líquido inerte que no es reactivo bajo las condiciones de polimerización empleadas. Aunque no es necesario que dicho hidrocarburo líquido inerte funcione como disolvente para la composición de catalizador o para el polímero obtenido por medio del proceso, normalmente sirve como disolvente para los monómeros empleados en la polimerización. Entre los hidrocarburos líquidos inertes apropiados para este fin se encuentran isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno, tolueno y similares. Los sistemas de polimerización en suspensión o disolución pueden utilizar presiones subatmosféricas o supraatmosféricas y temperaturas dentro del intervalo de aproximadamente 40° C a aproximadamente 300° C. Un sistema de

polimerización en fase líquida útil se describe, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N.º 3.324.095.

El contacto reactivo entre el monómero de olefina y la composición de catalizador se puede mantener por medio de agitación magnética o agitación constante, por ejemplo, por medio de un miembro tal como un álabe 308 o un pistón rotatorio o móvil a través del recipiente del reactor 302 (por ejemplo, un reactor agitado, un dispositivo de mezcla, etc.). Se pueden formar otros tipos de sistemas de polimerización en fase líquida por medio de un tambor rotatorio (por ejemplo, con o sin tabiques deflectores internos para mejorar la mezcla), un recipiente que se mueva en forma de vaivén, agitación que incluya vibraciones de ultrasonidos aplicadas a los materiales o al recipiente.

El medio de reacción que contiene el producto polimérico de olefina y el monómero de olefina sin reaccionar es extraído del recipiente de reactor 302 de forma continua por medio de la tubería de salida 310. El producto polimérico de olefina se separa por medio del separador 312, y se mueve desde el sistema por medio de la tubería 314. El monómero de olefina sin reaccionar y el medio de reacción líquido son reciclados al interior del recipiente de reactor 302 por medio de la tubería de reciclaje 316.

En general, por ejemplo, los sistemas de reactor y los métodos descritos en el presente documento se pueden usar junto con líquidos y/o gases que tienen un intervalo amplio de propiedades de fluido, tales como un amplio intervalo de viscosidades, densidades y/o constantes dieléctricas (estando considerada cada propiedad de forma independiente o colectiva en forma de dos o más de ellas). Por ejemplo, de manera general, los fluidos líquidos pueden presentar viscosidades que varían de 0,1 cP a 100.000 cP y/o pueden presentar densidades que varían desde 0,0005 g/cm<sup>3</sup> hasta 20 g/cm<sup>3</sup> y/o pueden presentar una constante dieléctrica que varía desde 1 hasta 100. En muchas realizaciones de la invención, el material voluminoso es un fluido gaseoso. Los fluidos gaseosos, por ejemplo, pueden presentar de manera general viscosidades que varían de 0,001 a 0,1 cP y/o pueden presentar densidades que varían de 0,0005 a 0,1 g/cm<sup>3</sup> y/o pueden tener una constante dieléctrica que varía de 1 a 1,1.

El material voluminoso puede incluir elementos gaseosos relativamente puros (por ejemplo, N<sub>2</sub> gaseoso, H<sub>2</sub> gaseoso, O<sub>2</sub> gaseoso). Otros componentes pueden incluir compuestos sólidos, líquidos o gaseosos relativamente puros (por ejemplo, un catalizador líquido o sólido, monómero gaseoso, aire). Los diferentes sistemas de realizaciones de la invención también pueden incluir mezclas de sólidos, líquidos y/o gases de fase única o de fase múltiple incluidas, por ejemplo: mezclas de dos fases de sólidos y gases (por ejemplo, sistemas de lecho fluidizado), mezclas de gases con un tipo único de partícula, mezclas de gases con diferentes tipos de partículas (por ejemplo, partículas de polímero y de catalizador); y/o mezclas de tres-fases de gases, líquidos y sólidos (por ejemplo, un lecho fluidizado con un catalizador líquido añadido). En el presente documento se describen ejemplos particulares de fluidos preferidos, incluida la discusión siguiente con respecto a aplicaciones preferidas de los métodos y dispositivos de las realizaciones de la invención.

Las condiciones de operación del reactor y de los otros sistemas no se encuentran definidas con detalle en la invención. Aunque se han proporcionado condiciones de operación generales anteriormente para los sistemas de reactor de polimerización de lecho fluidizado, los sistemas de lecho fluidizado y no fluidizado, además de los listados anteriormente, presentan amplias condiciones de proceso variables, tales como temperatura, presión, caudal de fluido.

#### Adición de aditivos de continuidad

La adición de aditivos de continuidad como se describe en la patente de Estados Unidos de N.º de Serie 11/011.421 de Hagerty y col., es una demostración del modo de adición de un aditivo de continuidad a un sistema de reactor usando catalizadores basados en metaloceno. La cantidad total de aditivo o aditivos de continuidad presente en el reactor generalmente no excederá 250 o 200, o 150 o 125 o 100 o 90, u 80, o 70 o 60, o 50, o 40, o 30, o 20 o 10 ppm (partes por millón en peso de polímero producido) y/o la cantidad de aditivo de continuidad será cero, o mayor de 1, o 3, o 5, o 7, o 10, o 12 o 14 o 15, o 17 o 20 ppm, basándose en el peso de polímero que se produce (normalmente expresado en libras o kilogramos por unidad de tiempo). Cualquiera de estos límites inferiores es apto para combinación con cualquier límite superior. Estas cantidades de aditivo de continuidad contemplan uno, dos, tres, cuatro o más aditivos de continuidad, entendiéndose que la cantidad total de uno o dos o más aditivos de continuidad en el reactor será aditiva con el total que se acaba de describir procedente de cualquier fuente. El aditivo de continuidad se puede añadir directamente al reactor a través de una tubería de alimentación dedicada, y/o se puede añadir a cualquier corriente de alimentación apropiada, que incluye el monómero, por ejemplo, una corriente de alimentación de etileno, una corriente de alimentación de comonomero, una tubería de alimentación de catalizador o la tubería de reciclaje. Si se usa más de un aditivo de continuidad, cada uno se puede añadir al reactor en forma de corrientes de alimentación por separado, o en forma de cualquier combinación de corrientes de alimentación separadas o mezclas.

También se encuentra dentro del alcance de las realizaciones de la presente invención introducir al menos un aditivo de continuidad en la mezcla de catalizador, inyectar la mezcla de catalizador (que contiene al menos un aditivo de continuidad) en el interior del sistema de reactor y de manera adicional o alternativa introducir al menos un aditivo de continuidad en el interior del sistema de reactor por medio de una tubería de alimentación de aditivo de continuidad destinada al efecto e independiente de la mezcla de catalizador, de manera que se introduzca una concentración suficiente de dicho aditivo de continuidad en el interior del reactor para evitar o eliminar el episodio de discontinuidad

del reactor. Se puede emplear cualquiera de estos esquemas de alimentación o ambos juntos. El aditivo de continuidad de la mezcla de aditivos de continuidad/catalizador y el aditivo de continuidad añadido por medio de la tubería de alimentación del aditivo de continuidad por separado pueden ser iguales o diferentes.

