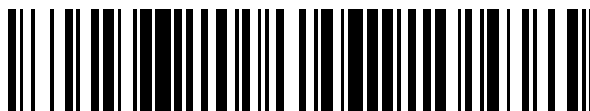


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 198**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2014 E 14701706 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2877501**

54 Título: **Procedimiento de polimerización de olefinas con descarga continua**

30 Prioridad:

22.01.2013 EP 13152258

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

11.03.2016

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**FOUARGE, LOUIS;
HORRE, ANNELIES;
NAUWELAERTS, GEERT;
TANGHE, RUDI;
JANSSENS, JOHAN;
BEUCKELAERS, STEVEN;
RICHET, MARC y
WILDERIANE, PASCAL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 563 198 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización de olefinas con descarga continua

Campo de la invención

5 La presente invención versa sobre mejoras en la extracción de una suspensión polimérica espesa de un reactor para la polimerización de una suspensión olefínica espesa.

Antecedentes de la invención

10 Las polimerizaciones de olefinas, tales como la polimerización de etileno, son efectuadas frecuentemente usando monómero, diluyente y un catalizador opcional y, opcionalmente, comonomeros en un reactor de bucle. La polimerización suele realizarse en condición de suspensión espesa, consistiendo habitualmente el producto en partículas sólidas y estando en suspensión de un diluyente. Se hace circular continuamente al contenido de la suspensión espesa del reactor con una bomba para mantener una suspensión eficiente de las partículas sólidas de polímero en el diluyente líquido, sacándose el producto, a menudo, por medio de tramos de sedimentación que suelen operar según un principio por lotes para recuperar el producto. La sedimentación en los tramos es usada para aumentar la concentración en sólidos de la suspensión espesa finalmente recuperada como suspensión espesa producto. 15 Ulteriormente, el producto es o bien transferido a otro reactor o descargado en un tanque de expansión, a través de conducciones de expansión, en los que la mayor parte del diluyente y los monómeros que no han reaccionado son evaporados y reciclados. Las partículas de polímero son secados, se pueden añadir aditivos y, por fin, el polímero es extrudido y granulado.

20 Sin embargo, en estos procedimientos de polimerización, los tramos de sedimentación sí presentan algunos problemas. Representan la imposición de una técnica de "lotes" o "discontinua" a un procedimiento continuo básico. Cada vez que un tramo de sedimentación alcanza la fase en la que "descarga" o "dispara" la suspensión polimérica espesa acumulada, causa interferencias en la presión dentro del reactor de bucle, la cual, por ello, no se mantiene constante. Las fluctuaciones de presión en el reactor de bucle pueden ser superiores a 100 kPa. Con una concentración de monómeros muy alta, tales fluctuaciones de presión pueden generar varios problemas, tales como la creación de burbujas de aire que pueden causar problemas en la operación de la bomba de circulación. También pueden provocar perturbaciones en el esquema de control de la presión del reactor. 25

30 Se conocen diversas técnicas alternativas de extracción del producto. El documento EP 0891990 describe un procedimiento de polimerización de olefinas en el que la suspensión espesa producto es recuperada por medio de una extracción continua de producto, más en particular por medio de un apéndice alargado hueco proporcionado en el reactor, estando dicho apéndice hueco en comunicación directa de fluido con una conducción de expansión calefactada, y estando adaptado así para la extracción continua de la suspensión espesa producto.

35 Sin embargo, los aparatos y los procedimientos descritos en lo que antecede tienen la desventaja de que la suspensión descargada del reactor sigue conteniendo una gran cantidad de diluyente y de otros reactivos, tales como el monómero, que entonces es necesario separar subsiguientemente de las partículas de polímero y tratar con el fin de reutilizarlo en el reactor. Otra desventaja de los aparatos y los procedimientos descritos en lo que antecede es su falta de flexibilidad durante la fase o el arranque de la reacción o en respuesta a grandes alteraciones en el comportamiento normal del reactor, como la interrupción repentina de uno de los flujos de alimentación. Además, la fiabilidad de la descarga de la suspensión polimérica espesa del reactor de bucle no es lo suficientemente alta.

40 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de polimerización que se produce en un reactor de bucle en el que la suspensión polimérica espesa es extraída eficientemente y de forma continua del reactor de bucle. Más en particular, es un objeto de la invención optimizar el tiempo de permanencia en los tramos de sedimentación. Otro objeto de la presente invención es mejorar la eficiencia de la separación del polímero de olefina, de los reactivos y el diluyente. Además, es objeto de la presente invención mejorar la operabilidad y la fiabilidad del procedimiento de polimerización.

