

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 589**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**C08F 2/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09775498 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2358767**

54 Título: **Método para tratamiento de un lecho de siembra para una reacción de polimerización**

30 Prioridad:

**18.12.2008 US 203064 P**

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

**21.06.2013**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)  
5555 San Felipe Suite 1950  
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**HUSSEIN, F., DAVID;  
GOODE, MARK, G.;  
MUHLE, MICHAEL, E.;  
YAHN, DAVID, A. y  
HAGERTY, ROBERT, O.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 408 589 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

Método para tratamiento de un lecho de siembra para una reacción de polimerización

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

La exposición se refiere a métodos para tratamiento de un lecho de siembra antes de una reacción de polimerización, por ejemplo, antes de una reacción de polimerización de olefinas con un catalizador de metaloceno.

## 10 ANTECEDENTES

Un proceso común para producir polímeros de poliolefinas es un proceso de polimerización en fase gaseosa. Para cualquier proceso de polimerización, el sistema catalítico empleado es típicamente de gran importancia. Un sistema catalítico incluye generalmente al menos un catalizador y al menos un co-catalizador. Los compuestos organometálicos tales como metal-alquilos son bien conocidos para uso en esta área. Los mismos se utilizan comúnmente como "cocatalizadores" (o "activadores" del catalizador) con catalizadores Ziegler-Natta. Ejemplos de cocatalizadores incluyen el uso de trietilaluminio (TEAL) y trimetilaluminio (TMA).

Los metal-alquilos se han utilizado también con catalizadores avanzados tales como catalizadores de metaloceno. Con la catálisis de metalocenos, el metal-alquilo desempeña al menos dos funciones: (1) activar el catalizador; y (2) eliminar impurezas del medio de reacción. Con respecto a la activación del catalizador de metaloceno, al contrario que los catalizadores Ziegler-Natta a que se ha hecho referencia arriba, los metal-alquilos comunes de peso molecular bajo, tales como TEAL, TMA, y DEZ, no son eficaces en la activación de los catalizadores de metaloceno. En lugar de ello, se utilizan a menudo metal-alquilos de peso molecular alto, tales como metilaluminoxano (MAO).

Por ejemplo, la Patente U.S. Núm. 5.324.800 da a conocer el uso de MAO con catalizadores de metaloceno. Pueden utilizarse metal-alquilos de peso molecular bajo para eliminar por barrido impurezas tales como humedad y oxígeno del medio de reacción. Esto tiene el efecto de eliminar del sistema los venenos del catalizador y maximizar por consiguiente la productividad del catalizador.

WO 1996/008520 da a conocer catalizadores de metaloceno que utilizan menos de 300 ppm de un agente de barrido organometálico para la puesta en marcha del reactor, interrumpiendo luego la introducción del agente de barrido (o reduciendo la tasa de introducción) de tal modo que la concentración de oligómeros en el producto se mantiene en menos de 50 ppm en peso.

EP 781300 da a conocer un proceso continuo de polimerización con catalizadores de metaloceno que utiliza menos de 50 ppm de un agente de barrido organometálico basado en peso del lecho.

La Patente U.S. Núm. 5.712.352 da a conocer un proceso de polimerización de metaloceno que utiliza menos de 30 ppm de un agente de barrido organometálico. La Patente describe también la introducción de un agente de barrido durante el proceso de puesta en marcha con la eliminación subsiguiente de al menos el 95% del agente de barrido antes de la introducción del catalizador. Adicionalmente, la Patente describe los problemas que pueden presentarse cuando se utiliza demasiado agente de barrido tales como, por ejemplo, generación de finos en el lecho fluido y la producción de niveles altos de oligómeros  $C_{14}$ - $C_{18}$  en la resina producida.

La Patente U.S. Núm. 5.763.543 da a conocer un proceso de polimerización de metaloceno que utiliza menos de 300 ppm de un agente de barrido organometálico para puesta en marcha del reactor, seguido por interrupción de la introducción del agente de barrido una vez que la productividad de los catalizadores alcanza los 2500 o más.

Además de la elección de componentes deseables para un sistema catalítico, la puesta en marcha del reactor es un aspecto importante para la continuidad y operatividad del reactor. Por ejemplo, durante un proceso de polimerización en fase gaseosa, un reactor de lecho fluidizado puede contener un lecho fluidizado de fase densa que incluye una mezcla de gas de reacción, partículas de polímero (resina), un sistema catalítico y, opcionalmente, modificadores del catalizador u otros aditivos. Antes de comenzar una reacción de polimerización de este tipo, se carga típicamente en el reactor un "lecho de siembra", o está presente en el reactor desde una polimerización previa. El lecho de siembra está constituido típicamente por material granular que es o incluye partículas de polímero. Las partículas de polímero no precisan ser idénticas al producto final deseado de la reacción.

Por ejemplo, la Publicación de Solicitud de Patente U.S. Núm. 2007/0073012 da a conocer un método para preparación de un reactor para la realización de una reacción de polimerización en el reactor, incluyendo dicho método los pasos de: (a) cargar un lecho de siembra en el reactor; y (b) cargar al menos un aditivo de continuidad en el reactor. Ejemplos del al menos un aditivo de continuidad son estearato de aluminio, otros estearatos metálicos, y aminas etoxiladas. Tales métodos han mejorado la eficiencia y la operatividad de la reacción de polimerización, especialmente durante la o las etapas críticas iniciales de una reacción de polimerización (antes que se haya estabilizado la reacción).

Sin embargo, son necesarias mejoras adicionales en la eficiencia y operatividad de la reacción de polimerización. En particular, existe una necesidad continuada de abordar la vulnerabilidad del reactor a la formación de hoja y/o el ensuciamiento durante las etapas críticas iniciales de la reacción de polimerización.

5 La formación de hoja es un fenómeno durante el cual las partículas de catalizador y resina se adhieren a las paredes del reactor o a un sitio próximo a la pared del reactor debido posiblemente a fuerzas electrostáticas. Si las partículas de catalizador y resina se mantienen estacionarias durante un tiempo suficiente en un ambiente reactivo, las temperaturas excesivas pueden dar como resultado fusión de las partículas, lo cual puede conducir a su vez a la formación de aglomerados finos fusionados indeseables (hojas) que aparecen en los productos granulares. Las  
10 hojas de resina fusionada varían ampliamente en tamaño, pero son similares en la mayoría de los aspectos. Las mismas son usualmente de 6,35 mm a 12,7 mm ( $\frac{1}{4}$  a  $\frac{1}{2}$  pulgadas) de espesor y tienen una longitud de 0,31 a 1,5 m (1 a 5 pies), siendo algunas hojas aún más largas. Las hojas pueden tener una anchura de 7,6 a 45,7 cm (3 a 18 pulgadas) o más. Las hojas están compuestas a menudo de un núcleo de polímero fusionado que puede estar orientado en la dimensión longitudinal de las hojas, y sus superficies están cubiertas con resina granular fusionada al  
15 núcleo. Los bordes de las hojas pueden tener un aspecto piloso por hebras de polímero fusionado.

En los reactores en fase gaseosa, la formación de hoja se caracteriza generalmente por la formación de masas sólidas de polímero en las paredes del reactor. Estas masas sólidas de polímero (v.g. las hojas) llegan finalmente a desprenderse de las paredes y caen en la sección de reacción, donde las mismas interfieren con la fluidización,  
20 bloquean la abertura de descarga de producto, obturan la placa de distribución, y usualmente obligan a una parada del reactor para limpieza, todo lo cual puede denominarse un "evento de discontinuidad", que en general es una interrupción en la operación continua de un reactor de polimerización. Los términos "formación de hoja, desprendimiento de trozos gruesos y/o ensuciamiento", si bien se utilizan como sinónimos en esta memoria, pueden describir manifestaciones diferentes de problemas similares, pudiendo conducir en cada caso a un evento de  
25 discontinuidad del reactor.

Existen al menos dos formas distintas de formación de hoja que ocurren en los reactores en fase gaseosa. Las dos formas (o tipos) de formación de hoja se describen como hojas de pared u hojas de domo, dependiendo del lugar del reactor en que se forman. Las hojas de pared se forman en las paredes (generalmente secciones verticales) de la  
30 sección de reacción. Las hojas de domo se forman mucho más arriba en el reactor, en la sección cónica del domo, o en el cabezal hemisférico del extremo superior del reactor.

#### SUMARIO

35 En un aspecto, se demuestra un método para preparación de un reactor para una reacción de polimerización. El método comprende proporcionar al menos un lecho de siembra en el reactor; en donde el al menos un lecho de siembra comprende al menos un compuesto organometálico y partículas de polímero, y en donde el lecho de siembra se pone ulteriormente en contacto con al menos un hidrocarburo de tal modo que el al menos un hidrocarburo está presente en el lecho de siembra en un intervalo de 2 a 8 por ciento en moles en la fase gaseosa.

40 El método puede comprender además poner en contacto el lecho de siembra, como se ha descrito arriba, con un sistema catalítico y uno o más monómeros olefínicos para producir un producto poliolefínico.

45 En otro aspecto, se proporciona un sistema de reactor para producir polímeros poliolefínicos, en donde el sistema reactor comprende al menos un reactor y el lecho de siembra, preparado como se ha descrito arriba.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

50 La Figura 1 es una representación esquemática de un sistema ilustrativo de reactor que puede utilizarse con varias realizaciones.

Los documentos EP 0 179 666, US 2007/073012 y EP 0 605 002 se refieren a procesos para iniciación de la polimerización de etileno en fase gaseosa, en los cuales se elimina el periodo de inducción durante la puesta en marcha. En este proceso, el lecho de siembra se pone en contacto con un compuesto orgánico de aluminio antes de  
55 la polimerización.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

60 Antes de dar a conocer y describir los presentes compuestos, componentes, composiciones, y/o métodos, debe entenderse que, a no ser que se indique otra cosa, esta invención no está limitada a compuestos, componentes, composiciones, sustancias reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos, y estructuras de metaloceno específicos, dado que los mismos pueden variar, a no ser que se especifique otra cosa. Debe entenderse también que la terminología utilizada en esta memoria tiene únicamente por objeto describir realizaciones particulares y no debe entenderse como limitante.

65

Debe indicarse también que, como se utiliza en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un/a", y "el/la" incluyen los referentes plurales a no ser que se especifique otra cosa. Así, por ejemplo, la referencia a "un grupo lábil" como en un resto "sustituido con un grupo lábil" incluye más de un grupo lábil, de tal modo que el resto puede estar sustituido con dos o más grupos de este tipo. Análogamente, 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 tal modo 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, etcétera.

Como se utiliza en esta memoria, todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos y grupos de la misma se hace con respecto a la Notación Nueva publicada en HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, Edición 13ª, John Wiley & Sons, Inc., (1997) (reproducida en dicho lugar con permiso de la IUPAC), a no ser que se haga referencia a la Forma Previa de la IUPAC identificada con números romanos (que aparece también en la misma), o a no ser que se indique otra cosa.

Opcional, u opcionalmente, significa que el evento o circunstancia descrito a continuación puede ocurrir o no, y que la descripción incluye casos en los cuales ocurre dicho evento o circunstancia y casos en que no lo hace.

Como se utiliza en esta memoria, un lecho de siembra es típicamente un material de partida que comprende una resina poliolefínica granular constituida por cualquier poliolefina utilizando un sistema catalítico, por ejemplo, tal como Ziegler-Natta, un catalizador que contiene cromo, un catalizador de metaloceno, un catalizador que contiene átomo(s) del Grupo 15 y metal, o mixturas de los mismos, con inclusión de sistemas catalíticos bimetalicos y mixtos. La resina del lecho de siembra puede tener un intervalo de distribución de tamaños de partícula estrecho o ancho. El lecho de siembra puede tener o no las mismas propiedades de polímero que las del polímero a producir posteriormente. El material del lecho de siembra se almacena usualmente en silos o vagones tolva y por tanto puede estar expuesto al aire y la humedad en algunas realizaciones. Un ejemplo de utilización de un lecho de siembra antes de un proceso de polimerización puede encontrarse en la Publicación de la Solicitud de Patente U.S. Núm. 2007/0073012.

Como se utiliza en esta memoria, "disminución de la densidad aparente" hace referencia a la calidad de fluidización del sistema reactor. Con algunos catalizadores, por ejemplo, los catalizadores de metaloceno, especialmente durante la puesta en marcha, la densidad aparente fluidizada (FBD) disminuye. La disminución de la densidad aparente fluidizada es a veces importante. La disminución de la densidad aparente fluidizada durante esta etapa de puesta en marcha conduce usualmente a inestabilidad debido a que la disminución en la FBD conduce a una disminución en el peso del lecho y puede conducir a una pérdida en el control del nivel del lecho si la instrumentación no funciona adecuadamente. En algunas realizaciones, el método de esta invención proporciona una reacción de polimerización en la cual no existe sustancialmente disminución alguna de la densidad aparente. Por "disminución sustancialmente nula de la densidad aparente" debe entenderse que la densidad aparente fluidizada disminuye menos de  $48 \text{ kg/m}^3$  (3 lb/cf) durante la etapa de puesta en marcha.

Como se utiliza en esta memoria, "termopares de piel de pared" hace referencia a termopares que miden la temperatura del lecho cerca de la pared del reactor (es decir, dentro de un cuarto de pulgada (6,4 mm) de la pared). Cuando el reactor opera continuamente, la lectura de los termopares de piel de pared será muy próxima a la temperatura del grueso del reactor en masa o sólo ligeramente inferior en 1-2°C menos. Una lectura superior a la temperatura del lecho indica que una capa de resina y/o catalizador están reaccionando causando temperaturas elevadas o temperaturas superiores a la operación continua del reactor, lo cual puede dar como resultado formación de hoja.

Como se utiliza en esta memoria, la expresión que un reactor está "pre-cargado" o "cargado" con al menos un material como se describe con mayor detalle más adelante tal como al menos un compuesto organometálico (o uno o más materiales) denota que el material se ha cargado en el reactor o está meramente presente antes del comienzo de la reacción o proceso de polimerización (por ejemplo, en donde el lecho de siembra se crea *in-situ* antes de la reacción o proceso). Como se utiliza en esta memoria por conveniencia, ambas expresiones pueden utilizarse intercambiamente en varias realizaciones, al igual que puede utilizarse "provisto" para cubrir todas las realizaciones de carga y precarga.

Un ejemplo de precarga puede encontrarse en la Publicación de la Solicitud de Patente U.S. Núm. 2007/0073012. Debido a su función, un lecho de siembra en un reactor está siempre "precargado" en el reactor en el sentido de que se carga antes de y en la preparación para una reacción que puede tener lugar subsiguientemente o no (en contraste con cargarse durante o después del comienzo de la reacción). La precarga se realiza típicamente cargando un lecho de siembra (que se compone por regla general esencialmente de material granular, pero generalmente de partículas de polímero) en un reactor antes del comienzo de una reacción de polimerización.

En algunas realizaciones, el lecho de siembra puede cargarse en el reactor y someterse a purga a una temperatura dada utilizando una sustancia inerte para eliminar el oxígeno y algo de humedad residual antes del tratamiento ulterior.