- 5 Si se usa una combinación de aditivos de continuidad, el total presente en el reactor puede ser como se ha comentado anteriormente.

La cantidad añadida de aditivo de continuidad al sistema de reactor puede estar basada en la medición de la actividad estática, como se describe en la Solicitud de Patente de Estados Unidos de N.º de Serie 11/011.421 de Hagerty y col.

- 10 De manera adicional, en una clase de realizaciones, se pueden emplear "cantidades eficaces" específicas de aditivos de continuidad como se describe en la Solicitud de Patente de Estados Unidos de N.º de Serie 11/011.421 de Hagerty y col.

### Catalizadores

- 15 Todos los catalizadores de polimerización, incluidos los catalizadores convencionales de metal de transición y los catalizadores de metaloceno o sus combinaciones, resultan apropiados para su uso en las realizaciones de los procesos de la presente invención. También se contemplan catalizadores tales como  $AlCl_3$ , cobalto, hierro, paladio, cromo/óxido de cromo o catalizadores de "Phillips". También se contemplan catalizadores bimodales. Lo siguiente es una discusión no limitante de varios catalizadores de polimerización útiles.

- 20 Según se usa en el presente documento, la frase "sistema de catalizador" incluye al menos un "componente de catalizador" y al menos un "activador", de manera alternativa, al menos un cocatalizador. El sistema de catalizador puede también incluir otros componentes, tales como soportes, y no se encuentra limitado al componente de catalizador y/o activador solo o combinado. El sistema de catalizador puede incluir cualquier número de componentes de catalizador en cualquier combinación como se ha descrito anteriormente, así como también cualquier activador en cualquier combinación como se ha descrito anteriormente.

- 25 Según se usa en la presente memoria, la frase "compuesto de catalizador" incluye cualquier compuesto que, una vez que ha sido activado de manera apropiada, es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas, comprendiendo el catalizador al menos un átomo del Grupo 3 al Grupo 12, al menos un ligando y, de manera opcional, al menos un grupo saliente unido a este.

- 30 Según se usa en la presente memoria, la frase "grupo saliente" se refiere a uno o más restos químicos unidos al centro metálico del componente de catalizador que pueden ser abstraídos del componente de catalizador por medio de un activador o un cocatalizador, produciendo de este modo las especies activas destinadas a la polimerización u oligomerización de olefinas. El activador se describe más a continuación.

- 35 Según se usa en la presente memoria, en referencia a los "Grupos" de la Tabla Periódica, se usa el "nuevo" esquema de numeración de los Grupos de la Tabla Periódica como en CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (David R. Lide ed., CRC Press 81.ª ed. 2000).

Según se usa en la presente memoria, un "hidrocarbilo" incluye radicales alifáticos, cíclicos, olefínicos, acetilénicos y aromáticos (es decir, radicales de hidrocarburo) que comprenden hidrógeno y carbonos que son deficientes en un hidrógeno. Un "hidrocarbilenio" es deficiente en dos hidrógenos.

- 40 Según se usa en la presente memoria, el término "heteroátomo" incluye cualquier átomo diferente de carbono e hidrógeno que puede estar unido a carbono. Un "grupo que contiene heteroátomo" es un radical de hidrocarburo que contiene un heteroátomo y que puede contener uno o más heteroátomos iguales o diferentes. En una realización, el grupo que contiene heteroátomo es un grupo hidrocarbilo que contiene de 1 a 3 átomos seleccionados del grupo que consiste en boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre. Los ejemplos no limitantes de grupos que contienen heteroátomos incluyen radicales de iminas, aminas, óxidos, fosfinas, éteres, cetonas, oxazolinas heterocíclicas, oxazolinas y tioéteres.

Según se usa en la presente memoria, "heterocíclico" se refiere a sistemas de anillo que tienen una cadena principal de carbono que comprende de 1 a 3 átomos seleccionados del grupo que consiste en boro, aluminio, silicio, germanio, nitrógeno, fósforo, oxígeno y azufre, a menos que se describa el heteroátomo (átomo que no es carbono).

- 50 Según se usa en la presente memoria, un "alquilcarboxilato", "arilcarboxilato" y "alquilarilcarboxilato" es un alquilo, arilo y alquilarilo, respectivamente, que posee un grupo carboxilo en cualquier posición. Los ejemplos incluyen  $C_6H_5CH_2C(O)O^-$ ,  $CH_3C(O)O^-$ , etc.

Según se usa en la presente memoria, el término "sustituido" significa que el grupo que sigue a ese término posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, estando los restos seleccionados entre

grupos tales como radicales de halógeno (por ejemplo, Cl, F, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, grupos alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>10</sub> y sus combinaciones. Los ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen, pero sin limitarse a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquiltio, radicales dialquilamino, radicales alcoxycarbonilo, radicales ariloxycarbonilo, radicales carbamoilo, radicales alquil- y dialquilcarbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino y sus combinaciones.

A menos que se especifique lo contrario, ninguna realización de la presente invención se encuentra limitada al estado de oxidación del átomo de metal "M" como se describe a continuación en las descripciones individuales y en los ejemplos que siguen.

El sistema de catalizador útil en las realizaciones de la presente invención incluye al menos un componente de catalizador de metaloceno como se ha descrito anteriormente. De manera general, los compuestos de catalizador de metaloceno se describen con detalle en, por ejemplo, 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G. G. Hlatky en 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999) y en particular, para el uso en la síntesis de polietileno en 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000). Los compuestos de catalizador de metaloceno como se han descrito en la presente memoria incluyen compuestos de "medio sándwich" y "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales respecto al ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupo(s) saliente(s) unidos a dicho átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se denominan "metalocenos" o "componentes de catalizador de metaloceno". El componente de catalizador de metaloceno puede estar soportado sobre un material de soporte en una realización, y puede estar soportado con o sin otro componente de catalizador.