Alternativamente, la carga puede realizarse por tratamiento de un lecho de siembra existente en un reactor (v.g., uno procedente de una operación de polimerización previa) con uno o más materiales antes del comienzo de una reacción de polimerización nueva. El lecho de siembra puede proceder en una reacción de polimerización que utilizaba el mismo sistema catalítico, o un sistema diferente del sistema catalítico a emplear en la nueva reacción de polimerización, así como los mismos o diferentes tipos de monómero.

En algunas realizaciones, una cantidad específica de uno o más materiales se carga en un reactor basada en el peso de un lecho de siembra en (o a cargar en) el reactor. En general, las realizaciones pueden incluir cualquiera de los pasos de: carga del uno o más materiales en un reactor seguida por carga de un lecho de siembra en el reactor; carga de un lecho de siembra en un reactor seguida por carga del uno o más materiales en el reactor; carga simultánea del uno o más materiales y un lecho de siembra en un reactor; y combinación (v.g., mezcla) de un lecho de siembra con el uno o más materiales seguido por carga de la combinación en un reactor.

En cualquiera de las realizaciones descritas en esta memoria, el uno o más materiales (como se describe con mayor detalle más adelante) pueden cargarse en un reactor en cualquiera de cierto número de formas diferentes, que incluyen las siguientes: pretratamiento de un lecho de siembra en el reactor con el uno o más materiales; introducción del uno o más materiales con (y durante) la carga del lecho de siembra en el reactor; introducción del uno o más materiales durante la etapa de formación de la condición del reactor; introducción del uno o más materiales directamente en el lecho de siembra por medio de un tubo insertado en el lecho de siembra (v.g., a través de un tubo de soporte); y/o introducción del uno o más materiales en el reactor por un portador, por ejemplo, tal como un líquido o un gas presurizado.

En varias clases de realizaciones, el método incluye el pretratamiento del lecho de siembra antes de la iniciación de la polimerización con al menos un compuesto organometálico y, opcionalmente, con un hidrocarburo inerte tal como isopentano.

### Sistema Catalítico

#### *Catalizadores Convencionales*

Los catalizadores convencionales son catalizadores Ziegler-Natta tradicionales y catalizadores de cromo de tipo Phillips conocidos en la técnica. Ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional se dan a conocer en las Patentes U.S. Núms. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Compuestos catalizadores de metales de transición de tipo convencional que pueden utilizarse incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos III a VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. La referencia en esta sección a la Tabla Periódica de los Elementos se expresa con respecto a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada como propiedad literaria por la International Union of Pure and Applied Chemistry, Inc., 2004. Asimismo, cualquier referencia a un Grupo o Grupos se expresará con respecto al Grupo o Grupos tal como se reflejan en esta Tabla Periódica de los Elementos utilizando el sistema IUPAC para numeración de los grupos.

Estos catalizadores de metal de transición de tipo convencional pueden representarse por la fórmula:  $MR_x$ , donde M es un metal de los Grupos IIIB a VIII, preferiblemente al Grupo IVB, y más preferiblemente titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo; y x es la valencia del metal M. Ejemplos no limitantes de R pueden incluir alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Catalizadores de metal de transición de tipo convencional en los que M es titanio pueden incluir, pero sin carácter limitante,  $TiCl_4$ ,  $TiBr_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ ,  $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ ,  $Ti(OC_4H_9)_3Cl$ ,  $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$ ,  $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ ,  $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3$  y  $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$ . Otros catalizadores adecuados se describen en las Patentes U.S. Núms. 4.302.565 y 4.302.566, y en la Solicitud de Patente Británica 2.105.355.

Compuestos catalizadores de cromo de tipo convencional, a los que se hace referencia a menudo como catalizadores de tipo Phillips, adecuados para uso pueden incluir  $CrO_3$ , cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo ( $CrO_2Cl_2$ ), 2-etil-hexanoato de cromo, acetilacetato de cromo ( $Cr(AcAc)_3$ ). Ejemplos no limitantes se dan a conocer en las Patentes U.S. Núms. 3.242.099 y 3.231.550.

Otros compuestos catalíticos de metal de transición de tipo convencional y sistemas catalíticos adicionales adecuados para uso incluyen los dados a conocer en las Patentes U.S. Núms. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566 y 5.763.723 y las Publicaciones EP EP-A2 0 416 815 y EP-A1 0 420 436.

Compuestos cocatalizadores de tipo convencional para los compuestos catalíticos de metal de transición de tipo convencional descritos anteriormente se pueden representar por la fórmula  $M^3M^4_vX^2_cR^3_{b-c}$ , en donde  $M^3$  es un metal de los Grupos IA, IIA, IIB y IIIA de la Tabla Periódica de los Elementos;  $M^4$  es un metal del Grupo IA 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 hidrocarbonado monovalente o hidrógeno; b es un número de 1 a 4; y en donde b-c es al menos 1. Otros compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional para los catalizadores de metal de transición de tipo convencional anteriores tienen la fórmula  $M^3R^3_k$ , donde  $M^3$  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 ó 3 dependiendo de la

valencia de  $M^3$ , valencia que depende a su vez normalmente del Grupo particular al que pertenece  $M^3$ ; y cada  $R^3$  puede ser cualquier radical hidrocarbonado monovalente.

5 Ejemplos de compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional del Grupo IA, IIA y IIIA útiles con los compuestos catalíticos de tipo convencional arriba descritos incluyen, pero sin carácter limitante, metil-litio, butil-litio, dihexilmercurio, butilmagnesio, dietilcadmio, bencilpotasio, dietilcinc, tri-n-butilaluminio, diisobutil-etilboro, dietilcadmio, di-n-butilcinc y tri-n-amilboro, y, en particular, los aluminio-alquilos, tales como tri-hexil-aluminio, trietilaluminio, trimetilaluminio, y tri-isobutilaluminio. Compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional son conocidos por los expertos en la técnica y una exposición más completa de estos compuestos puede encontrarse en las Patentes U.S. Núms. 3.221.002 y 5.093.415.

#### Catalizadores de Metaloceno

15 Los compuestos catalíticos de metaloceno o de tipo metaloceno contienen generalmente uno o más ligandos que incluyen estructuras de ciclopentadienilo (Cp) o de tipo ciclopentadienilo u otra estructura de funcionamiento similar tal como pentadieno, ciclooctatetraenodiilo, e imidas. Los expertos en la técnica entenderán que las referencias hechas en esta memoria a compuestos y/o sistemas catalizadores de metaloceno pueden referirse también a compuestos y/o sistemas catalizadores de tipo metaloceno. Como se utiliza en esta memoria, un sistema catalítico es una combinación de un compuesto catalítico y un cocatalizador o activador. Compuestos típicos de metaloceno se describen generalmente como aquéllos que contienen uno o más ligandos capaces de unión por enlaces  $\eta$ -5 a un átomo de metal de transición, usualmente, ligandos o restos derivados de ciclopentadienilo, en combinación con un metal de transición seleccionado del Grupo 3 a 8, preferiblemente 4, 5 ó 6 o de las series de los lantánidos y actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos. Ejemplos ilustrativos de estos compuestos catalíticos y sistemas catalíticos de metaloceno se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 4.530.914, 4.871.705, 4.937.299, 5.017.714, 5.055.438, 5.096.867, 5.120.867, 5.124.418, 5.198.401, 5.210.352, 5.229.478, 5.264.405, 5.278.264, 5.278.119, 5.304.614, 5.324.800, 5.347.025, 5.350.723, 5.384.299, 5.391.790, 5.391.789, 5.399.636, 5.408.017, 5.491.207, 5.455.366, 5.534.473, 5.539.124, 5.554.775, 5.621.126, 5.684.098, 5.693.730, 5.698.634, 5.710.297, 5.712.354, 5.714.427, 5.714.555, 5.728.641, 5.728.839, 5.753.577, 5.767.209, 5.770.753 y 5.770.664. Asimismo, las descripciones de publicaciones Europeas tales como EP-A-0 591 756, EP-A-0 520 732, EP-A-0 420 436, EP-B1 0 485 822, EP-B1 0 485 823, EP-A2-0 743 324 y EP-B1 0 518 092 y las publicaciones PCT WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221, WO 93/08199, WO 94/01471, WO 96/20233, WO 97/15582, WO 97/19959, WO 97/46567, WO 98/01455, WO 98/06759, y WO 98/011144 describen compuestos catalíticos y sistemas catalizadores de metaloceno típicos. Adicionalmente, los compuestos catalíticos de metaloceno pueden contener uno o más grupos lábiles unidos al átomo metálico de transición. Para los propósitos de esta invención, el término "grupo lábil" puede hacer referencia a uno o más restos químicos, tal como un ligando, unido al átomo metálico central de un componente catalítico que puede ser sustraído del componente catalítico por un activador o cocatalizador, produciendo así una especie catalítica activa para la polimerización u oligomerización de olefinas.

40 Los ligandos Cp se representan generalmente por uno o más sistemas de enlace que comprenden n enlaces que pueden ser sistemas abiertos o sistemas de anillos o sistema(s) condensado(s) o una combinación de los mismos. Este o estos anillos o sistemas de anillos están compuestos típicamente por átomos seleccionados de átomos de los Grupos 13 a 16, seleccionándose preferiblemente los átomos del grupo constituido por carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, boro y aluminio o una combinación de los mismos. Alternativamente, el o los anillos o el o los sistemas de anillos pueden estar compuestos de átomos de carbono tales como, pero sin carácter limitante, dichos ligandos de ciclopentadienilo o estructuras de ligandos de tipo ciclopentadienilo (estructuras isolobales a ciclopentadienilo). El átomo metálico puede seleccionarse de los Grupos 3 a 16 y de las series de los lantánidos y actínidos de la Tabla Periódica de los Elementos, y seleccionarse de los Grupos 4 a 12 en otra realización, y seleccionarse de los Grupos 4, 5 y 6 en una realización todavía más particular, y seleccionarse de átomos del Grupo 4 en otra realización adicional.

50 Compuestos catalizados de metaloceno útiles incluyen los representados por la fórmula:



55 en donde cada uno de  $L^A$  y  $L^B$  están unidos al átomo metálico (M), y cada Q está unido al centro metálico, siendo n 0 o un número entero de 1 a 4, alternativamente 1 ó 2, y en otra realización 2.

60 En la fórmula (I), M es un metal de la Tabla Periódica de los Elementos y puede ser un átomo del Grupo 3 a 12 o un átomo metálico del Grupo de las series de los lantánidos o actínidos en una realización; seleccionado del grupo constituido por Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, y Ni en otra realización; y seleccionarse del grupo constituido por metales de transición de los Grupos 4 ó 5 ó 6 en otra realización adicional. En otras realizaciones ilustrativas, M es un metal de transición del Grupo 4 tal como Ti, Zr o Hf; seleccionado del grupo de Zr y Hf en otra realización; y Zr en otra realización más particular. El estado de oxidación de M puede variar de 0 a +7 en una realización; y en otra realización, es +1, +2, +3, +4 ó +5; y en otra realización ilustrativa adicional es +2, +3 ó +4. Los grupos unidos a M son tales que los compuestos descritos más adelante en las fórmulas y estructuras son eléctricamente neutros, a no ser que se indique otra cosa. El o los ligandos Cp forman al menos un enlace químico

con el átomo metálico M para formar un compuesto catalizador de metaloceno. Los ligandos Cp son distintos de los grupos lábiles unidos al compuesto catalítico por el hecho de que no son muy sensibles a reacciones de sustitución/sustracción.

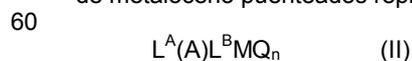
- 5 Los Grupos L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> de fórmula (I) son ligandos Cp, tales como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. Los ligandos Cp comprenden típicamente átomos seleccionados del grupo constituido por átomos de los Grupos 13 a 16, y más particularmente, los átomos que constituyen los ligandos Cp se seleccionan del grupo constituido por carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio y combinaciones de los mismos, en donde el carbono constituye al menos 50% de los miembros del anillo. Asimismo, L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> pueden ser cualquier otra
- 10 estructura de ligando capaz de unirse por enlaces η-5 a M y alternativamente, L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> pueden comprender uno o más heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, silicio, boro, germanio, y fósforo, en combinación con átomos de carbono para formar una estructura cíclica, por ejemplo, un ligando auxiliar heterociclopentadienilo. Adicionalmente, cada uno de L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> pueden ser también otros tipos de ligandos que incluyen pero sin carácter limitante, amidas, fosfuros, alcóxidos, arilóxidos, imidas, carbolidas, borolidas, porfirinas, ftalocianinas, corrinas y otros poliazomacrociclos.
- 15 Cada L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> pueden ser un tipo igual o diferente de ligando que está unido a M. Aún más particularmente, el o los ligandos Cp se selecciona(n) del grupo constituido por ligandos ciclopentadienilo sustituidos e insustituidos y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Ligandos ilustrativos adicionales pueden incluir ciclopentafenantrenilo, benzindenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftenilo, 7-H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, versiones hidrogenadas de los mismos (v.g., 4,5,6,7-tetrahidroindenilo, o "H4Ind"), versiones sustituidas de los mismos (como se describe con mayor detalle más adelante), versiones heterocíclicas de los mismos, con inclusión de versiones hidrogenadas de los mismos.
- 25 Cada L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> puede estar insustituido o sustituido con una combinación de grupos sustituyentes R. Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R incluyen uno o más del grupo seleccionado de hidrógeno, o radicales alquilo lineales, ramificados o radicales alquilo cíclicos, radicales alquenoilo, alquinilo o arilo o combinaciones de los mismos, halógenos, con inclusión de todos sus isómeros, por ejemplo butilo terciario, isopropilo. En realizaciones ilustrativas, los grupos sustituyentes R pueden comprender 1 a 30 átomos de carbono u otros sustituyentes que tengan hasta 50
- 30 átomos distintos de hidrógeno que pueden estar sustituidos cada uno con halógenos o heteroátomos. Grupos sustituyentes R alquilo o arilo pueden incluir, pero sin carácter limitante, grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo o fenilo, con inclusión de todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo. Radicales hidrocarbilo halogenados pueden incluir fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo y radicales organometaloideos sustituidos con hidrocarbilo, con inclusión de trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y análogos; y radicales organometaloideos sustituidos con halocarbilo, con inclusión de tris(trifluorometil)-sililo, metil-bis(difluorometil)sililo; bromometildimetilgermilo; y radicales boro disustituidos con inclusión de dimetilboro por ejemplo; y radicales disustituidos que contienen nitrógeno o Grupo 15, con inclusión de dimetilamino, dimetilfosfino, difenilamino, metilfenilfosfino; y radicales que contienen calcógeno o Grupo 16, con inclusión de metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Grupos sustituyentes R distintos de hidrógeno
- 40 pueden incluir los átomos carbono, silicio, boro, aluminio, nitrógeno, fósforo, oxígeno, estaño, germanio, con inclusión de olefinas tales como pero sin carácter limitante sustituyentes olefínicamente insaturados que incluyen ligandos terminados en vinilo, por ejemplo but-3-enilo, prop-2-enilo, hex-3-enilo, 2-vinilo, o 1-hexeno. Asimismo, al menos dos grupos R, preferiblemente dos grupos R adyacentes pueden estar unidos para formar una estructura de anillo que tiene de 3 a 30 átomos seleccionados de carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, boro o una combinación de los mismos. Asimismo, un grupo R tal como 1-butanilo puede formar un enlace con el metal M.