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistema(s) de anillo, al menos una parte de los cuales incluye sistemas con enlace  $\pi$ , tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. El(los) anillo(s) o sistema(s) de anillo típicamente comprende(n) átomos seleccionados del grupo que consiste en átomos del Grupo 13 al 16, o los átomos que constituyen los ligandos Cp se seleccionan del grupo que consiste en carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio y sus combinaciones, en los que carbono constituye al menos 50% de los miembros de anillo. O el(los) ligando(s) Cp se selecciona(n) del grupo que consiste en ligandos de ciclopentadienilo sustituidos y no sustituidos y ligandos isolobales respecto al ciclopentadienilo, incluyendo ejemplos no limitantes de dichos ligandos incluyen ciclopentadienilo, ciclopentafenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrendenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftileno, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2,9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, sus versiones hidrogenadas (por ejemplo, 4, 5, 6, 7-tetrahidroindenilo o "H<sub>4</sub>Ind"), sus versiones sustituidas y sus versiones heterocíclicas.

Componente de catalizador que contiene grupo 15

Un aspecto de la presente invención incluye el uso de los denominados componentes de catalizador "que contienen Grupo 15" como se ha descrito en el presente documento como un componente de catalizador deseable, bien solo o para su uso con un metaloceno u otro componente de catalizador de polimerización de olefinas. De manera general, los "componentes de catalizador que contienen Grupo 15", como son denominados en la presente memoria, incluyen complejos de metales del Grupo 3 al Grupo 12, en los que el metal tiene una coordinación de 2 a 8, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos átomos del Grupo 15, y hasta cuatro átomos del Grupo 1. En una realización, el componente de catalizador que contiene Grupo 15 es un complejo de un metal del Grupo 4 y de uno a cuatro ligandos de manera que el metal del Grupo 4 presenta una coordinación de al menos 2, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos nitrógenos. Los compuestos representativos que contienen Grupo 15 se describen por ejemplo en los documentos WO 99/01460; EP A1 0 893 454; EP A1 0 894 005; patente de Estados Unidos N.º 5.318.935; patente de Estados Unidos N.º 5.889.128, patente de Estados Unidos N.º 6.333.389 B2 y patente de Estados Unidos N.º 6.271.325 B1.

En una realización, los componentes de catalizador que contienen Grupo 15 útiles en las realizaciones de la presente invención incluyen complejos de iminofenol del Grupo 4, complejos de bis(amida) del Grupo 4 y complejos de pirdilamida del Grupo 4 que son reactivos frente a la polimerización de olefinas en cierta medida.

Activador

Según se usa en la presente memoria, el término "activador" o "cocatalizador" se define como cualquier compuesto o combinación de compuestos, sobre soporte o no, que puede activar un compuesto de catalizador de sitio único (por ejemplo, metalocenos, catalizadores que contienen Grupo 15), tal como por medio de la creación de especies catiónicas a partir del componente de catalizador. Típicamente, esto implica la abstracción de al menos un grupo saliente (grupo X en las fórmulas/estructuras anteriores) del centro metálico del componente de catalizador. De este modo, los componentes de catalizador de las realizaciones de la presente invención son activados para la polimerización de olefinas usando dichos activadores. Las realizaciones de dichos activadores incluyen ácidos de Lewis tales como poli(óxidos de hidrocarbilaraluminio) oligoméricos o cíclicos y los denominados activadores no-

coordinantes ("NCA") (de manera alternativa, "activadores ionizantes" o "activadores estequiométricos") o cualquier otro compuesto que pueda convertir un componente de catalizador de metaloceno neutro en especies catiónicas de metaloceno que sean activas con respecto a la polimerización de olefinas.

5 Se encuentra dentro del alcance de varias realizaciones de la presente invención el uso de ácidos de Lewis tales como alumoxano (por ejemplo, "MAO"), alumoxano modificado (por ejemplo, "TIBAO") y compuestos de alquilaluminio como activadores, y/o activadores ionizantes (neutros o iónicos) tales como precursores metaloides de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)boro y/o trisperfluorofenilboro, con el fin de activar los metalocenos descritos en la presente memoria. MAO y otros activadores basados en aluminio resultan bien conocidos en la técnica. Los activadores ionizantes son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en Eugene You-  
10 Xian Chen & Tobin J. Marks, Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1391-1434 (2000). Los activadores pueden estar asociados o unidos a un soporte, bien en asociación con el componente de catalizador (por ejemplo, metaloceno) o separados del componente de catalizador, tal como se describe en Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization 100(4) CHEMICAL REVIEWS 1347-1374 (2000).

#### 15 Catalizador de Ziegler-Natta

La composición de catalizador puede comprender un componente de catalizador que es (o incluye) un compuesto que no es metaloceno. En una realización, el componente de catalizador comprende un compuesto de catalizador de Ziegler-Natta, tal como se describe en ZIEGLER CATALYSTS 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt y H. H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995); o en los documentos EP 103 120; EP 102 503; EP 0 231 102; EP 0 703 246; RE  
20 33.683; patente de Estados Unidos N.º 4.302.565; patente de Estados Unidos N.º 5.518.973; patente de Estados Unidos N.º 5.525.678; patente de Estados Unidos N.º 5.288.933; patente de Estados Unidos N.º 5.290.745; patente de Estados Unidos N.º 5.093.415 y patente de Estados Unidos N.º 6.562.905. Los ejemplos de dichos catalizadores incluyen los que comprenden óxidos, alcóxidos y haluros de metales de transición del Grupo 4, 5 o 6, o compuestos de óxidos, alcóxidos y haluros de titanio, circonio o vanadio, de manera opcional combinados con un compuesto de  
25 magnesio, dadores de electrones internos y/o externos (alcoholes, éteres, siloxanos, etc), haluros de alquilo y de alquil aluminio o boro y soportes de óxidos inorgánicos.

Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional son los catalizadores tradicionales de Ziegler-Natta que son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional se describen en las patentes de Estados Unidos N.ºs 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763,  
30 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos de catalizador de metal de transición de tipo convencional que se pueden usar en las realizaciones de la presente invención incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos 13 a 17, o de los Grupos 4 a 12, o de los Grupos 4 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

Estos catalizadores de metales de transición de tipo convencional pueden representarse por medio de la fórmula:  $MR_x$ , en la que M es un metal de los Grupos 3 a 17, o un metal de los Grupos 4 a 6, o un metal del Grupo 4 o titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbiloxy; y x es la valencia del metal M. Los ejemplos de R incluyen alcoxi, fenoxi,  
35 bromuro, cloruro y fluoruro. Los ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional en los que M es titanio incluyen  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ,  $TiCl_3/3AlCl_3$  y  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ .

Los compuestos de catalizador de metal de transición de tipo convencional basados en complejos dadores de electrones de magnesio/titanio que son útiles en las realizaciones de la invención se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N.ºs 4.302.565 y 4.302.566. También se contemplan los catalizadores derivados de  $Mg/Ti/Cl/THF$ , que son bien conocidos por los expertos en la técnica. Un ejemplo de método general de preparación de dichos catalizadores incluye el siguiente: disolver  $TiCl_4$  en THF, reducir el compuesto hasta  $TiCl_3$  usando Mg, añadir  $MgCl_2$  y eliminar el disolvente.