Los grupos lábiles Q de fórmula (I) son ligandos lábiles monoaniónicos unidos a M. Dependiendo del estado de oxidación de M, el valor para n es 0, 1 ó 2 de tal modo que la fórmula (I) anterior representa un compuesto catalizador de metaloceno neutro, o un compuesto cargado positivamente. En una clase de realizaciones, Q puede

50 comprender bases débiles tales como, pero sin carácter limitante, alquilos, alcóxidos, aminas, alquilaminas, fosfinas, alquilfosfinas, éteres, carboxilatos, dienos, radicales hidrocarbilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, arilos C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, alquilarilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, arilalquilos C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub>, hidruros o átomos de halógeno (v.g., Cl, Br o I) y análogos, y combinaciones de los mismos. Otros ejemplos de radicales Q incluyen aquellos sustituyentes para R que se han descrito arriba y que incluyen radicales ciclohexilo, heptilo, tolilo, trifluorometilo, tetrametileno y pentametileno, metilideno, metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, bis(N-metilnilida), dimetilamida, y dimetilfosfuro.

55

Otros compuestos catalíticos de metaloceno útiles incluyen los de fórmula (I) donde L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> están puenteados uno a otro por un grupo formador de puente, A. Estos compuestos puenteados se conocen como compuestos catalíticos de metaloceno puenteados representados por la fórmula (II):



en donde cada L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> están unidos al centro metálico M, y cada Q está unido al centro metálico, siendo n 0 o un número entero de 1 a 4, alternativamente 1 ó 2, y en otra realización 2; los grupos L<sup>A</sup>, L<sup>B</sup>, M y Q son como se define en la fórmula (I); y el grupo formador de puente divalente A está unido a la vez a L<sup>A</sup> y L<sup>B</sup> por al menos un enlace o resto divalente, en cada caso.

65

Ejemplos no limitantes del grupo formador de puente A de fórmula (II) incluyen grupos divalentes formadores de puente que contienen al menos un átomo del Grupo 13 a 16. En una posible realización, puede hacerse referencia al grupo formador de puente A como un resto divalente tal como, pero sin carácter limitante, carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, germanio y estaño o una combinación de los mismos. En otra realización, el grupo formador de puente A contiene átomos de carbono, silicio o germanio y en otra realización ilustrativa adicional, A contiene al menos un átomo de silicio o al menos un átomo de carbono. Otros ejemplos no limitantes de grupos formadores de puente A pueden representarse por  $R'_2C=$ ,  $R'_2Si=$ ,  $-(R')_2Si(R')_2Si-$ ,  $-(R')_2Si(R')_2C-$ ,  $R'_2Ge=$ ,  $-(R')_2Si(R')_2Ge-$ ,  $-(R')_2Ge(R')_2C-$ ,  $R'N=$ ,  $R'P=$ ,  $-(R')_2C(R')N-$ ,  $-(R')_2C(R')P-$ ,  $-(R')_2Si(R')N-$ ,  $-(R')_2Si(R')P-$ ,  $-(R')_2Ge(R')N-$ ,  $-(R')_2Ge(R')P-$ , donde R' es independientemente un grupo radical que es hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloideo sustituido con hidrocarbilo, organometaloideo sustituido con halocarbilo, boro disustituido, átomo disustituido del Grupo 15, átomo sustituido del Grupo 16, o halógeno; o dos o más grupos R' pueden estar unidos para formar un anillo o sistema de anillos; e independientemente, cada Q puede ser un hidruro, hidrocarbilo lineal, cíclico o ramificado sustituido o no sustituido, que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, halógeno, alcóxidos, arilóxidos, amidas, fosfuros, o cualquier otro ligando aniónico univalente o combinación de los mismos.

Se contempla también que los catalizadores de metaloceno pueden incluir sus isómeros estructurales u ópticos o enantioméricos (isómeros meso y racémicos) y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los compuestos de metaloceno pueden ser quirales y/o un compuesto catalizador de metaloceno puenteado. Adicionalmente, como se utiliza en esta memoria, un componente catalítico de metaloceno simple, puenteado, asimétricamente sustituido que tiene un isómero racémico y/o meso no constituye en sí mismo al menos dos componentes catalíticos de metaloceno puenteados diferentes.

#### 25 *Catalizadores que Contienen Átomo del Grupo 15 y Metal*

En algunas realizaciones, "catalizadores que contienen átomo del Grupo 15 y metal" o el término abreviado catalizador "que contiene Grupo 15", puede utilizarse solo o para uso con un metaloceno u otro catalizador de polimerización de olefinas. Generalmente, los componentes catalizadores que contienen Grupo 15 pueden incluir complejos de átomos metálicos del Grupo 3 a 12, en donde el átomo metálico tiene un número de coordinación de 2 a 8, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos átomos del Grupo 15, y hasta 4 átomos del Grupo 15. En una realización, el componente catalizador que contiene Grupo 15 es un complejo de un metal del Grupo 4 y de 1 a 4 ligandos de tal modo que el metal del Grupo 4 tiene al menos un número de coordinación de 2, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos nitrógenos. Compuestos representativos que contienen Grupo 15 se dan a conocer, por ejemplo, en WO 99/01460, EP A1 0 893 454, la Patente U.S. Núm. 5.318.935, la Patente U.S. Núm. 5.889.128, la Patente U.S. Núm. 6.333.389 B2 y la Patente U.S. Núm. 6.271.325 B1.

En algunas realizaciones, los componentes catalíticos que contienen Grupo 15 pueden incluir complejos imino-fenol del Grupo 4, complejos bis(amida) del Grupo 4, y complejos piridil-amida del Grupo 4 que son activos para la polimerización de olefinas en cualquier grado. En una posible realización, el componente catalítico que contiene Grupo 15 puede incluir un compuesto de bisamida tal como  $[(2,3,4,5,6-Me_5C_6)NCH_2CH_2]_2NHZrBz_2$ .

#### *Catalizadores Mixtos*

45 En algunas realizaciones, uno o más de los compuestos catalíticos arriba descritos pueden estar combinados con uno o más de los compuestos catalíticos descritos en esta memoria con uno o más activadores o métodos de activación descritos más adelante que incluyen aditivos opcionales, agentes de barrido, adyuvantes de continuidad, soportes, etc.

50 En una realización, pueden utilizarse uno o más compuestos catalíticos de metaloceno o sistemas catalíticos en combinación con uno o más compuestos catalíticos o sistemas catalíticos de tipo convencional. Ejemplos no limitantes de catalizadores y sistemas catalíticos mixtos se describen en las Patentes U.S. Núms. 4.159.965, 4.325.837, 4.701.432, 5.124.418, 5.077.255, 5.183.867, 5.391.660, 5.395.810, 5.691.264, 5.723.399 y 5.767.031 y en la Publicación PCT WO 96/23010.

55 Adicionalmente, se contempla que dos o más catalizadores de metal de transición de tipo convencional pueden combinarse con uno o más cocatalizadores de tipo convencional. Ejemplos no limitantes de catalizadores de metal de transición mixtos de tipo convencional se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 4.154.701, 4.210.559, 4.263.422, 4.672.096, 4.918.039, 5.198.400, 5.237.025, 5.408.015 y 5.420.090.

#### 60 Activadores y Métodos de Activación

Un activador (conocido también como cocatalizador) se define como cualquier combinación de reactivos que aumenta la velocidad a que un compuesto de metal de transición oligomeriza o polimeriza monómeros insaturados, tales como olefinas. Los compuestos de metal de transición pueden activarse para catálisis de oligomerización y/o

polimerización de cualquier manera suficiente para permitir la coordinación u oligomerización y/o polimerización catiónica.

Se contemplan también combinaciones de activadores; por ejemplo, pueden utilizarse alumoxanos y activadores ionizantes en combinación; véase, por ejemplo EP-B1 0 573 120, WO 94/07928 y WO 95/14044 y las Patentes U.S. Núms. 5.153.157 y 5.453.410. WO 98/09996 describe la activación de compuestos catalíticos de metaloceno con percloratos, peryodatos y yodatos con inclusión de sus hidratos. WO 98/30602 y WO 98/30603 describen el uso de (2,2'-bisfenil-ditrimetilsilicato) de litio.4THF como activador para un compuesto catalítico de metaloceno. WO 99/18135 describe el uso de activadores de organoboroaluminio. EP-B1-0 781 299 describe la utilización de una sal de sililio en combinación con un anión compatible no coordinante. WO 2007/024773 sugiere el uso de soportes activadores que pueden comprender un óxido sólido tratado químicamente, mineral de arcilla, mineral de silicato, o cualquier combinación de los mismos. Asimismo, se contemplan también métodos de activación tales como la utilización de radiación (véase EP-B1-0615981), oxidación electroquímica como métodos de activación para los propósitos de convertir el compuesto o precursor catalítico de metaloceno neutro en un catión metaloceno capaz de polimerizar olefinas. Otros activadores o métodos para activación de un compuesto catalítico de metaloceno se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 5.849.852, 5.859.653 y 5.869.723 y en PCT WO 98/32775.

En una realización, pueden utilizarse activadores de alumoxanos como activador en la composición catalítica. Los alumoxanos son generalmente compuestos oligómeros que contienen subunidades-Al(R)-O-, donde R es un grupo alquilo. Ejemplos de alumoxanos incluyen metilalumoxano (MAO), metilalumoxano modificado (MMAO), etilalumoxano e isobutilalumoxano. Los alquilalumoxanos y alquilalumoxanos modificados son adecuados como activadores de catalizadores, particularmente cuando el ligando sustraible es un haluro. También pueden utilizarse mezclas de alumoxanos y alumoxanos modificados diferentes. Para descripciones adicionales, véanse las Patentes U.S. Núms. 4.665.208, 4.952.540, 5.041.584, 5.091.352, 5.206.199, 5.204.419, 4.874.734, 4.924.018, 4.908.463, 4.968.827, 5.329.032, 5.248.801, 5.235.081, 5.157.137, 5.103.031 y EP 0 561 476 A1, EP 0 279 586 B1, EP 0 516 476 A, EP 0 594 218 A1 y WO 94/10180.

Cuando el activador es un alumoxano (modificado o no modificado), algunas realizaciones seleccionan la cantidad máxima de activador en un exceso molar de 5000 veces Al/M sobre el precursor del catalizador (por sitio catalítico del metal). La ratio mínima activador-a-precursor del catalizador es una ratio molar 1:1.

Compuestos de aluminioalquilo u organoaluminio que pueden utilizarse como activadores (o agentes de barrido) incluyen trimetilaluminio, trietilaluminio, trisobutilaluminio, tri-n-hexilaluminio, y tri-n-octilaluminio.

En algunas realizaciones pueden utilizarse un activador ionizante o estequiométrico, neutro o iónico, tal como tri-(n-butil)-amonio-tetrakis-(pentafluorofenil)-boro, un precursor metaloideo de trisperfluorofenil-boro o un precursor metaloideo de trisperfluoronaftil-boro, aniones polihalogenados heteroborano (véase WO 98/43983), ácido bórico (véase la Patente U.S. Núm. 5.942.459) o una combinación de los mismos. Se pueden utilizar activadores neutros o iónicos solos o en combinación con activadores de alumoxano o alumoxano modificado.

Ejemplos de activadores estequiométricos neutros pueden incluir boro, telurio, aluminio, galio e indio trisustituidos o mezclas de los mismos. Los tres grupos sustituyentes pueden seleccionarse cada uno independientemente del grupo de alquilo, alqueno, halógeno, alquilo sustituidos, arilos, haluros de arilo, alcoxi y haluros. En otras realizaciones, los tres grupos son grupos arilo halogenados, preferiblemente fluorados. En algunas realizaciones, el activador estequiométrico neutro se selecciona de trisperfluorofenil-boro o trisperfluoronaftil-boro.

Compuestos activadores estequiométricos iónicos ilustrativos se describen en las publicaciones europeas EP-A-0 570 982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0 500 944, EP-A-0 277 003 y EP-A-0 277 004, y en las Patentes U.S. Núms. 5.153.157, 5.198.401, 5.066.741, 5.206.197, 5.241.025, 5.384.299 y 5.502.124.

#### Soportes y Métodos de Soporte

Las composiciones o sistemas catalíticos pueden incluir un material soporte (o portador). Por ejemplo, el uno o más catalizadores y/o uno o más activadores pueden estar depositados sobre, en contacto con, vaporizados con, unidos a, o incorporados en, adsorbidos o absorbidos en, o sobre, uno o más soportes o portadores.

El material soportado puede ser un material soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros materiales soporte pueden incluir materiales soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliestireno-divinilbenceno, poliolefinas o compuestos polímeros, zeolitas, arcillas, o cualquier otro material soporte orgánico o inorgánico, o mezclas de los mismos.

Materiales soporte ilustrativos tales como óxidos inorgánicos incluyen óxidos de metales del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que puede estar deshidratada o no, sílice de combustión, alúmina (véase, WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen óxido de magnesio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, cloruro de magnesio (Patente U.S. Núm. 5.965.477), montmorillonita (Patente Europea EP-B1 0 511 665), filossilicato, zeolitas, talco, arcillas (Patente U.S. Núm. 6.034.187), y análogos. Asimismo,

pueden utilizarse combinaciones de estos materiales soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-dióxido de titanio. Materiales soporte adicionales pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en EP 0 767 184 B1. Otros materiales soporte incluyen nanocomposiciones como las dadas a conocer en WO 99/47598, aerogeles como los dados a conocer en WO 99/48605, esferulitos como los dados a conocer en la Patente U.S. Núm. 5.972.510 y cuentas de polímero como las descritas en WO 99/50311.

El material soporte, tal como un óxido inorgánico, puede tener una superficie específica comprendida en el intervalo que va desde 10 a 700 m<sup>2</sup>/g, un volumen de poros comprendido en el intervalo de 0,1 a 4,0 cc/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de 0,1 a 500 µm. Más preferiblemente, la superficie específica de un material soporte está comprendida en el intervalo de 50 a 500 m<sup>2</sup>/g, volumen de poros de 0,5 a 3,5 cc/g y tamaño medio de partícula de 1 a 60 µm. Muy preferiblemente, la superficie específica del material soporte está comprendida en el intervalo de 100 a 400 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros de 0,8 a 3,0 cc/g y el tamaño medio de partícula es de 1 a 50 µm. El tamaño medio de poro del soporte tiene típicamente un tamaño de poro comprendido en el intervalo de 1 a 100 nm (10 a 1000 Å) alternativamente 5 a 50 nm (50 a 500 Å), y en alguna realización 7,5 a 35 nm (75 a 350 Å).