Los compuestos de cocatalizador de tipo convencional para los compuestos de catalizador de metal de transición de tipo convencional anteriores pueden representarse por medio de la fórmula  $M^3M^4_vX^2_cR^3_{b-c}$ , en la que  $M^3$  es un metal del Grupo 1 a 3 y 12 a 13 de la Tabla Periódica de los Elementos;  $M^4$  es un metal del Grupo 1 de la Tabla Periódica de los Elementos; v es un número de 0 a 1; cada  $X^2$  es cualquier halógeno; c es un número de 0 a 3; cada  $R^3$  es un radical de hidrocarburo monovalente o hidrógeno; b es un número de 1 a 4; y en la que b menos c es al menos 1.  
50 Otros compuestos de cocatalizador organometálico de tipo convencional para los catalizadores de metal de transición de tipo convencional anteriores tienen la fórmula  $M^3R^3_k$ , en la que  $M^3$  es un metal del Grupo IA, IIA, IIB o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, cinc, cadmio y galio; k es igual a 1, 2 o 3 dependiendo de la valencia de  $M^3$ , cuyo valor depende a su vez normalmente del Grupo particular al cual pertenezca  $M^3$ , y cada  $R^3$  puede ser cualquier radical monovalente que incluye radicales de hidrocarburo y radicales de hidrocarburo que  
55 contienen un elemento del Grupo 13 a 16 tal como flúor, aluminio u oxígeno o una de sus combinaciones.

#### Ejemplos

Debe entenderse que aunque se ha descrito la invención junto con sus realizaciones específicas, se pretende que la siguiente descripción ilustre y no limite el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones



resultarán evidentes para los expertos en la técnica a la cual pertenece la invención.

Por tanto, los siguientes ejemplos se aportan con el fin de proporcionar a los expertos en la técnica una descripción completa del modo de preparación y uso de los compuestos de la invención, y no se pretende que limiten el alcance de lo que los inventores denominan su invención.

5

Las reacciones de polimerización descritas en los siguientes ejemplos se llevaron a cabo en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa, continuo y de escala piloto de 0,35 metros de diámetro interno y 2,3 metros de altura de lecho. El lecho fluidizado estaba constituido por gránulos poliméricos. Se introdujeron las corrientes de alimentación gaseosas de etileno e hidrógeno junto con el comonomero líquido por debajo del lecho del reactor en el interior de la tubería de gas de reciclaje. Se usó hexeno como comonomero. Se controlaron las tasas de flujo individuales de etileno, hidrógeno y comonomero para mantener los objetivos de composición fijos. Se controló la concentración de etileno para mantener una presión parcial constante de etileno. Se controló el hidrógeno para mantener una proporción molar constante de hidrógeno con respecto a etileno. Se midieron las concentraciones de todos los gases por medio de un cromatógrafo de gases en línea con el fin de garantizar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclaje.

15

Se inyectó el catalizador sólido directamente en el interior del lecho fluidizado usando nitrógeno purificado como vehículo. Se ajustó su tasa para mantener una tasa de producción constante. Se mantuvo el lecho de reacción de partículas poliméricas en crecimiento en estado fluidizado por medio de un flujo continuo de la corriente de constitución y del gas de reciclaje a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad superficial de gas de 0,6-0,9 metros/s para lograr esto. Se operó el reactor a una presión total de 2240 kPa. Se operó el reactor a una temperatura de reacción constante de 85° C.

20

Se mantuvo el lecho fluidizado a una altura constante (2,3 metros) extrayendo una parte del lecho a una tasa igual a la tasa de formación del producto en forma de partículas. La tasa de formación de producto (la tasa de producción de polímero) estuvo dentro del intervalo de 15-25 kg/h. Se eliminó el producto de forma semicontinua por medio de una serie de válvulas hacia el interior de una cámara de volumen fijo. Se purgó este producto para eliminar los hidrocarburos retenidos y se trató con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualesquiera cantidades de traza del catalizador residual.

25

La Figura 4 es representativa del sistema de reactor de lecho fluidizado de escala piloto usado en estos ejemplos.

Preparación de la mezcla de aditivo de continuidad con captador

Se midió el nivel de humedad de un aditivo de continuidad en suspensión que comprendía diestearato de aluminio en un vehículo de aceite mineral usando el método de Karl Fischer comentado anteriormente. Posteriormente, se añadieron 1,25 moles de trietilaluminio (TEAL) como captador a la suspensión por cada mol de agua de la suspensión con el fin de neutralizar la humedad residual. Se dosificó posteriormente el aditivo de continuidad al sistema de reactor para llevar a cabo un proceso de polimerización de polietileno de lecho fluidizado en fase gaseosa usando un catalizador de metaloceno XCAT EZ 100. Se añadió el aditivo de continuidad separado del catalizador. Se alimentó la mezcla de aditivo de continuidad al sistema de reacción basándose en la tasa de polímero producido por hora.

30

35

Operación del reactor

Se inyectó el catalizador sólido directamente en el lecho fluidizado usando nitrógeno purificado como vehículo. Se ajustó su tasa para mantener una tasa de producción constante. Se mantuvo el lecho de reacción de las partículas poliméricas en crecimiento en un estado fluidizado por medio del flujo continuo de la alimentación de constitución y del gas del reciclaje a través de la zona de reacción. Se usó una velocidad superficial del gas de 0,6-0,9 metros/s para lograrlo. Se operó el reactor a una presión total de 2240 kPa. Se operó el reactor a una temperatura de reacción constante de 85° C.

40

#### 45 Ejemplo 1:

Se operó el reactor de polimerización anteriormente mencionado con las siguientes condiciones de reacción para generar un producto en forma de película con un índice de fluidez del fundido de 0,8 a 1,3 y 0,920 de densidad en las siguientes condiciones de reacción usando un catalizador de metaloceno (XCAT EZ 100): temperatura de reacción de 85° C, proporción molar de hexeno con respecto a etileno de 0,009 y concentración de H<sub>2</sub> de 791 ppm. Se dosificó la suspensión de aditivo de continuidad en aceite mineral al interior del reactor con una tasa basada en la tasa de producción del polímero. La concentración de aditivo de continuidad en el polímero adoptó un valor medio de aproximadamente 53 ppmp. El reactor se operó de forma suave y la productividad del catalizador adoptó un valor medio de 4191 gramos de polímero por gramo de catalizador.