Los compuestos catalíticos de metaloceno y sistemas catalíticos arriba descritos así como compuestos y sistemas catalíticos de metal de transición de tipo convencional pueden combinarse con uno o más materiales soporte o portadores utilizando uno de los métodos de soporte bien conocidos en la técnica o como se describen más adelante. En una posible realización, el método utilizado catalizador tal como un metaloceno o un catalizador de metal de transición de tipo convencional, en una forma soportada.

En una realización, los compuestos catalíticos de metaloceno pueden estar soportados en el mismo soporte o soportes separados junto con un activador, o el activador puede utilizarse en una forma no soportada, o puede depositarse sobre un soporte diferente del compuesto catalítico de metaloceno soportado, o cualquier combinación de los mismos. Esto puede realizarse por cualquier método conocido comúnmente en la técnica.

En una realización, puede utilizarse un sistema catalítico soportado que puede utilizar cualesquiera agentes antiestáticos o modificadores de la superficie que se utilizan típicamente en la preparación de los sistemas catalíticos soportados. Como se utiliza en esta memoria, los "modificadores de la superficie" pueden incluir compuestos tales como, pero sin carácter limitante, aminas etoxiladas (v.g., IRGASTAT AS-990 de Ciba), mercaptanos (v.g. octilmercaptano), agentes tensioactivos, sulfonatos, cationes del Grupo 1 ó 2, y otros aditivos orgánicos e inorgánicos que se añaden a la composición catalítica (metaloceno, activador y material soporte) o directamente al reactor para mejorar la eficiencia del reactor, por ejemplo, por reducción del ensuciamiento y de la formación de hoja de polímero en las superficies interiores del reactor, o por reducción de la formación de trozos grandes (mayores que 1 ó 2 cm de diámetro/longitud) de polímero. El modificador de la superficie excluye los compuestos activadores, y de hecho, los modificadores de la superficie pueden inhibir la actividad del catalizador.

Un método para producción del sistema catalítico soportado se describe como sigue: se suspende un catalizador de metaloceno en un líquido para formar una solución de metaloceno, y se forma una solución separada que contiene un activador y un líquido. El líquido puede ser cualquier disolvente compatible u otro líquido capaz de formar una solución o análogo con el catalizador de metaloceno y/o el activador. En una realización, el líquido es un hidrocarburo cíclico alifático o aromático. Las soluciones de catalizador de metaloceno y activador se mezclan una con otra y se añaden a un soporte poroso, o el soporte poroso se añade a las soluciones, de tal modo que el volumen total de la solución del catalizador de metaloceno y la solución del activador o la solución de catalizador de metaloceno y activador es menos de 4 veces el volumen de poros del soporte poroso, más preferiblemente menos de 3 veces, aún más preferiblemente menos de 2 veces; siendo los intervalos de 1,1 veces a 3,5 veces y estando comprendidos muy preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 3 veces.

En una clase de realizaciones, olefina(s) o alfa-olefina(s), tales como etileno, propileno o combinaciones de las mismas, con inclusión de otros comonómeros, se prepolimerizan en presencia del sistema catalítico antes de la polimerización principal. La prepolimerización puede llevarse a cabo por lotes o continuamente en fase gaseosa, en solución, o en fase de lodo, incluso a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero olefínico o combinación y/o en presencia de cualquier agente de control del peso molecular. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las Patentes U.S. Núms. 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 y 5.705.578, EP-B-0279 863 y WO 97/44371. Un sistema catalítico prepolimerizado para los propósitos de esta invención es un sistema catalítico soportado.

#### Compuesto Organometálico

El al menos un compuesto organometálico puede representarse por la fórmula:



en donde M es un átomo del Grupo 1, 2, 12 y 13 de la Tabla Periódica y mixturas de los mismos y en donde a es el estado de valencia de M. M puede ser, por ejemplo, Mg, Zn, Li, Al, Na, K y mixturas de los mismos; preferiblemente Mg, Zn, Al, y mixturas de los mismos. R puede ser el mismo o independientemente diferente y puede seleccionarse

de radicales seleccionados del grupo constituido por halógenos, alquilos, arilos, alquilarilos, arilalquilos, alcoxilos y alqueniilos, ciclopentadienilo con 0 a 5 sustituyentes, en donde los sustituyentes pueden formar compuestos cíclicos (tales como anillos indenilo) y mezclas de los mismos; y en donde al menos un R es un alquilo, alquilarilo, arilalquilo o ciclopentadienilo. El número de R es suficiente para equilibrar el estado de valencia de M.

5 En particular, por ejemplo, R puede seleccionarse de alqueniilos C<sub>1-20</sub> (preferiblemente, etenilo, propilenilo, butenilo, y pentenilo); grupo alquilo C<sub>1-20</sub> (preferiblemente, grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, n-octilo, y 2-etilhexilo); alcoxilos C<sub>1-C20</sub> (preferiblemente etoxi, propoxi, butoxi); grupos arilo C<sub>6-20</sub>, grupos alquilarilo (preferiblemente grupos fenilo, p-tolilo, bencilo, 4-t-butilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 3,5-metilfenilo, 2,4-dimetilfenilo, 2,3-dimetilfenilo); ciclopentadienilos C<sub>5-25</sub> (preferiblemente, mono y bis-ciclopentadienilo) y mezclas de dos o más de los anteriores.

15 El al menos un compuesto organometálico puede incluir compuestos de dialquilmagnesio, tales como dialquilmagnesio, alcóxido de alquilmagnesio, haluro de alquilmagnesio, y dialquilocinc, dialquialuminio y mezclas de los mismos. En particular, ejemplos incluyen dietil-cinc, dibutilmagnesio, trimetilaluminio, trietilaluminio, butiletilmagnesio, dibutilmagnesio, butóxido de butilmagnesio, butóxido de butiletilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, y mezclas de los mismos.

20 El al menos un compuesto organometálico puede comprender triisobutilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, dimetilcloroaluminio, dimetilisobutilaluminio, dimetiletilaluminio, dietilcloroaluminio, triisopropilaluminio, tri-s-butilaluminio, triciclopentilaluminio, tripentilaluminio, diisopentilaluminio, trihexilaluminio, etildimetilaluminio, metildietilaluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, metil-litio, butil-litio, di-n-propilcinc, di-n-butilcinc, trimetilboro, trietilboro, triisobutilboro, tripropilboro, tributilboro, o mezclas de los mismos.

25 El al menos un compuesto organometálico puede comprender (en la alternativa, está constituido esencialmente por) dietilcinc, trimetilaluminio, trietilaluminio, o (y) mezclas de los mismos.

30 En algunas realizaciones, el compuesto organometálico preferido es dietil-cinc (DEZ). La cantidad de DEZ puede variar dependiendo del nivel residual de humedad en el lecho de siembra.

35 El nivel del al menos un compuesto organometálico, tal como, por ejemplo DEZ, puede variar desde 1 a 500 ppm en peso basado en el peso total del peso del lecho de siembra, o de 10 a 300 ppm en peso, o de 25 a 250 ppm en peso, o de 50 a 250 ppm en peso, o de 75 a 250 ppm en peso, o de 90 a 225 ppm en peso, o de 100 a 200 ppm en peso, basado en el peso total del peso del lecho de siembra.

40 El lecho de siembra puede tratarse adicionalmente con un hidrocarburo, por ejemplo, al menos un alcano tal como isopentano. El nivel del hidrocarburo, por ejemplo, isopentano, puede estar comprendido entre 1 y 25 por ciento molar en la fase gaseosa, alternativamente, de 1 a 10 por ciento molar en la fase gaseosa, alternativamente, de 2 a 8 por ciento molar en la fase gaseosa, y, alternativamente, de 2,5 a 5,0 por ciento molar en la fase gaseosa, durante el tratamiento y/o en la preparación del lecho de siembra. En otras realizaciones, el hidrocarburo, tal como isopentano, puede estar presente en aproximadamente 3 por ciento en moles, durante el tratamiento y/o en la preparación del lecho de siembra.

45 El lecho de siembra puede tratarse adicionalmente con al menos un aditivo de continuidad. El nivel del al menos un aditivo de continuidad puede oscilar desde 1 a 100 ppm en peso basado en el peso total del lecho de siembra, o 5 a 60 ppm en peso, o 10 a 50 ppm en peso, o 20 a 40 ppm en peso, o 25 a 40 ppm en peso, basado en el peso total del lecho de siembra. En otras realizaciones, el al menos un aditivo de continuidad puede estar presente en aproximadamente 30 ppm en peso basado en el peso total del lecho de siembra. En algunas realizaciones, el aditivo de continuidad comprende una sal metálica carboxilato, una composición de mezcla de aminas, o una mezcla de los mismos. Preferiblemente, la sal metálica carboxilato es un estearato metálico y puede seleccionarse de estearato de aluminio y diestearato de aluminio. Otros aditivos de continuidad útiles se describen más adelante.

55 El lecho de siembra puede tener una concentración de agua de 7 ppm en peso o mayor, o 10 ppm en volumen o mayor, o 15 ppm en volumen o mayor en la fase gaseosa del reactor de polimerización. En algunas realizaciones, el lecho de siembra puede tener una concentración de agua en el intervalo de 7 a 50 ppm en volumen, o en el intervalo de 10 a 40 ppm en volumen o en el intervalo de 15 a 30 ppm en volumen.

60 La ratio molar del compuesto organometálico a agua en el lecho de siembra puede ser de 100:1, o de 50:5. En algunas realizaciones, la ratio molar del compuesto organometálico a agua es de 1:3, o de 1:2, o de 1:1. En realizaciones preferidas, el compuesto organometálico es dietil-cinc y la ratio molar del dietil-cinc a agua en el lecho de siembra es de 100:1, o de 50:1, o de 1:3, o de 1:2, o de 1:1.

65 Los catalizadores de poliolefinas pueden ser beneficiosos y demostrar productividad incrementada utilizando realizaciones del lecho de siembra descritas en esta memoria. El beneficio es particularmente ventajoso en la puesta en marcha y en las etapas iniciales del establecimiento de una reacción de polimerización en un lecho fluidizado en

fase gaseosa. Es también particularmente importante con los catalizadores de metaloceno que la reacción se inicie dentro de minutos de ser inyectada en el sistema de reacción, dado que generalmente no existe adición externa alguna de un agente de barrido tal como un aluminioalquilo. Esto da como resultado que el catalizador actúe también como agente de barrido en algunas realizaciones. Estas partículas de catalizador desactivadas circulan y conducen a un arrastre incrementado y se recogen en puntos muertos en el bucle externo de gas de ciclo. Las mismas pueden reactivarse posteriormente y conducir a ensuciamiento de la placa distribuidora. Se ha encontrado que este ensuciamiento es peculiar para varias clases de catalizadores de metaloceno y no constituye generalmente un problema con los sistemas Ziegler-Natta o basados en cromo. Esto puede contribuir también al ensuciamiento de la vasija del reactor en el espacio libre por encima del lecho fluido con inclusión de las secciones expandidas de cono y domo de la vasija de polimerización, conduciendo a formación de hoja en el domo y la sección expandida. Se ha encontrado que la electricidad estática medida en el bucle externo de gas de ciclo aumenta sustancialmente y está fuertemente correlacionada con este ensuciamiento. A esta electricidad estática se hace referencia generalmente como electricidad estática de oclusión. Adicionalmente, pueden ocurrir otros desajustes de la operatividad en un proceso de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa, los cuales incluyen actividad electrostática incrementada en el lecho fluidizado y otros puntos de la vasija de polimerización, electricidad estática de arrastre incrementado, descenso o excursión de la temperatura de piel de la pared del reactor con relación a la temperatura del lecho fluidizado, indicativos respectivamente de la acumulación de resina en la pared del reactor, dando como resultado un efecto de aislamiento o en la formación de aglomerados de resina fundidos, formación de hoja en el reactor, y una disminución sustancial transitoria en la densidad aparente fluidizada del lecho de partículas de polímero que puede durar desde unas pocas horas hasta tanto como un día o más. El cambio en la densidad aparente fluidizada puede precisar ajuste para el peso o cantidad de polímero particulado en el lecho a fin de mantener la altura del lecho fluidizado (nivel del lecho) en el intervalo operativo normal durante esta etapa. Si no se ajusta, el nivel del lecho puede exceder del intervalo operativo normal en varios pies (1 pie = 30,5 cm), lo cual puede conducir a oclusión y arrastre de la resina particulada de polímero con el gas circulante en un sistema de polimerización en lecho fluidizado. Como se ha indicado arriba, este arrastre incrementado puede contribuir al ensuciamiento de la red de tuberías que retira el gas del extremo superior de la vasija y lo devuelve a la porción inferior de la vasija después de pasar a través de una soplante y un cambiador de calor tubular para enfriar el gas. Estas piezas del equipo, así como la tapa del fondo del reactor y la placa distribuidora del lecho fluidizado pueden experimentar posiblemente ensuciamiento debido al arrastre incrementado.

Sin ligarse a ninguna teoría, se cree que estas inestabilidades se atribuyen al menos en parte a impurezas residuales en el lecho de siembra y el reactor, v.g. humedad residual y/u oxígeno adsorbido. Se ha observado que el catalizador inicial alimentado al reactor tiende a interaccionar con estas impurezas y da como resultado la iniciación retardada de la iniciación de la reacción de polimerización y la generación de electricidad estática en el lecho. El retardo en la iniciación de la polimerización después del comienzo de la alimentación del catalizador al reactor de polimerización puede durar desde unos cuantos minutos hasta una hora o más. Cuando se inicia de hecho la reacción, la misma puede parecer ser perezosa y lenta hasta alcanzar las velocidades normales. Esto puede continuar durante varias horas y posiblemente un día o dos, dependiendo de la concentración y el tipo de impureza presente en el sistema de polimerización y el lecho de siembra.

En varias clases de realizaciones preferidas, el método proporciona el tratamiento del lecho de siembra con al menos un compuesto organometálico tal como, por ejemplo, dietil-cinc, antes de la iniciación de la catálisis, por ejemplo, catálisis con metaloceno. En varias realizaciones, esto aporta al menos una de las ventajas siguientes: iniciación rápida de la reacción, eliminación de la disminución de la densidad aparente del lecho fluidizado durante la puesta en marcha, arrastre de impurezas residuales, especialmente un nivel bajo de humedad que puede envenenar la especie activa del catalizador, reducción de la oclusión y la electricidad estática en el lecho del reactor, mitigación de la disminución y excursión de la temperatura de piel de la pared del reactor, y prevención de la formación de hoja y el ensuciamiento del reactor.

En algunas realizaciones, el método proporcionado en esta memoria hace posible una reacción de polimerización que se inicia dentro de 25 minutos o menos, o dentro de 15 minutos o menos, o dentro de 5 minutos o menos, desde el contacto del lecho de siembra, el sistema catalítico y la una o más olefinas.

En algunas realizaciones, el método proporcionado en esta memoria hace posible una reacción de polimerización en la cual sustancialmente no se produce actividad estática alguna en el reactor. Por "actividad estática sustancialmente nula" se entiende que la actividad electrostática del lecho es menor que  $\pm 50$  voltios. En algunas realizaciones, el método proporcionado en esta memoria proporciona una reacción de polimerización en la cual no se produce actividad estática alguna en el reactor. Por "actividad estática nula" se entiende que la actividad electrostática del lecho es menor que  $\pm 25$  voltios.