50

**Ejemplo 2:**

5 En este ejemplo se operó el reactor en condiciones similares a las del Ejemplo 1 exceptuando que se alimentó la mezcla de aditivo de continuidad pretratada con un captador (TEAI). Se preparó la mezcla de aditivo de continuidad/captador como se ha comentado anteriormente. Se dosificó el aditivo de continuidad pretratado al interior del reactor de manera similar al ejemplo. La concentración de aditivo de continuidad en el polímero adoptó un valor medio de aproximadamente 49,6 ppmp. El reactor se operó de forma suave y la productividad del catalizador adoptó un valor medio de 5217 gramos de polímero por gramo de catalizador.

**Ejemplo 3:**

10 En este ejemplo se operó el reactor en condiciones similares a las del Ejemplo 2 exceptuando que se alimentó una cantidad menor del aditivo de continuidad pretratado. La concentración de aditivo de continuidad pretratado en el polímero adoptó un valor medio de aproximadamente 26 ppmp. El reactor se operó de forma suave y la productividad del catalizador aumentó hasta 5566 gramos de polímero por gramo de catalizador.

15 El diagrama de la Figura 7 ilustra las tendencias de capacidad de operación durante estas polimerizaciones. Los resultados muestran que el aditivo valorado con alquilo resulta tan eficaz como la muestra no valorada en cuanto a mitigar el laminado. Como se observa, la productividad del catalizador disminuyó de manera significativa tras la adición del aditivo de continuidad no valorado.

20 A menos que se especifique lo contrario, las frases "consisten esencialmente en" y "consistir esencialmente en" no excluyen la presencia de otras etapas, elementos o materiales, mencionados o no de forma específica en la presente memoria descriptiva, siempre que dichas etapas, elementos o materiales no afecten a las características básicas y nuevas de la invención y, de manera adicional, no excluyen las impurezas normalmente asociadas a los elementos y materiales usados.

25 Por cuestiones de brevedad, únicamente se describen de forma explícita determinados intervalos en la presente memoria. No obstante, se pueden combinar intervalos desde cualquier límite inferior con cualquier límite superior para citar un intervalo que no ha sido citado de forma explícita, así como también se pueden combinar intervalos desde cualquier límite inferior con cualquier otro límite inferior para citar un intervalo no citado de forma explícita, de la misma forma, se pueden combinar intervalos desde cualquier límite superior con cualquier otro límite superior para citar un intervalo no citado de forma explícita. De manera adicional, dentro de un intervalo incluye cualquier punto o valor individual entre sus puntos extremos aunque no se citen de forma explícita. De este modo, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para citar un intervalo no citado de forma explícita.

30 Todos los documentos de prioridad se incorporan por completo por referencia a la presente memoria para todas las jurisdicciones en las cuales dicha incorporación queda permitida y en el sentido en el que dicha descripción sea coherente con la memoria descriptiva de la presente invención. Además, todos los documentos y referencias citadas en la presente memoria, incluidos los procedimientos de ensayo, publicaciones, patentes, artículos de revistas de investigación, etc. se incorporan totalmente por referencia a la presente memoria para todas las jurisdicciones en las cuales dicha incorporación queda permitida y en el sentido en el que dicha descripción sea coherente con la memoria descriptiva de la presente invención.

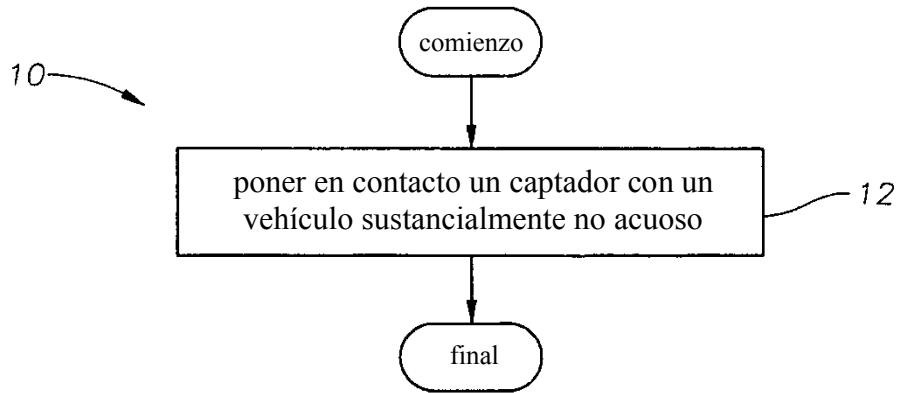
40

## REIVINDICACIONES

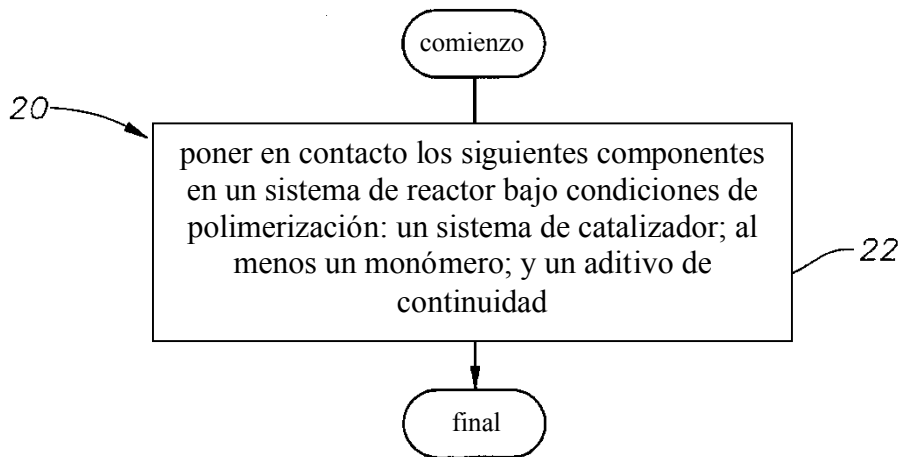
1. Un aditivo de continuidad, que comprende el producto de contacto de:
  - 5 una sustancia que tiene la capacidad de reducir, mitigar o evitar al menos uno de los siguientes fenómenos: obstrucción, laminado y nivel estático de un material presente en un sistema de reactor de polimerización cuando se añade al sistema de reactor en una cantidad eficaz, con la condición de que la sustancia no sea un polímero de polisulfona, una poliamina polimérica ni o un ácido sulfónico soluble en aceite; y
  - 10 un captador que se pone en contacto con la sustancia, en el que el captador se encuentra presente en una cantidad de entre 0,25 y 5,00 moles de captador por cada mol de agua en el aditivo de continuidad, y en el que el captador es un compuesto representado por medio de la fórmula general  $R_nM$ , en la que M es un elemento del Grupo 12 o 13, cada R, que puede ser igual o diferente, es un radical alquilo de cadena lineal o ramificada, sustituida o no sustituida, hidrocarbilo cíclico, radical alquilciclohidrocarbilo, radical aromático o radical alcóxido, en el que n es 2 o 3, o
  - 15 en el que el captador es un compuesto de hidrocarburo – aluminio de fórmula  $AlR_{(3-a)}X$ , en el que R es un radical alquilo, cicloalquilo, arilo o hidruro, en el que cada radical alquilo puede ser de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es un halógeno o hidruro, y a es 0, 1 o 2.
2. El aditivo de continuidad de la reivindicación 1, en el que la sustancia comprende un estearato de aluminio.
3. El aditivo de continuidad de la reivindicación 1 o 2, en el que la sustancia comprende diestearato de aluminio.
4. El aditivo de continuidad de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el captador comprende un alquilaluminio.
- 20 5. El aditivo de continuidad de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el captador comprende trietilaluminio.
6. El aditivo de continuidad de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el captador comprende un agente reductor.
- 25 7. El aditivo de continuidad de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que menos de un 30% de un la sustancia reacciona con el captador tras la puesta en contacto del captador y la sustancia.
8. El aditivo de continuidad de la reivindicación 1, en el que el captador se encuentra presente en una cantidad de 0,25 a 1,50 moles de captador por mol de agua en el aditivo de continuidad.
9. El aditivo de continuidad de la reivindicación 8, en el que el captador se encuentra presente en una cantidad de 0,25 a 1,30 moles de captador por mol de agua en el aditivo de continuidad.
- 30 10. El aditivo de continuidad de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo de continuidad comprende dos o más compuestos.
11. Un método para preparar el aditivo de continuidad como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el método:
  - 35 poner en contacto un captador, un vehículo sustancialmente no acuoso que contiene 250 ppm de agua o menos; y la sustancia.
12. El método de la reivindicación 11, que además comprende medir la cantidad de agua de al menos el vehículo, en el que la cantidad del captador que se pone en contacto con el vehículo es una cantidad de entre 0,25 y 5,00 moles de captador por mol de agua medida.
- 40 13. El método de la reivindicación 12, en el que la cantidad del captador que se pone en contacto con el vehículo es una cantidad de 0,25 a 1,50 moles de captador por mol de agua medida.
14. El método de la reivindicación 13, en el que la cantidad de captador que se pone en contacto con el vehículo es una cantidad de 0,25 a 1,30 moles de captador por mol de agua medida.
15. Un proceso de polimerización, comprendiendo el proceso poner en contacto bajo condiciones de polimerización en un sistema de reactor;
  - 45 un sistema de catalizador;
  - uno o más monómeros; y
  - al menos un aditivo de continuidad como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

16. El proceso que se cita en la reivindicación 15, en el que el sistema de catalizador comprende un catalizador de metaloceno.
17. El proceso de la reivindicación 15 o 16, en el que el aditivo de continuidad se introduce en el sistema de reactor de forma independiente del sistema de catalizador.
- 5 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que uno o más monómeros comprenden etileno y, de manera opcional, hexano y/o buteno.
19. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que el sistema de reactor comprende un lecho fluidizado.
- 10 20. Un proceso para introducir al menos un aditivo de continuidad en el interior de un sistema de reactor en una cantidad que reduzca, evite o mitigue el laminado o la obstrucción del polímero producido por medio de una reacción de polimerización de al menos una olefina, en el que la reacción de polimerización se lleva a cabo en el sistema de reactor, comprendiendo el sistema de reactor un reactor de lecho fluidizado, una zona de retención, una alimentación de catalizador para introducir un sistema de catalizador, al menos una alimentación de aditivo de continuidad para introducir dicho aditivo de continuidad de forma independiente de la mezcla de catalizador, un mecanismo para monitorizar el nivel de actividad electrostática en el sistema de reactor, comprendiendo el proceso:
- 15 poner en contacto dicha olefina con el sistema de catalizador bajo condiciones de polimerización en el reactor de lecho fluidizado;
- 20 introducir dicho aditivo de continuidad en el interior del sistema de reactor en un momento antes, durante o después de comenzar la reacción de polimerización, en el que el aditivo de continuidad es como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
- monitorizar los niveles de actividad electrostática en la zona de retención; y
- ajustar la cantidad de dicho aditivo de continuidad introducido en el interior del sistema de reactor para mantener el nivel de actividad electrostática en el sistema de reactor en un nivel predeterminado o por debajo de este.
- 25 21. El proceso de la reivindicación 20, en el que el sistema de catalizador comprende un metaloceno y/o un catalizador convencional de metal de transición.
22. El proceso de las reivindicaciones 20 o 21, en el que el proceso comprende un proceso en fase gaseosa.
- 30 23. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 20 o 21, en el que el polímero se produce de manera continua.
24. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, en el que dicha olefina comprende etileno o etileno y hexano y/o buteno.
- 35 25. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 24, en el que el catalizador o el sistema de catalizador exhibe al menos un aumento de un 20% de la productividad del catalizador, en comparación con un catalizador o sistema de catalizador polimerizado bajo condiciones similares en presencia de un aditivo de continuidad que no se ha puesto en contacto con el captador que se reivindica en la presente memoria.
- 40 26. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 15 a 24, en el que el catalizador o sistema de catalizador exhibe al menos un aumento de un 30% de la productividad del catalizador, en comparación con un catalizador o sistema de catalizador polimerizado bajo condiciones similares en presencia de un aditivo de continuidad que no se ha puesto en contacto con el captador que se reivindica en la presente memoria.
27. El proceso de la reivindicación 20 en el que el captador se encuentra presente en una cantidad de 0,25 a 1,50 moles de captador por mol de agua en el aditivo de continuidad.
28. El proceso de la reivindicación 27 en el que el captador se encuentra presente en una cantidad de 0,25 a 1,30 moles de captador por mol de agua en el aditivo de continuidad.