#### Hidrocarburo

En varias clases de realizaciones, el lecho de siembra y/o el sistema del reactor pueden comprender al menos un hidrocarburo. Métodos y materiales ilustrativos para utilización de hidrocarburos a este respecto pueden encontrarse, por ejemplo, en la Patente U.S. Núm. 6.114.475.

El al menos un hidrocarburo es generalmente un compuesto orgánico que comprende predominantemente los elementos carbono e hidrógeno. El al menos un hidrocarburo puede ser saturado o insaturado y opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, el al menos un hidrocarburo puede seleccionarse de hidrocarburos alifáticos tales como alcanos, alquenos, acetilenos, y terpenos acíclicos. En otras realizaciones, el al menos un hidrocarburo puede seleccionarse de hidrocarburos cíclicos tales como hidrocarburos alicíclicos, tales como cicloalcanos, cicloalquenos, y cicloacetilenos; así como hidrocarburos aromáticos que incluyen estructuras de uno o más anillos. En otras realizaciones adicionales, el al menos un hidrocarburo puede seleccionarse de haluros de alquilo, hidrocarburos sililados, éteres, poliéteres, tioéteres, ésteres, tioésteres, lactonas, amidas, aminas, poliaminas, nitrilos, aceites de silicona, y otros disolventes apróticos. En cualquiera de las realizaciones anteriores, en caso aplicable, el al menos un hidrocarburo puede ser ramificado o lineal, o comprender secuencias de bloques características de ambos. En cualquiera de las realizaciones anteriores, el al menos un hidrocarburo puede comprender dos o más de los hidrocarburos mencionados anteriormente.

En algunas realizaciones, el al menos un hidrocarburo puede seleccionarse de alcanos, alquenos, aromáticos, C<sub>4</sub> a C<sub>22</sub> lineales, cíclicos, o ramificados, y mezclas de los mismos. Ejemplos incluyen propano, isobutano, pentano, isopentano, metilciclopentano, isohexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2-metilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 3-etilpentano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, 2-metilheptano, 3-etilhexano, 2,5-dimetilhexano, 2,2,4-trimetilpentano, octano, heptano, butano, etano, metano, nonano, decano, dodecano, undecano, hexano, metilciclohexano, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, metilciclopentano, 1,1-dimetilciclopentano, cis-1,2-dimetilciclopentano, trans-1,2-dimetilciclopentano, trans-1,3-dimetilciclopentano, etilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno, orto-xileno, para-xileno, meta-xileno, y mezclas de los mismos. En realizaciones preferidas, el hidrocarburo es isopentano.

Pueden utilizarse también versiones halogenadas de los anteriores. Por ejemplo, se pueden utilizar hidrocarburos clorados, tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloruro de etilo, cloruro de propilo, cloruro de butilo, cloroformo, y mezclas de los mismos. Adicionalmente, pueden utilizarse también hidrofluorocarbonos.

En algunas realizaciones, el al menos un hidrocarburo puede seleccionarse de alcanos nitrados, con inclusión de alcanos nitrados C<sub>2</sub> a C<sub>22</sub> lineales, cíclicos, o ramificados. Los alcanos nitrados incluyen, pero sin carácter limitante, nitrometano, nitroetano, nitropropano, nitrobutano, nitropentano, nitrohexano, nitroheptano, nitrooctano, nitrodecano, nitrononano, nitrododecano, nitroundecano, nitrociclotmetano, nitrocicloetano, nitrociclopropano, nitrociclobutano, nitrociclopentano, nitrociclohexano, nitrocicloheptano, nitrociclooctano, nitrociclododecano, nitrociclononano, nitrociclododecano, nitrocicloudecano, nitrobenceno, y las versiones di- y tri-nitradas de los anteriores, y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el al menos un hidrocarburo puede seleccionarse de alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>, cetonas, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres, y mezclas de los mismos.

#### 40 Aditivo de Continuidad y Otros Aditivos

Puede introducirse al menos un aditivo de continuidad ("CA") en el lecho de siembra. En ciertas realizaciones, el CA se carga en un reactor y puede tener cualquier composición con tal que el mismo mejore la continuidad u operatividad del proceso.

Ejemplos de CAs adecuados para mejorar la continuidad de una diversidad de reacciones de polimerización se describen en las Patentes U.S. Núms. 6.482.903, 6.660.815, 6.306.984, y 6.300.436. Típicamente, un CA no es catalítico pero se combina con un catalizador (y opcionalmente también con un mejorador del flujo) antes o después de introducirse en el reactor.

El CA puede comprender al menos uno de estearato de aluminio, otros estearatos metálicos, ATMER AS 990 (una estearilamina etoxilada, disponible de Ciba Specialty Chemicals Co., Basilea, Suiza), y sales metálicas carboxilato.

Sales metálicas carboxilato que pueden ser adecuadas como aditivos de continuidad (CAs) incluyen cualquier sal de ácido mono- o di- o tri-carboxílico con una porción de un metal de la Tabla Periódica de los Elementos. Ejemplos incluyen sales de ácidos carboxílicos saturados, insaturados, alifáticos, aromáticos o cíclicos saturados, en las cuales el ligando carboxilato tiene preferiblemente de 2 a 24 átomos de carbono, tal como acetato, propionato, butirato, valerato, pivalato, caproato, isobutilacetato, t-butil-acetato, caprilato, heptanato, pelargonato, undecanoato, oleato, octoato, palmitato, miristato, margarato, estearato, araquidato y tercosanoato.

Ejemplos de la porción metálica incluyen un metal de la Tabla Periódica de los Elementos seleccionado del grupo de Al, Mg, Ca, Sr, Sn, Ti, V, Ba, Zn, Cd, Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Li y Na.

Otra sal metálica carboxilato que puede ser adecuada para uso como un CA es un carboxilato de aluminio. Por ejemplo, la misma puede ser uno de los mono-, di- y tri-estearatos de aluminio, octoatos, oleatos y ciclohexilbutiratos de aluminio. Por ejemplo, la sal metálica carboxilato puede ser (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COO)<sub>3</sub>Al, un tri-estearato de aluminio

(punto de fusión preferido 115°C),  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{-Al-OH}$ , un di-estearato de aluminio (punto de fusión preferido 145°C), o  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO-Al-(OH)}_2$ , un mono-estearato de aluminio (punto de fusión preferido 155°C).

5 Para algunas aplicaciones, una sal metálica carboxilato empleada como un CA tiene un punto de fusión de 30°C a 250°C (preferiblemente de 100°C a 200°C). Para algunas aplicaciones, la sal metálica carboxilato empleada como un CA es un estearato de aluminio que tiene un punto de fusión en el intervalo de 135°C a 65°C. Para aplicaciones típicas, la sal metálica carboxilato empleada como CA tiene un punto de fusión mayor que la temperatura de polimerización en el reactor.

10 Otros ejemplos de sales metálicas carboxilato que pueden ser adecuadas para uso como aditivos de continuidad incluyen estearatos de titanio, estearatos de estaño, estearatos de calcio, estearatos de cinc, estearatos de boro y estearatos de estroncio.

15 El al menos un CA, tal como una sal metálica carboxilato, puede combinarse (para uso como aditivo de continuidad a cargar en el reactor) con un agente antiestático tal como una amina grasa, por ejemplo, el aditivo de cinc Atmer AS 990/2, una mezcla de estearilamina etoxilada y estearato de cinc, o Atmer AS 990/3, una mezcla de estearilamina etoxilada, estearato de cinc y octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamato. Ambas mezclas AS 990/2 y 290/3 están disponibles de Crompton Corporation of Memphis, Tennessee.

20 El al menos un CA, tal como una sal metálica carboxilato, puede combinarse (para uso como aditivo de continuidad a cargar en un reactor) con al menos un mejorador del flujo, que puede combinarse con un CA (v.g., una sal metálica carboxilato) en forma seca y cargarse luego en un reactor para mejorar la continuidad de un proceso subsiguiente de polimerización de olefinas en presencia de una composición catalítica que incluye un sistema catalítico (v.g., un sistema catalítico de tipo metaloceno soportado), es un material coloidal particulado (v.g., sílice coloidal SNOWTEX, disponible de Nissan Chemical Industries, Tokio, Japón, o una sílice coloidal Aerosil, disponible de Degussa, u otra sílice coloidal). Otros ejemplos de un mejorador del flujo para uso son una sílice coloidal (v.g., Cabosil, disponible de Cabot), una sílice de combustión, un siloide, y alúmina.

30 Otro ejemplo de una sustancia que puede emplearse como CA es un agente antiestático de cualquiera de los tipos descritos en la Patente U.S. 6.245.868, expedida el 12 de junio de 2001. Como se describe en la Patente U.S. 6.245.868, un agente antiestático es cualquier compuesto orgánico que contenga al menos un heteroátomo rico en electrones de los Grupos IV, V y/o VI y un resto hidrocarbilo. Ejemplos no limitantes de heteroátomos típicos incluyen silicio, oxígeno, nitrógeno, fósforo, y azufre. El agente antiestático debería contener también al menos un átomo de hidrógeno activo unido al heteroátomo. En algunas realizaciones, es preferible que el resto hidrocarbilo tenga un peso molecular suficiente para conferirle solubilidad en disolventes hidrocarbonados típicos, tales como por ejemplo un hidrocarburo cíclico alifático o aromático, por ejemplo tolueno.

35 En algunas realizaciones, el CA comprende una sal metálica carboxilato, una composición de mezcla de aminas, o una mixtura de las mismas. Preferiblemente, la sal metálica carboxilato es un estearato metálico y puede seleccionarse de estearato de aluminio y diestearato de aluminio.

40 Cuando se ha cargado un CA en un reactor, pueden utilizarse uno o más sensores (v.g., sondas acústicas de arrastre o sondas de oclusión estáticas) para monitorizar la presencia del CA en el bucle del gas de ciclo del reactor. En respuesta a la señal de salida de dicho sensor, el operador puede determinar si debe cargarse más CA en el reactor.

45 En algunas realizaciones, se carga un CA en un reactor para hacer que el CA esté presente en el reactor en una concentración (con relación al peso de un lecho de siembra presente también en el reactor) en uno de los intervalos siguientes: 2 ppm en peso a 3% en peso, o preferentemente 5 ppm a 1000 ppm, o más preferentemente 5 ppm a 200 ppm, o más preferentemente 10 ppm a 100 ppm, o muy preferentemente 15 ppm a 50 ppm en peso.

50 En una clase de realizaciones, durante una reacción de polimerización, los niveles de voltaje estático pueden aumentar aproximándose a niveles que inducen formación de hoja. El voltaje estático en el reactor se monitoriza cerca de la pared del reactor por uno o más indicadores de voltaje estático tales como una sonda estática insertada en el lecho del reactor. La sonda estática puede comprender un voltímetro o picoamperímetro electrostático para medir el voltaje o la intensidad de corriente respectivamente en un electrodo esférico de 12,7 mm (1/2 pulgada) localizado en el lecho fluido, 25,4 mm (1 pulgada) radialmente desde la pared del reactor y usualmente 1,5 a 1,8 m (5 a 6 pies) por encima de la placa distribuidora del gas en sistemas de polimerización grandes de escala industrial. La localización puede seleccionarse dado que se ha observado que la formación de hoja se inicia en una banda comprendida entre  $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$  del diámetro del reactor en altura por encima de la base (es decir, la placa distribuidora) del lecho fluido. Para lechos fluidizados profundos, esto corresponde a la región de intensidad de mezcladura mínima cerca de la pared, es decir, una zona nula, en la que el movimiento de las partículas cerca de la pared cambia desde generalmente ascendente hasta generalmente descendente (es decir, la localización de la formación de hoja inducida por la electricidad estática). Se cree generalmente que la electricidad estática en esta localización es un buen indicador del estado del reactor. El voltaje estático puede medirse también en otros puntos y puede emplear otros dispositivos conocidos en la técnica tales como sondas de corriente.

Durante un episodio de formación de hoja, en varias realizaciones, la electricidad estática aumenta como se indica por la sonda estática seguida por uno o más termopares de piel que indican una temperatura local superior a la temperatura del lecho. Esto significa que existe un crecimiento de hoja en el termopar. El intervalo de voltaje de los indicadores está comprendido en la zona de aproximadamente 15.000 voltios. Con la reacción de polimerización en progreso, los cambios en los niveles de voltaje estático desde la neutralidad a polaridad positiva o negativa pueden conducir a formación de aglomerados, lo cual puede provocar un desajuste o incluso una parada del proceso. En el caso del picoamperímetro, el intervalo es de 10 a 100 nanoamperios.

Pueden instalarse termopares de piel con su punta justamente dentro de las paredes del reactor a 6,35 mm (1/4 de pulgada) de inserción) en alturas seleccionadas por encima de la placa distribuidora y dentro del lecho fluidizado. En operaciones convencionales, los termopares de piel pueden indicar temperaturas iguales a ligeramente inferiores a la temperatura del lecho fluidizado. Cuando ocurre formación de hoja, estos termopares pueden indicar excursiones de temperatura de 1 a 30°C por encima de la temperatura del lecho fluidizado, proporcionando así una indicación fiable de la incidencia de formación de hoja. En algunas realizaciones, los reactores de polimerización ocurre en al menos un reactor que tiene termopares de piel de pared que indica una excursión de temperatura menor que 30°C por encima de la temperatura del lecho fluidizado, o menor que 10°C, o menor que 5°C. En algunas realizaciones, el termopar de piel de pared indica que sustancialmente no se ha producido excursión alguna de temperatura. Por "excursión de temperatura sustancialmente nula" se entiende que los termopares de piel indican que la temperatura de la pared está dentro de  $\pm 2^\circ\text{C}$  de la temperatura del lecho fluidizado. En algunas realizaciones, el termopar de piel de pared indica que ha ocurrido una excursión nula de temperatura. Por "excursión nula de temperatura" se entiende que los termopares de piel indican que la temperatura de la pared está dentro de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  de la temperatura del lecho fluidizado.

## 25 Sistemas de Reactor y Procesos de Polimerización

A continuación se describirá un sistema de reactor y proceso de polimerización ilustrativo que puede implementarse, con referencia a la Figura 1. El sistema de la Figura 1 incluye un reactor de lecho fluidizado 1. El reactor 1 tiene un extremo inferior 7, una sección superior 10, una sección cilíndrica (recta) 2 entre el extremo inferior 7 y la sección superior 10, y una placa distribuidora 3. El diámetro de cada sección transversal horizontal de la sección 10 es mayor que el diámetro de la sección recta 2. Durante la operación, la superficie de fase densa 11 es el límite entre el material de fase pobre presente dentro del reactor 1 (por encima de la superficie de la fase densa 11) y el material de fase densa 12 dentro del reactor 1 (en el volumen limitado por la sección 2, la placa 3, y la superficie 11). Durante la operación, la superficie del espacio libre 10 del reactor 1 incluye la superficie interior de la sección superior 13 y la porción de la superficie interior de la sección 2 por encima de la superficie 11.

El sistema de la Figura 1 tiene también un bucle de control de la refrigeración que incluye un refrigerante de gas circulante 6 y un compresor 5, acoplado con el reactor 1 como se muestra. Durante la operación, el gas circulante enfriado fluye desde el refrigerante 6 a la entrada 14, se propaga luego en dirección ascendente a través del lecho y sale del reactor 1 por la salida 15. El fluido refrigerante (cuya temperatura ha aumentado durante su paso a través del reactor 1) es bombeado por el compresor 5 desde la salida 15 retornando al refrigerante 6. Sensores de temperatura (no representados) próximos a la entrada y salida del refrigerante 6 proporcionan típicamente realimentación al refrigerante 1 y/o el compresor 5 para controlar la cantidad en la cual el refrigerante 6 reduce la temperatura del fluido que entra por su entrada y/o el caudal de flujo a través del compresor 5.

Convencionalmente, un lecho de siembra se carga previamente en o está presente desde una reacción de polimerización previa en el reactor 1 antes del comienzo de una reacción de polimerización en el mismo. El lecho de siembra puede estar constituido esencialmente por material granular. Al comienzo de la reacción de polimerización, el material de fase densa 16 incluye el lecho de siembra.

En algunas realizaciones, al menos un compuesto organometálico y un lecho de siembra se cargan previamente en o están presentes previamente en un reactor (v.g., el reactor 1) en el cual puede realizarse una reacción de polimerización. Opcionalmente, se realiza luego en el reactor una reacción de polimerización. Opcionalmente, en otras realizaciones, puede cargarse también previamente al menos un hidrocarburo o estar presente con anterioridad en un reactor (v.g., el reactor 1) en el cual puede realizarse una reacción de polimerización. Opcionalmente, se realiza luego en el reactor una reacción de polimerización. En otras realizaciones adicionales, pueden cargarse también previamente y/o estar presentes con anterioridad CA y/o un mejorador de flujo en un reactor (v.g. el reactor 1) en el cual puede realizarse una reacción de polimerización. Opcionalmente, se realiza luego en el reactor una reacción de polimerización. En cualquiera de los anteriores, puede hacerse referencia colectivamente a los materiales a precargar como 17 e introducirse en el reactor por tubos de soporte 16 que se prolongan a través de la pared del reactor 1, con el extremo de salida de cada tubo de soporte al menos en parte, si no totalmente, prolongado en el interior del lecho de siembra. Como se utiliza en esta memoria, la expresión "tubo de soporte" denota un tubo (típicamente un tubo de paredes gruesas) que se extiende, por ejemplo, desde aproximadamente  $0,1 R_R$  a  $0,6 R_R$  en un reactor a través del cual está situado opcionalmente otro tubo, donde  $R_R$  es el radio del reactor. Los materiales 17 pueden introducirse en el reactor sea a través de un tubo de soporte u otro tubo u otros medios posicionados opcionalmente.

La utilización de un lecho de siembra de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores puede mejorar significativamente la continuidad de un proceso de realización de polimerización realizado subsiguientemente en el reactor durante la etapa o etapas iniciales de la reacción (antes que se haya estabilizado la reacción), incluyendo, por ejemplo, por reducción de la formación de hoja y el ensuciamiento. En algunas realizaciones, la carga se realiza cargando el lecho de siembra en el reactor 10 e introduciendo luego el al menos un compuesto organometálico, opcionalmente, con el al menos un hidrocarburo, y opcionalmente, con al menos un CA, (o una combinación de al menos un CA y al menos un mejorador de flujo) antes del comienzo de una reacción de polimerización.

En algunas realizaciones, un lecho de siembra de resina poliolefínica puede transportarse al reactor desde una instalación de almacenamiento tal como un depósito o un vagón tolva. El lecho de siembra se calienta luego a una temperatura dada y se purga con un gas inerte tal como nitrógeno a fin de eliminar el oxígeno y algo de humedad residual. El lecho de siembra en el reactor se lleva luego a las condiciones de reacción deseadas por introducción de monómeros y comonómeros e hidrógeno. Un sistema catalítico deseado, tal como, por ejemplo, un sistema catalítico que incluye un catalizador de metaloceno, se introduce luego en el reactor para iniciar la polimerización. El lecho de siembra puede tratarse con cierto nivel de un aditivo, por ejemplo, un aditivo de continuidad (CA) antes de y/o durante el aumento de concentración de monómeros y comonómeros opcionales.

El lecho de siembra se carga previamente o está presente en el reactor. Y una vez más, como en el método convencional arriba mencionado, el lecho de siembra se calienta a una temperatura dada y se purga con un gas inerte tal como nitrógeno a fin de eliminar el oxígeno y algo de humedad residual. Sin embargo, al contrario que en el método convencional, se inyecta un compuesto organometálico en el lecho de siembra y se hace circular durante un periodo de tiempo dado antes de introducir monómeros y comonómeros. Adicionalmente, el lecho de siembra puede tratarse por alimentación de un hidrocarburo inerte tal como isopentano y asimismo, el lecho de siembra puede tratarse adicionalmente con cierto nivel de un aditivo de continuidad. El compuesto organometálico puede alimentarse al lecho de siembra a través de un tubo de inyección insertado directamente en la vasija del reactor o en la tubería del ciclo. El compuesto organometálico puede diluirse también con un hidrocarburo inerte antes de la inyección. Después del tratamiento del lecho de siembra con el compuesto organometálico y opcionalmente con un hidrocarburo inerte y/o un aditivo de continuidad, se introducen en el reactor monómeros y comonómeros a las concentraciones deseadas. Comienza luego la alimentación del catalizador de metaloceno en el reactor y se inicia la polimerización.

#### Implementación de la Operación del Lecho de Siembra y el Proceso de Polimerización

El reactor 1 puede estar implementado como un reactor mLLDPE (polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno) o reactor mHDPE (polietileno de alta densidad catalizado por metaloceno).

A continuación se describen ejemplos de reacciones en escala comercial (v.g., reacciones de polimerización en escala comercial de lecho fluidizado en fase gaseosa) que pueden realizarse en un reactor que ha sido cargado. En diferentes realizaciones, se carga cualquiera de una diversidad de reactores diferentes y se opera luego también opcionalmente para realizar una reacción de polimerización.

En algunas realizaciones, un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa se carga antes que el mismo opere para realizar la polimerización, como sigue. El lecho fluidizado está constituido por gránulos de polímero. Corrientes de alimentación líquidas o gaseosas del monómero primario e hidrógeno junto con comonómero líquido o gaseoso se combinan y se introducen en la línea de gas de reciclo aguas arriba del lecho fluidizado. Por ejemplo, el monómero primario es etileno y el comonómero es hexeno. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonómero se controlan a fin de mantener objetivos de composición fijos. La concentración de etileno se controla para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controla para mantener una ratio molar constante de hidrógeno de etileno. El hexeno se controla para mantener una ratio molar constante de hexeno a etileno. La concentración de todos los gases se mide por un cromatógrafo de gases en línea a fin de asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclo. Se inyecta directamente un catalizador sólido o líquido en el lecho fluidizado utilizando nitrógeno purificado como portador o un hidrocarburo inerte. Se ajusta su tasa a fin de mantener una tasa de producción constante. El lecho de reacción de partículas de polímero en crecimiento se mantiene en estado fluidizado por el flujo continuo de la alimentación de complemento y el gas de reciclo a través de la zona de reacción. Para conseguir esto, en algunas implementaciones se utiliza una velocidad superficial del gas de 0,3 m/s a 0,9 m/s (1-3 pies/s) y el reactor se hace funcionar a una presión total de 2,1 MPa manométricos (300 psig). Para mantener una temperatura constante en el reactor, la temperatura del gas de reciclo se ajusta aumentándola o reduciéndola continuamente para compensar cualesquiera cambios en la tasa de generación de calor debida a la polimerización. El lecho fluidizado se mantiene a una altura constante por retirada de una porción del lecho a una tasa igual a la tasa de formación de producto particulado. El producto se retira semicontinualmente por una serie de válvulas a una cámara de volumen fijo, que se ventea simultáneamente al reactor. Esto hace posible una retirada muy eficiente del producto, mientras que se recicla al mismo tiempo al reactor una gran parte de los gases que no han reaccionado. Este producto se purga para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trata con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualesquiera cantidades traza de catalizador residual.

5 En otras realizaciones, un reactor se carga y se hace operar luego para realizar la polimerización utilizando cualquiera de una diversidad de procesos diferentes (v.g., procesos en solución, en lodo, o en fase gaseosa). Por ejemplo, el reactor puede ser un reactor de lecho fluidizado que opera para producir polímeros poliolefinicos por un proceso de polimerización en fase gaseosa. Este tipo de reactor y los medios para operar dicho reactor son bien conocidos. En la operación de tales reactores para realizar procesos de polimerización en fase gaseosa, el medio de polimerización puede estar agitado mecánicamente o fluidizado por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente.

10 En algunas realizaciones, una reacción de polimerización se efectúa en un reactor que ha sido cargado. La reacción puede ser un proceso continuo en fase gaseosa (v.g., un proceso de lecho fluido). Un reactor de lecho fluidizado para realizar un proceso de este tipo comprende típicamente una zona de reacción y una denominada zona de reducción de la velocidad. La zona de reacción comprende un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para retirar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algo de los gases recirculados puede enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmite a la zona de reacción. A este método de operación se hace referencia como "modo condensado". Una tasa adecuada de flujo de gas puede ser determinada fácilmente por experimentación simple. El aporte de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante se realiza a una tasa igual a la tasa a la que se retiran del reactor el producto polímero particulado y el monómero asociado con él, y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estacionario dentro de la zona de reacción. El gas que abandona la zona de reacción se hace pasar a la zona de reducción de la velocidad en la que se separan las partículas arrastradas. El gas se comprime en un compresor, se hace pasar a través de un cambiador de calor en el cual se retira el calor de polimerización, y se devuelve luego a la zona de reacción.

20 La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede variar desde 30°C a 40°C o 50°C hasta 90°C o 100°C o 110°C o 120°C o 150°C. En general, la temperatura del reactor se mantiene a la temperatura máxima que es factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polímero dentro del reactor. La temperatura de polimerización o temperatura de reacción tiene que ser típicamente inferior a la temperatura de fusión o "sinterización" del polímero a formar. Así pues, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión de la poliolefina producida en el reactor.

30 En otras realizaciones, un reactor que se ha cargado se hace funcionar luego para efectuar la polimerización por un proceso de polimerización en lodo. Un proceso de polimerización en lodo utiliza generalmente presiones comprendidas en el intervalo que va desde 1 a 50 atmósferas y aún mayores, y temperaturas en el intervalo de 0°C a 120°C, y más particularmente de 30°C a 100°C. En una polimerización en lodo, se forma una suspensión de polímero sólido particulado en un medio diluyente de polimerización líquido al cual se añaden el monómero y los comonómeros y a menudo hidrógeno junto con el catalizador. La suspensión que incluye el diluyente se retira intermitente o continuamente del reactor, en el que los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan al reactor, opcionalmente después de destilación. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, en una realización un alcano ramificado. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización, y relativamente inerte. Cuando se utiliza propano como medio, el proceso tiene que operar por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de reacción. En una realización, se emplea un medio de hexano, isopentano o isobutano.

40 En otras realizaciones, un reactor que se ha cargado se hace funcionar para realizar una polimerización en forma de partículas, o un proceso en lodo en el cual la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la cual el polímero pasa a la solución. En otras realizaciones, un reactor que se ha cargado es un reactor de bucle o uno de una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de procesos en lodo incluyen procesos en bucle continuo o procesos de tanque agitado.

50 Un reactor que se ha cargado puede hacerse funcionar para producir homopolímeros de olefinas, v.g., etileno, y/o copolímeros, terpolímeros, y análogos, de olefinas, particularmente etileno, y al menos otra olefina. Las olefinas, por ejemplo, pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono en una realización; y en otra realización, etileno y un comonómero que comprende de 3 a 12 átomos de carbono en otra realización; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 10 átomos de carbono en otra realización adicional. Un reactor que se ha cargado puede producir polietilenos. Tales polietilenos pueden ser homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina en la cual el contenido de etileno es al menos aproximadamente 50% en peso de los monómeros totales implicados. Olefinas ilustrativas que pueden utilizarse son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y análogos. Pueden utilizarse también en esta memoria polienos tales como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, 4-vinilciclohex-1-eno, 1,5-ciclooctadieno, 5-vinilideno-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno, y olefinas formadas in situ en el medio de polimerización. Cuando las olefinas se forman in situ en el medio de polimerización, puede ocurrir la formación de poliolefinas que contengan ramificaciones de cadena larga.

En la producción de polietileno o polipropileno, pueden estar presentes comonómeros en el reactor de polimerización. Cuando está presente, el comonómero puede encontrarse a cualquier nivel con el monómero de etileno o propileno que permita alcanzar la incorporación deseada en porcentaje en peso del comonómero en la resina acabada. En una realización de producción de polietileno, el comonómero está presente con etileno en un intervalo de ratio molar que va desde 0,0001 (comonómero:etileno) a 50, y desde 0,0001 a 5 en otra realización, y desde 0,0005 a 1,0 en otra realización adicional, y desde 0,001 a 0,5 en otra realización adicional. Expresado en términos absolutos, en la fabricación de polietileno, la cantidad de etileno presente en el reactor de polimerización puede alcanzar hasta 1000 atmósferas de presión en una realización, y hasta 500 atmósferas de presión en otra realización, y hasta 200 atmósferas de presión en otra realización adicional, y hasta 100 atmósferas en otra realización adicional, hasta 50 atmósferas en otra realización adicional, y hasta 30 atmósferas en otra realización adicional.

A menudo se utiliza hidrógeno gaseoso en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Para algunos tipos de sistemas catalizadores, se sabe que las concentraciones (presiones parciales) crecientes de hidrógeno aumentan el flujo en fusión (MF) y/o el índice de fusión (MI) de la poliolefina generada. El MF o MI puede verse influido por tanto por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una ratio molar con relación al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexano o propeno. La cantidad de hidrógeno utilizada en algunos procesos de polimerización es una cantidad necesaria para alcanzar el MF o MI deseado de la resina de poliolefina final. En una realización, la ratio molar de hidrógeno a monómero total ( $H_2$ :monómero) es mayor que 0,00001. La ratio molar es mayor que 0,0005 en otra realización, mayor que 0,001 en otra realización adicional, menor que 10 en otra realización adicional, menor que 5 en otra realización adicional, menor que 3 en otra realización adicional, y menor que 0,10 en otra realización adicional, en donde un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite superior de ratio molar con cualquier límite inferior de ratio molar descrito en esta memoria. Expresado de otro modo, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede alcanzar hasta 10 ppm en una realización, o hasta 100 ó 3000 ó 4000 ó 5000 ppm en otras realizaciones, o entre 10 ppm y 5000 ppm en otra realización adicional, o entre 500 ppm y 2000 ppm en otra realización.

En algunas realizaciones, un reactor que es susceptible de carga es un elemento de un reactor en escalones que emplea dos o más reactores en serie, en los cuales un reactor puede producir, por ejemplo, un componente de peso molecular alto y otro reactor puede producir un componente de peso molecular bajo.