**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**

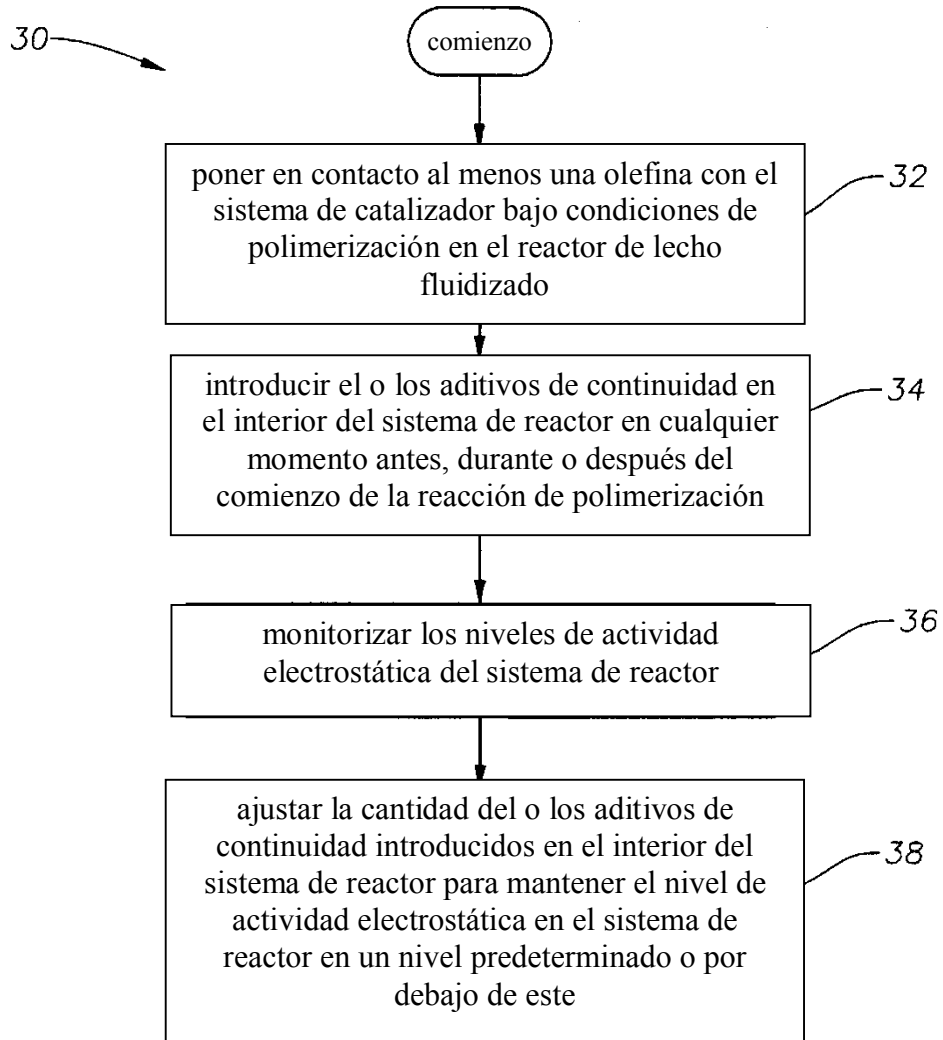


Fig. 4

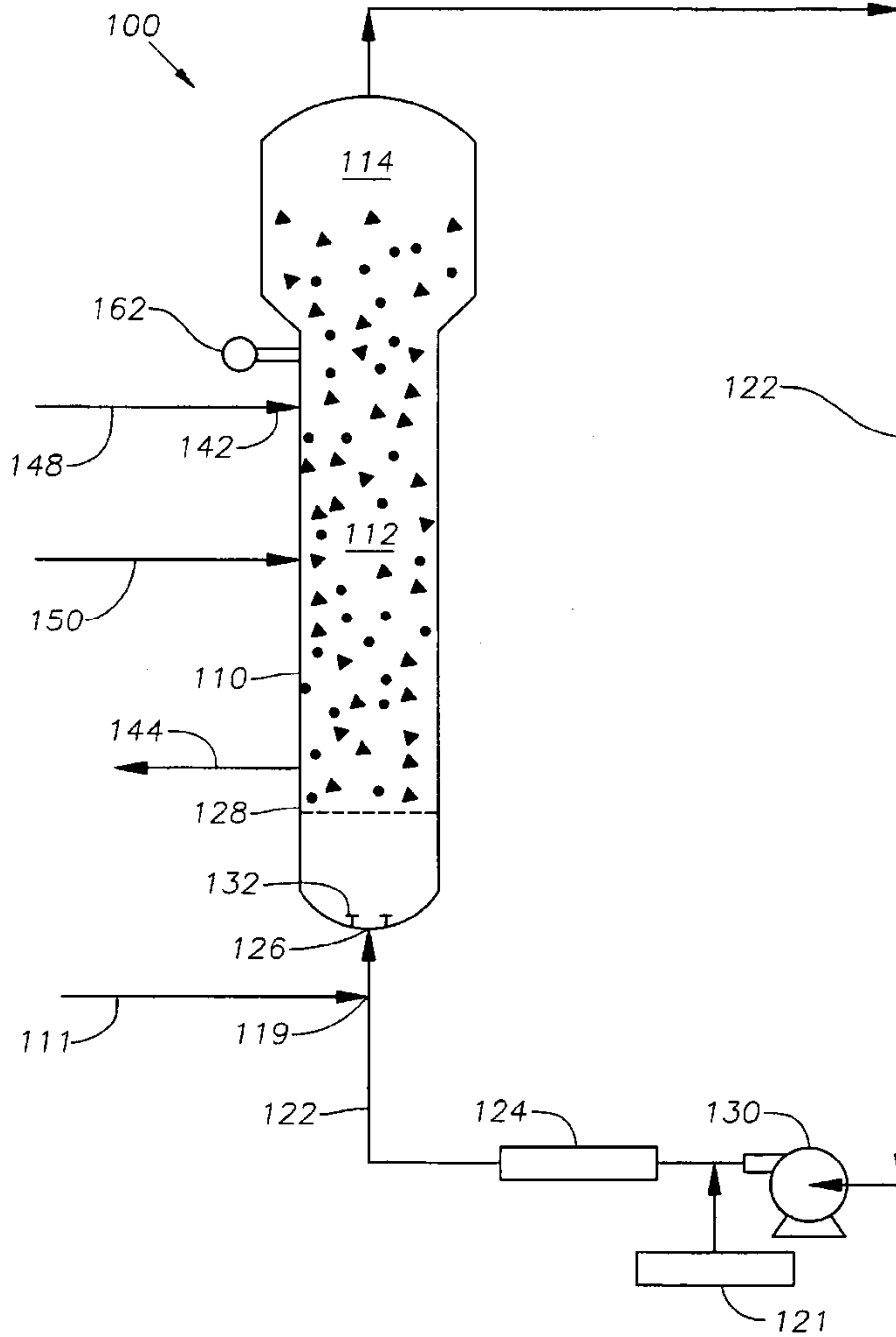


Fig. 5

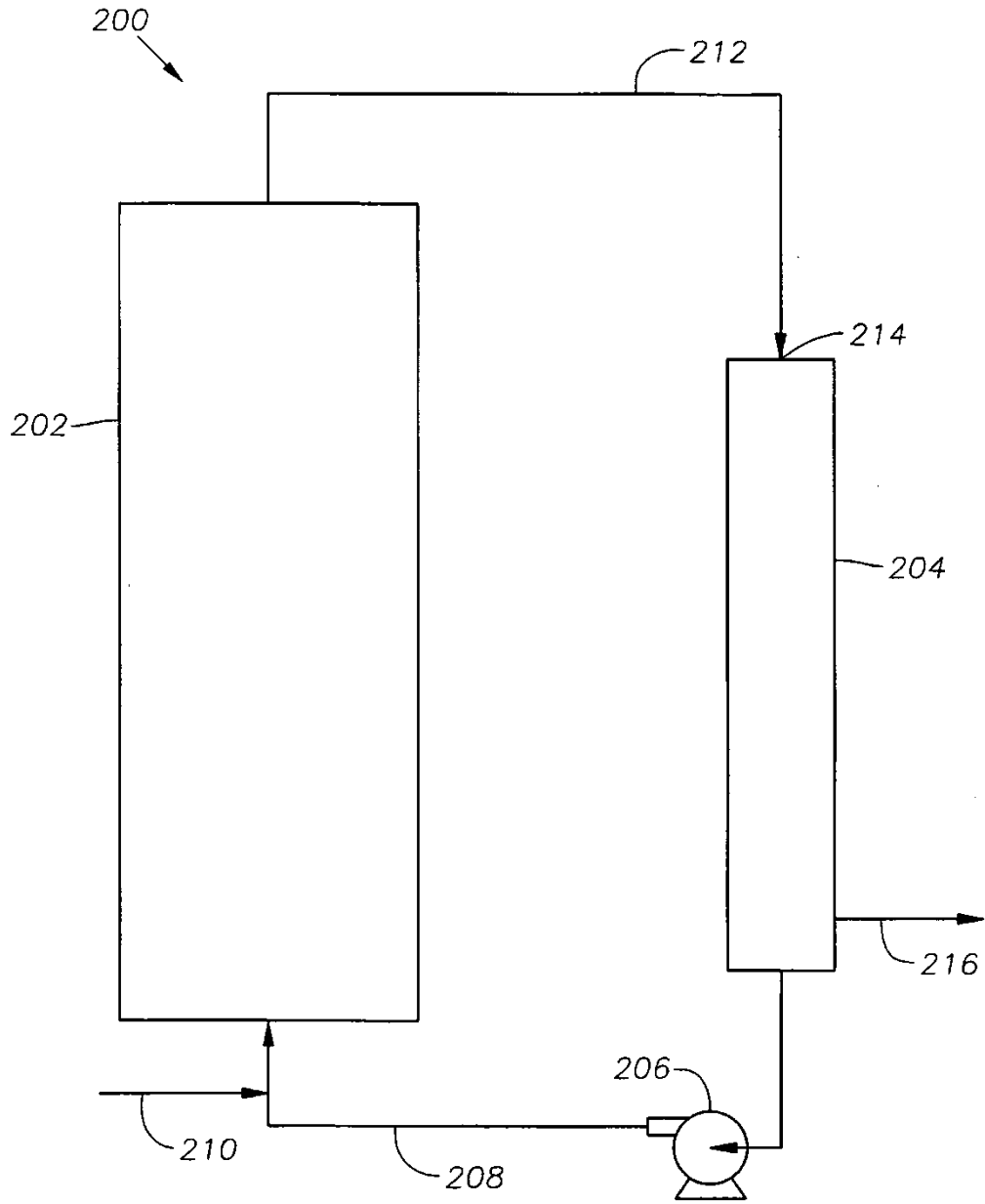