Un reactor que se ha cargado puede hacerse operar para implementar un proceso en fase de lodo o en fase gaseosa en presencia de un sistema catalítico de metaloceno o de tipo metaloceno y en ausencia de, o esencialmente exento de cualesquiera agentes de barrido, tales como trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio, o dibutilcinc. Por "esencialmente exento", se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor o a cualesquiera componentes del reactor.

Un reactor que ha sido cargado puede hacerse operar para realizar una reacción que emplea uno o más catalizadores combinados con hasta 10% en peso de un compuesto metal-ácido graso tal como, por ejemplo, un estearato de aluminio, basado en el peso del sistema catalítico (o sus componentes). Otros metales que pueden ser adecuados incluyen otros metales del Grupo 2 y de los Grupos 5-13. En otras realizaciones, se alimenta al reactor una solución del compuesto metal-ácido graso. En otras realizaciones, el compuesto metal-ácido graso se mezcla con el catalizador y se alimenta al reactor por separado. Estos agentes pueden mezclarse con el catalizador o pueden alimentarse al reactor en una solución o un lodo con o sin el sistema catalítico o sus componentes.

En un reactor que ha sido cargado, uno o más catalizadores soportados pueden combinarse con activadores y pueden combinarse por volteo en tambor y/u otros medios adecuados, con hasta 2,5% en peso (referido al peso de la composición catalítica) de un agente antiestático, tal como una amina etoxilada o metoxilada, un ejemplo de las cuales es Atmer AS-990 (Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza). Otras composiciones antiestáticas incluyen la familia de compuestos Octastat, más específicamente Octastat 2000, 3000, y 5000.

Los compuestos metal-ácido graso y agentes antiestáticos se pueden añadir al reactor como lodos compactos o soluciones en forma de alimentaciones separadas. Una ventaja de este método de adición es que el mismo permite el ajuste en línea del nivel del aditivo.

Ejemplos de polímeros que pueden producirse incluyen los siguientes: homopolímeros y copolímeros de alfa-olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; poli(cloruros de vinilo), cauchos etileno-propileno (EPRs); cauchos etileno-propileno-dieno (EPDMs); poliisopreno; poliestireno; polibutadieno; polímeros de butadieno copolimerizado con estireno; polímeros de butadieno copolimerizado con isopreno; polímeros de butadieno con acrilonitrilo; polímeros de isobutileno copolimerizado con isopreno, cauchos etileno-buteno y cauchos etileno-buteno-dieno; y policloropreno; homopolímeros y copolímeros de norborneno con una o más alfa-olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>; terpolímeros de una o más alfa-olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> con un dieno.

65

Monómeros que pueden estar presentes en un reactor incluyen uno o más de: alfa-olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> tales como etileno, propileno, y opcionalmente al menos un dieno, por ejemplo, hexadieno, dicitropentadieno, octadieno con inclusión de metiloctadieno (v.g., 1-metil-1,6-octadieno y 7-metil-1,6-octadieno), norbornadieno, y etilideno-norborneno; y monómeros fácilmente condensables, por ejemplo, isopreno, estireno, butadieno, isobutileno, cloropreno, acrilonitrilo, y olefinas cíclicas tales como norbornenos.

En algunos reactores que han sido cargados pueden realizarse reacciones de polimerización en lecho fluidizado (v.g., agitado mecánicamente y/o fluidizado con gas). Una reacción de este tipo puede ser cualquier tipo de reacción de polimerización fluidizada y puede llevarse a cabo en un solo reactor o en reactores múltiples tales como dos o más reactores en serie.

En diversas realizaciones, cualquiera de muchos tipos diferentes de catalizadores de polimerización pueden utilizarse en un proceso de polimerización efectuado en un reactor que ha sido cargado. Puede utilizarse un solo catalizador, o se puede emplear una mezcla de catalizadores, en caso deseado. El catalizador puede ser soluble o insoluble, soportado o no soportado. Puede tratarse de un prepolímero, secado por pulverización con o sin una carga, un líquido, o una solución, lodo/suspensión o dispersión. Estos catalizadores se utilizan con cocatalizadores y promotores bien conocidos en la técnica. Éstos son típicamente alquilaluminios, haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio, así como aluminóxanos. Para propósitos ilustrativos únicamente, ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores basados en cromo, catalizadores basados en vanadio (v.g., oxiclورو de vanadio y acetilacetato de vanadio), catalizadores de metaloceno y otros catalizadores mono-sitio o semejantes a catalizadores mono-sitio, formas catiónicas de haluros metálicos (v.g. trihaluros de aluminio), iniciadores aniónicos (v.g., butil-litios), catalizadores de cobalto y mezclas de los mismos, catalizadores de níquel y mezclas de los mismos, catalizadores de metales de las tierras raras (es decir, aquéllos que contienen un metal que tiene un número atómico en la Tabla Periódica de 57 a 103), tales como compuestos de cerio, lantano, praseodimio, gadolinio y neodimio.

En diversas realizaciones, una reacción de polimerización realizada en un reactor que ha sido cargado puede emplear otros aditivos.

Debe entenderse que si bien la invención sea descrito en asociación con realizaciones específicas de la misma, la descripción que antecede tiene por objeto ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que se refiere la invención.

Por consiguiente, los ejemplos que siguen se exponen a fin de proporcionar a los expertos en la técnica una exposición y descripción completa del modo de fabricar y utilizar los compuestos de la invención, y no pretenden limitar el alcance de lo que los inventores consideran como su invención.

## EJEMPLOS

Debe entenderse que, si bien la invención se ha descrito en asociación con las realizaciones específicas de la misma, la descripción que antecede tiene por finalidad ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán evidentes para los expertos en la técnica a la que se refiere la invención.

Por consiguiente, los ejemplos que siguen se exponen a fin de proporcionar a los expertos en la técnica una exposición y descripción completa y no pretenden limitar el alcance de lo que los inventores consideran como su invención.

### Procesos de Polimerización.

Todos los tests en los ejemplos que siguen se llevaron a cabo en reactores en fase gaseosa UNIPOL™ PE, utilizando catalizadores de metaloceno XCAT™ HP-100 y EZ-100, disponibles todos ellos de Univation Technologies, LLC, Houston, TX.

#### *Ejemplo 1 - Comparativo*

El reactor de planta piloto se expuso al aire y la humedad retirando una boca de hombre por encima de la placa de distribución. Después del reensamblaje del reactor, el reactor vacío se calentó a aproximadamente 90°C con nitrógeno y se purgó para eliminar el exceso de humedad. El reactor se venteó luego y se cargó un lecho de siembra de aproximadamente 50-55 kg en el reactor por transferencia desde una vasija de carga al reactor de resina granular producida previamente. Después de la carga del lecho de siembra en el reactor, se introdujo nitrógeno a alta presión y se fluidizó el lecho de siembra. La temperatura del lecho se elevó a aproximadamente 90°C y el lecho de siembra se purgó en corriente de N<sub>2</sub> a esta temperatura hasta que el nivel de humedad, medido por un analizador portátil de humedad SHAW era aproximadamente 10 ppm en volumen (en la fase vapor). Se establecieron luego las condiciones de reacción siguientes antes de la alimentación del catalizador: temperatura del reactor 85°C, ratio molar de hexeno a etileno 0,020, ppm en volumen de hidrógeno aproximadamente 400, y presión parcial de etileno 1,54 MPa (220 psi). Se inició la alimentación del catalizador XCAT™ HP 100 al reactor. La reacción comenzó

perezosamente, aproximadamente 1,5 horas después de iniciar la alimentación del catalizador. Asimismo, la densidad del lecho fluidizado descendió en  $80 \text{ kg/m}^3$  ( $5 \text{ lb/cf}$ ) antes de recuperarse, aproximadamente 12 horas después del establecimiento de la reacción.

#### 5 *Ejemplo 2 - Comparativo*

Como en el ejemplo 1 anterior, el reactor se expuso al aire y la humedad y se purgó con nitrógeno antes de cargar el lecho de siembra. Un lecho de siembra de aproximadamente 65 kg constituido por XCAT™ HP 100 se cargó al reactor y se secó hasta que el nivel de humedad descendió a aproximadamente 4,8 ppm en volumen. Se establecieron luego las condiciones de reacción siguientes antes de la alimentación del catalizador: temperatura del reactor  $79^\circ\text{C}$ , ratio molar de hexeno a etileno 0,015, ppm en volumen de hidrógeno de aproximadamente 280 y presión parcial de etileno  $1,54 \text{ MPa}$  ( $220 \text{ psi}$ ). Se inició la alimentación del catalizador XCAT™ HP 100 al reactor. La reacción se inició perezosamente aproximadamente 6 horas después del comienzo de la alimentación del catalizador. Asimismo, los termopares de piel de la pared del reactor detectaban excursiones de temperatura de aproximadamente  $10^\circ\text{C}$  por encima de la temperatura del lecho, indicando sinterización de la resina y formación de hoja. Adicionalmente, la densidad del lecho fluidizado descendió en  $80 \text{ kg/m}^3$  ( $5 \text{ lb/cf}$ ) antes de recuperarse, aproximadamente 10 horas después del establecimiento de la reacción. Se observó también una actividad electrostática fuertemente negativa del lecho, mayor que  $-200$  voltios.

#### 20 *Ejemplo 3 - Tratamiento del Lecho de Siembra con Dietil-Cinc (DEZ)*

Como en los ejemplos anteriores, el reactor se expuso al aire y la humedad y se purgó con nitrógeno antes de cargar el lecho de siembra. Se cargó en el reactor un lecho de siembra catalizado por el catalizador XCAT™ HP 100 de aproximadamente 55 kg. El lecho de siembra se secó por purga con nitrógeno a  $90^\circ\text{C}$  hasta que el nivel de humedad descendió a aproximadamente 6,5 ppm en volumen. Se inició una alimentación de isopentano al reactor hasta que el porcentaje molar en la fase gaseosa alcanzaba 3,2%. Se inició una alimentación de dietil-cinc diluido en isopentano al reactor hasta que la concentración en el lecho de siembra alcanzó aproximadamente 100 ppm en peso. Después de circulación en las condiciones anteriores durante aproximadamente 1 hora, se establecieron luego las condiciones de reacción siguientes antes de la alimentación del catalizador: temperatura del reactor  $85^\circ\text{C}$ , ratio molar de hexeno a etileno 0,019, ppm en volumen de hidrógeno aproximadamente 170 y presión parcial de etileno de  $1-5 \text{ MPa}$  ( $210 \text{ psi}$ ). La reacción se inició suavemente dentro de aproximadamente 15 minutos de la iniciación de la alimentación de XCAT™ HP 100 al reactor. Los termopares de piel de la pared no exhibieron en absoluto excursiones de temperatura, lo que indicaba la ausencia de formación de hoja, y la disminución de la densidad aparente fluidizada era insignificante, con baja actividad electrostática del lecho, inferior a  $\pm 50$  voltios. El reactor funcionaba suavemente sin formación alguna de hoja.

#### *Ejemplo 4 - Tratamiento del Lecho de Siembra con DEZ y Aditivo de Continuidad*

Como en el ejemplo 3, el reactor se expuso al aire y la humedad y se purgó con nitrógeno antes de cargar el lecho de siembra. Un lecho de siembra de aproximadamente 57 kg catalizado por el catalizador XCAT™ HP 100 se cargó en el reactor. El lecho de siembra se secó con purga con nitrógeno a  $90^\circ\text{C}$  hasta que el nivel de humedad descendió a aproximadamente 6 ppm en volumen. Se inició la alimentación de isopentano al reactor hasta que el porcentaje molar alcanzó 3,5%. Se inició la alimentación de dietil-cinc diluido en isopentano al reactor hasta que la concentración en el lecho de siembra alcanzó aproximadamente 96 ppm en peso. Después de circulación en las condiciones anteriores durante aproximadamente 1 hora, se inició una alimentación de aditivo de continuidad en fase de lodo (10% en peso de lodo de estearato de aluminio en aceite mineral), hasta que la concentración en el lecho de siembra hubo alcanzado aproximadamente 30 ppm en peso. Se venteó luego el reactor y se establecieron a continuación las condiciones de reacción siguientes antes de la alimentación del catalizador: temperatura del reactor  $85^\circ\text{C}$ , ratio molar de hexeno a etileno 0,021, ppm en volumen de hidrógeno aproximadamente 218 y presión parcial de etileno  $1-4 \text{ MPa}$  ( $205 \text{ psi}$ ). La reacción se inició suavemente en el transcurso de aproximadamente 5 minutos desde la iniciación de la alimentación del catalizador XCAT™ HP 100 al reactor. Los termopares de piel de la pared exhibían excursiones de temperatura insignificantes excepto una pequeña excursión en un solo termopar. No se apreciaba en absoluto formación de hoja. Tampoco se registró disminución alguna de la densidad aparente fluidizada, y la actividad electrostática era insignificante. El reactor operaba suavemente sin formación alguna de hoja.

#### *Ejemplo 5 - Tratamiento del Lecho de Siembra con Tri-metil-aluminio (TMA) y Aditivo de Continuidad*

Como en el ejemplo 4 anterior, excepto que se utilizó TMA en lugar de DEZ. En este ejemplo, como en el ejemplo 4, el reactor se expuso al aire y la humedad y se purgó con nitrógeno antes de cargar el lecho de siembra. Después de la carga del reactor vacío con un lecho de siembra, se secó el mismo por purga con nitrógeno a  $90^\circ\text{C}$  hasta que el nivel de humedad descendió a aproximadamente 3 ppm en volumen. Se inició la alimentación de TMA diluido en isopentano, hasta que la concentración en el lecho de siembra alcanzó aproximadamente 225 ppm en peso (basada en el peso del lecho). Antes de la iniciación de la reacción, se inició una alimentación de lodo de aditivo de continuidad (10% en peso de lodo de estearato de aluminio en aceite mineral) hasta que la concentración en el lecho de siembra hubo alcanzado aproximadamente 30 ppm en peso. Después de la iniciación de la alimentación del

catalizador XCAT™ HP 100 al reactor, la reacción se inició suavemente; sin embargo, se observó una disminución de la densidad aparente fluidizada superior a 160 kg/m<sup>3</sup> (10 lb/cf). Asimismo, los termopares de piel de la pared exhibían excursiones de temperatura de aproximadamente 12°C por encima de la temperatura del lecho, indicativos muy probablemente de sinterización de la resina.

5

#### *Ejemplo 6 - Tratamiento del Lecho de Siembra con Trietil-aluminio (TEAL) y Aditivo de Continuidad*

Como en el ejemplo 5 anterior, excepto que se utilizó TEAL en lugar de DEZ o TMA. En este ejemplo, como en el ejemplo 4, el reactor se expuso al aire y la humedad y se purgó con nitrógeno antes de cargar el lecho de siembra. Después de cargar el reactor vacío con un lecho de siembra, se secó el mismo por purga con nitrógeno a 90°C hasta que el nivel de humedad descendió a aproximadamente 7 ppm en peso. Se inició una alimentación de TEAL diluido en isopentano al reactor hasta que la concentración en el lecho de siembra alcanzó aproximadamente 90 ppm en peso (basada en peso de lecho). Antes de la iniciación de la reacción, se inició una alimentación de un lodo de aditivo de continuidad (10% en peso de lodo de estearato de aluminio en aceite mineral) hasta que la concentración en el lecho de siembra hubo alcanzado aproximadamente 30 ppm en peso. Después de la iniciación de la alimentación del catalizador XCAT™ HP 100 al reactor, la reacción comenzó suavemente; sin embargo, se observó una disminución de la densidad aparente del lecho fluidizado de 48 a 64 kg/m<sup>3</sup> (3 a 4 lb/cf). Asimismo, los termopares de piel de la pared exhibían excursiones de temperatura de 5 a 6°C por encima de la temperatura del lecho, indicativas muy probablemente de sinterización de la resina.

10

15

20

Globalmente, se encontró que DEZ era mejor para tratamiento del lecho de siembra que TEAL o TMA, con respecto a la disminución de la densidad aparente y las excursiones de temperatura. Sin ligarse a la teoría, se cree que DEZ exhibe una movilidad incrementada en el reactor, que proporciona mejores cualidades de barrido que TMA y TEAL. Esto puede ser debido, al menos en parte, a la mayor presión de vapor de DEZ que TEAL y TMA (19,65 mmHg a 25°C para DEZ; 12,1 mmHg para TMA, y 0,025 mmHg para TEAL). En particular, se cree que la mayor presión parcial de DEZ permite que el mismo reaccione con las impurezas en ambos estados gaseoso y adsorbido de las mismas (v.g., las impurezas adsorbidas en la pared) a velocidades mucho mayores que otros compuestos organometálicos tales como TMA y TEAL. Esto es especialmente importante en el caso en que el reactor pueda haber sido tratado por limpieza con chorros de agua a alta presión ("hydroblasting") como se muestra en los ejemplos que siguen.

25

30

#### *Ejemplo 7 - Tratamiento del Lecho de Siembra con DEZ y Nivel de Humedad Elevado*

Como en el ejemplo 4, el reactor se expuso a aire y la humedad y se purgó con nitrógeno antes de cargar el lecho de siembra. Un lecho de siembra catalizado por catalizador basado en cromo de aproximadamente 59 kg se cargó en el reactor. El lecho de siembra se secó por purga con nitrógeno a 90°C hasta que el nivel de humedad alcanzó aproximadamente 18 ppm en volumen. Al contrario que en las partes anteriores, no se llevó a cabo tratamiento alguno con isopentano o aditivo de continuidad excepto el tratamiento del lecho de siembra con dietil-cinc. Se inició la alimentación de dietil-cinc (diluido en isopentano) al reactor hasta que la concentración en el lecho de siembra alcanzó aproximadamente 200 ppm en peso. Después de circulación en las condiciones anteriores durante aproximadamente 1 hora, se venteó luego el reactor y se establecieron las condiciones de reacción iniciales siguientes antes de la alimentación del catalizador: temperatura del reactor 85°C, ratio molar de hexeno a etileno 0,021, ppm en volumen de hidrógeno aproximadamente 240 y presión parcial de etileno 1,5 MPa (212 psi). La reacción se inició suavemente en el transcurso de aproximadamente 15 minutos desde la iniciación de la alimentación del catalizador XCAT™ HP 100 al reactor. Los termopares de piel de la pared exhibían excursiones de temperatura insignificantes, y no se registró disminución alguna de la densidad aparente del lecho fluidizado. El nivel de electricidad estática era insignificante. El reactor operaba suavemente sin formación alguna de hoja.

35

40

45

#### *Ejemplo 8 - Tratamiento del Lecho de Siembra Después de Chorreado con Agua Utilizando Pretratamiento con DEZ*

El reactor de planta piloto UNIPOL™ había sufrido una hoja de domo, y se hizo necesario un chorreado con agua a alta presión ("hydroblasting") para eliminar la hoja de domo. El agua a alta presión requiere un tiempo de secado mucho mayor debido a las cantidades masivas de agua utilizadas en el proceso de hydroblasting. Después del reensamblaje del reactor, el reactor vacío se calentó hasta 85°C con nitrógeno y se purgó para eliminar el exceso de humedad. El reactor se venteó luego y se cargó en el reactor un lecho de siembra de aproximadamente 385 kg por transferencia de resina granular producida previamente desde una vasija de carga al reactor. Después de la carga del lecho de siembra en el reactor, se introdujo nitrógeno a alta presión y se fluidizó el lecho de siembra. La temperatura del lecho se elevó a aproximadamente 85°C y el lecho de siembra se purgó en corriente de N<sub>2</sub> a esta temperatura hasta que el nivel de humedad (agua) alcanzó aproximadamente 14 ppm en volumen (en la fase vapor). El tiempo total de secado fue 14 horas. Se inició una alimentación de dietilcinc diluido en isopentano al 20% al reactor hasta que la concentración en el lecho de siembra alcanzó aproximadamente 120 ppm en peso. Después de circulación durante 1 hora, se inició una alimentación de lodo de aditivo de continuidad (20% en peso de diestearato de aluminio en aceite mineral) hasta que la concentración en el lecho de siembra hubo alcanzado aproximadamente 30 ppm en peso. Se establecieron luego las condiciones de reacción siguientes antes de la alimentación del catalizador: temperatura del reactor 85°C, ratio molar de hexeno a etileno 0,008, ppm en volumen de hidrógeno aproximadamente 1120, y presión parcial de etileno 1,4 MPa (200 psi). Se inició la alimentación del catalizador de

50

55

60

65

metaloceno XCAT™ EZ 100 al reactor. La reacción comenzó inmediatamente después de iniciación de la alimentación de catalizador y requirió 24 horas para alcanzar el estado estacionario. No se registró cambio alguno en la densidad aparente fluidizada. El tiempo total de puesta en marcha, con inclusión del periodo de secado, fue 38 horas o 1,6 días.

5 *Ejemplo 9 - Comparativo - Tratamiento del Lecho de Siembra Después de Hydroblasting sin Pretratamiento con DEZ*

10 Como en el ejemplo 8, el reactor de planta piloto había sufrido una hoja de domo y se aplicó hydroblasting con agua a alta presión. Después del reensamblaje del reactor, el reactor vacío se calentó a 85°C con nitrógeno y se purgó para eliminar el exceso de humedad. El reactor se venteó luego y se cargó en el reactor un lecho de siembra de aproximadamente 385 kg por transferencia de resina granular producida previamente desde una vasija de carga al reactor. Después de la carga del lecho de siembra en el reactor, se introdujo nitrógeno a alta presión y se fluidizó el lecho de siembra. La temperatura del lecho se elevó a aproximadamente 85°C y el lecho de siembra se purgó en corriente de N<sub>2</sub> a esta temperatura hasta que el nivel de humedad (agua) fue aproximadamente 4 ppm en volumen (en la fase vapor). El tiempo de secado total fue 47 horas. Se inició una alimentación de lodo de aditivo de continuidad (20% en peso de diestearato de aluminio en aceite mineral) hasta que la concentración en el lecho de siembra hubo alcanzado aproximadamente 30 ppm en peso. Se establecieron luego las condiciones de reacción siguientes antes de la alimentación del catalizador: temperatura del reactor 79°C, ratio molar de hexeno a etileno 0,010, ppm en volumen de hidrógeno aproximadamente 1120, y presión parcial de etileno 1,54 MPa (220 psi). Se inició la alimentación de catalizador de metaloceno XCAT™ EZ 100 al reactor. La reacción se inició perezosamente después del comienzo de la alimentación del catalizador, y requirió 48 horas hasta alcanzar el estado estacionario. Asimismo, la densidad aparente fluidizada descendió en 64 kg/m<sup>3</sup> (4 lb/cf) antes de recuperarse aproximadamente 32 horas después del establecimiento de la reacción. El tiempo total de puesta en marcha, con inclusión del periodo de secado, fue 95 horas o 4 días. Comparado con el caso de DEZ del ejemplo 8, se requirieron 57 horas más o 2,4 días más hasta alcanzar el estado estacionario, y se observó una disminución de la densidad aparente.

30 A no ser que se especifique otra cosa, las expresiones "consiste esencialmente en" y "consistente esencialmente en" no excluyen la presencia de otros pasos, elementos, o materiales, mencionados o no específicamente en esta memoria descriptiva, siempre que tales pasos, elementos, o materiales, no afecten a las características básicas y novedosas de la invención. Adicionalmente, dichas expresiones no excluyen las impurezas y variaciones asociadas normalmente con los elementos y materiales utilizados.

35 Por razones de brevedad, sólo se exponen explícitamente en esta memoria ciertos intervalos. Sin embargo, los intervalos con respecto a cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para indicar un intervalo no citado explícitamente; y de igual manera, los intervalos desde cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para indicar un intervalo no citado explícitamente; del mismo modo, los intervalos desde cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para indicar un intervalo no citado explícitamente.

40

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un reactor para la realización de una reacción de polimerización, comprendiendo el método proporcionar al menos un lecho de siembra en el reactor; en el cual el al menos un lecho de siembra comprende al menos un compuesto organometálico y partículas de polímero; y en el cual el lecho de siembra se pone ulteriormente en contacto con al menos un hidrocarburo de tal modo que el al menos un hidrocarburo está presente en el lecho de siembra en un intervalo de 2 a 8 por ciento molar en la fase gaseosa.
2. El método de la reivindicación 1, en el cual el al menos un compuesto organometálico se representa por la fórmula:
- $$M_aR$$
- en el cual M es un átomo del Grupo 1, 2, 12 ó 13, R se selecciona independientemente de alquenos  $C_{1-20}$ , grupos alquilo  $C_{1-20}$ , grupos alcoxi  $C_{1-20}$ , grupos arilo  $C_{6-20}$ , grupos alquilarilo, ciclopentadienilos  $C_{5-25}$ , y mixturas de dos o más de los anteriores; y a es un estado de valencia suficiente para equilibrar M.
3. El método de la reivindicación 2, en el cual M es Mg, Zn, Li, Al, Na o K.
4. El método de la reivindicación 1, en el cual el al menos un compuesto organometálico comprende triisobutilaluminio, tripropilaluminio, tributilaluminio, dimetilcloroaluminio, dimetilisobutilaluminio, dimetiletilaluminio, dietilcloroaluminio, triisopropilaluminio, tri-s-butilaluminio, triciclopentilaluminio, tripentilaluminio, triisopentilaluminio, trihexilaluminio, etildimetilaluminio, metildietilaluminio, trifenilaluminio, tri-p-tolilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, metil-litio, butil-litio, di-n-propilcinc, di-n-butilcinc, dietilcinc, trimetilboro, trietilboro, triisobutilboro, tripropilboro, tributilboro, o mixturas de los mismos.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el al menos un compuesto organometálico presente en el lecho de siembra varía desde 25 a 250 ppm en peso basado en el peso total del lecho de siembra.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el hidrocarburo comprende isopentano.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el lecho de siembra se pone en contacto ulteriormente con al menos un aditivo de continuidad, en donde el aditivo de continuidad comprende una sal metálica carboxilato, una composición de mezcla que contiene amina(s), o mixturas de las mismas.
8. El método de la reivindicación 7, en el cual la sal metálica carboxilato es un estearato metálico seleccionado de estearato de aluminio y diestearato de aluminio.
9. El método de la reivindicación 7 ó 8, en el cual el al menos un aditivo de continuidad presente en el lecho de siembra varía desde 20 a 40 ppm en peso basado en el peso total del lecho de siembra.
10. Un método que comprende poner en contacto el lecho de siembra de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores con un sistema catalítico y uno o más monómeros olefínicos para producir una reacción de polimerización en al menos un reactor a fin de producir un producto poliolefínico.
11. El método de la reivindicación 10, en el cual los monómeros olefínicos comprenden etileno y uno o más monómeros de alfa-olefinas  $C_3-C_{18}$ .
12. El método de la reivindicación 10 ó 11, en el cual el método comprende adicionalmente poner en contacto el lecho de siembra, el sistema catalítico, y el uno o más monómeros olefínicos con hidrógeno.
13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el cual el sistema catalítico comprende al menos un catalizador de metaloceno.
14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en el cual el lecho de siembra está formado por partículas de polímero que están hechas de un sistema catalítico diferente y/o en condiciones de polimerización diferentes que las del producto poliolefínico.
15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en el cual el lecho de siembra está formado por partículas de polímero que están hechas del mismo sistema catalítico y/o en las mismas condiciones de polimerización que las del producto poliolefínico.
16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-15, en el cual el lecho de siembra se somete a un paso de purga con un gas inerte antes de la iniciación de la reacción de polimerización.

17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-16, en el cual la reacción de polimerización se inicia en 25 minutos o menos después del contacto del lecho de siembra, el sistema catalítico, y el uno o más monómeros olefínicos.
- 5 18. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 10-17, en el cual la reacción de polimerización tiene lugar en presencia del lecho de siembra que tiene una concentración de agua de 7 ppm en volumen o mayor en la fase gaseosa del reactor de polimerización.

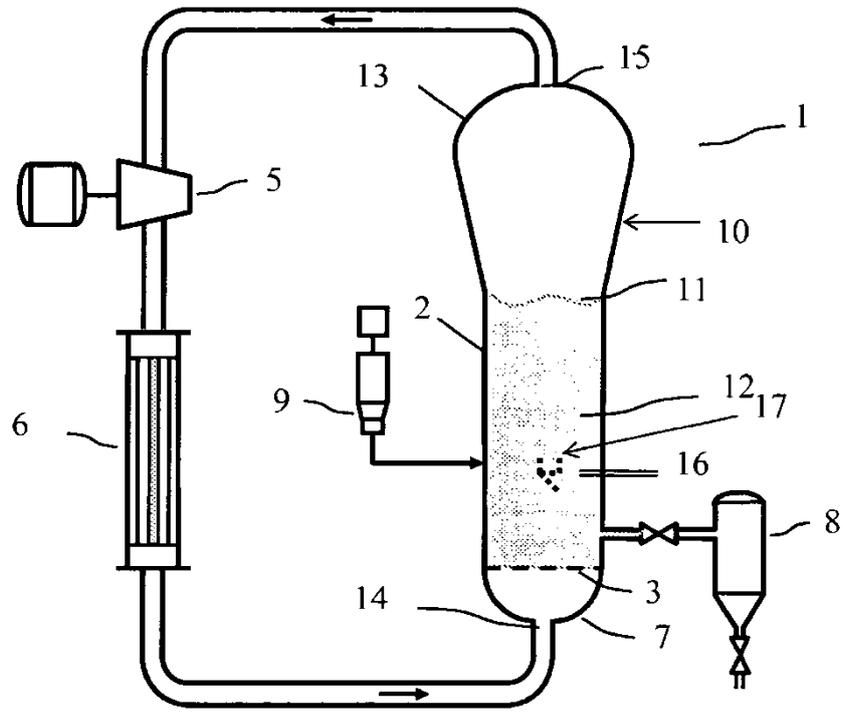


Figura 1