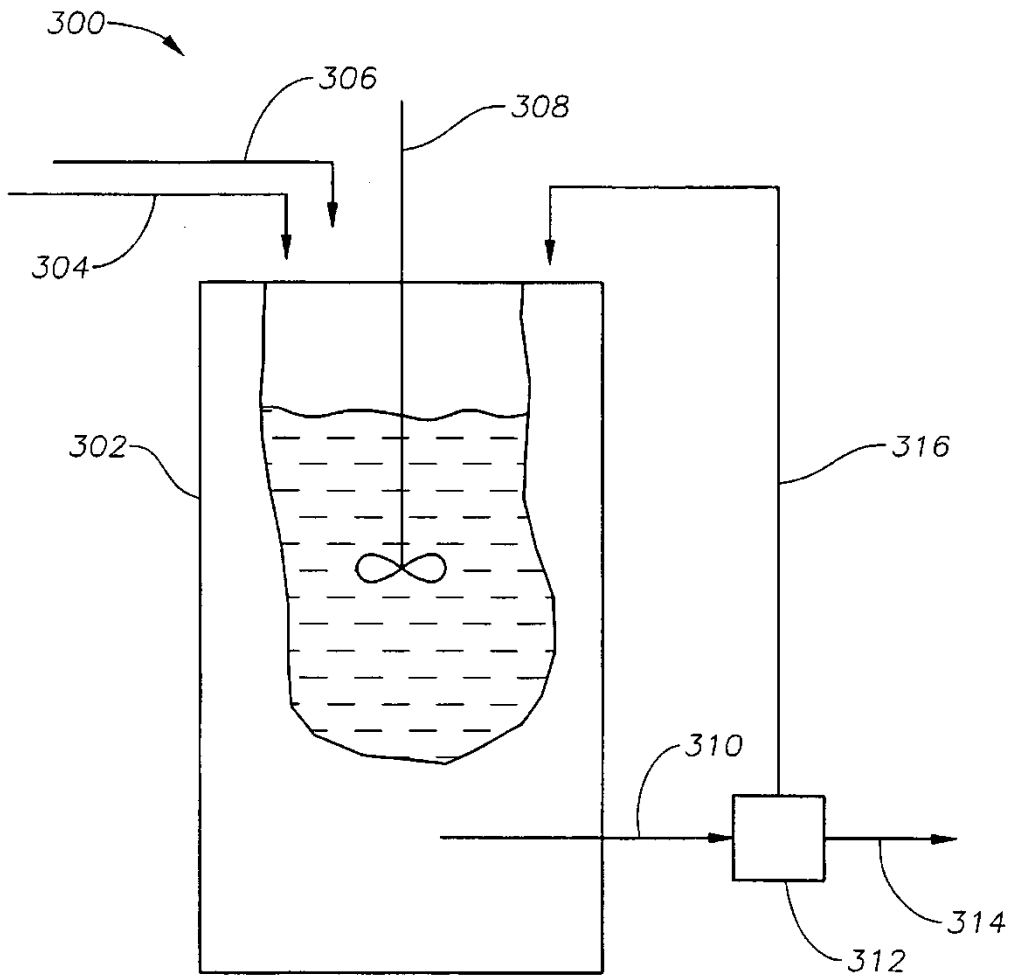




Fig. 6



**Fig. 7** Tendencias de la capacidad de operación - XCAT EZ 100 con aditivo de continuidad valorado y no valorado