Sumario de la invención

45 Estos presentes objetos se logran mediante los procedimientos según la presente invención.

La presente invención versa sobre un procedimiento para la preparación de una poliolefina en al menos un reactor de bucle para suspensiones espesas dotado de uno o más tramos de sedimentación, que comprende las etapas de:

- 50 – introducir en dicho reactor de bucle uno o más reactivos olefínicos, diluyentes, catalizador de polimerización e ingredientes opcionales, y, mientras se hace circular a dichos reactivos olefínicos, diluyentes y catalizador de polimerización en dicho reactor de bucle,
- polimerizar dichos uno o más reactivos olefínicos para producir una suspensión polimérica espesa que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de poliolefina de olefina;

- retirar continuamente de dicho reactor una suspensión poliolefínica espesa que comprende partículas de poliolefina y diluyente por medio de dichos uno o más tramos de sedimentación y transferir dichas partículas sólidas de polímero de olefina retiradas de dicho reactor de bucle a una sección de recuperación;

en el que

- 5 cada tramo de sedimentación tiene una entrada conectada al reactor y una salida conectada a la sección de recuperación, y en la que
al menos un tramo de sedimentación está continuamente abierto, permitiendo una retirada continua de dicha suspensión poliolefínica espesa de dicho reactor de bucle, y en la que
10 cada salida de dichos uno o más tramos de sedimentación está conectada a la sección de recuperación por medio de al menos un conducto dotado de un dispositivo de control de la presión, y controlándose la presión en dicho reactor de bucle operando dicho dispositivo de control de la presión.

- 15 Los presentes inventores descubrieron con sorpresa que el procedimiento según la presente invención mejoraba la operabilidad/fiabilidad evitando el estancamiento del polímero y optimizando el tiempo de permanencia en los tramos de sedimentación. Además, el procedimiento según la presente invención mejora adicionalmente la eficiencia de la separación de polímero/reactivos/diluyente minimizando la cantidad de reactivos/diluyente transferida a las secciones de recuperación y reduce la complejidad de los procedimientos conocidos.

El procedimiento según la presente invención no requiere que haya puntos de extracción situados en una o varias ubicaciones específicas en el reactor ni que tengan forma compleja, y no es preciso que se extiendan en un recorrido de circulación.

- 20 Las anteriores y otras características, rasgos y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y de los dibujos, que ilustran, a título de ejemplo, los principios de la invención.

Breve descripción de los dibujos

- 25 La Figura 1 representa una vista esquemática en perspectiva de un reactor de polimerización de bucle único.
La Figura 2 representa una vista esquemática de un reactor de polimerización de bucle único con una válvula resaltada de control de la presión en el reactor proporcionada en la salida del tramo de sedimentación.
La Figura 3 representa una vista esquemática en perspectiva de un reactor de polimerización de doble bucle.

Descripción detallada de la invención

- 30 Ha de entenderse que esta invención no está limitada al procedimiento, a los componentes o a los dispositivos particulares descritos, dado que, naturalmente, tales procedimientos, componentes y dispositivos pueden variar. También ha de entenderse que no se pretende que la terminología usada en la presente memoria sea limitante, dado que el alcance de la presente invención estará limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

- 35 Según se usan en la presente memoria, las formas singulares “un”, “una”, “el” y “la” incluyen referentes tanto singulares como plurales, a no ser que el contexto dicte claramente algo distinto.

- 40 Las expresiones “que comprende”, “comprende” y “comprendido de”, según se usan en la presente memoria, son sinónimas de “que incluye”, “incluye” o “que contiene”, “contiene”, y son incluyentes o abiertas, y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales no enumerados. Las expresiones “que comprende”, “comprende” y “comprendido de” también incluyen la expresión “consistente en”. La enumeración de intervalos numéricos por medio de extremos incluye todos los números y las fracciones subsumidos dentro de los respectivos intervalos, así como los extremos enumerados.

- 45 A no ser que se defina algo distinto, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado comúnmente entendido por una persona con un dominio normal de la técnica a la que pertenece la invención. A modo de guía adicional, se incluyen definiciones de los términos usados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

- 50 La referencia a lo largo de esta memoria a “una realización” significa que un rasgo, una estructura o una característica particulares descrito en conexión con la realización está incluido en al menos una realización de la presente invención. Así, la aparición de la frase “en una realización” en diversos lugares en toda esta memoria no se refiere todas las veces a la misma realización, pero puede hacerlo. Además, los rasgos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como resultaría evidente para una persona experta en la técnica a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en la presente memoria incluyen algunas pero no otras características incluidas en otras realizaciones, se pretende que estén dentro del ámbito de la invención combinaciones de características de diferentes realizaciones y

que formen realizaciones diferentes, como entenderían los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes realizaciones, cualesquiera de las realizaciones reivindicadas pueden ser usadas en cualquier combinación.

5 La presente invención versa sobre mejoras en el procedimiento de polimerización de olefinas en un reactor de bucle utilizando un diluyente, para producir una suspensión espesa producto de polímero y diluyente. La presente invención versa, más en particular, sobre procedimientos de polimerización para la producción de polímero en los que suspensión espesa producto de polímero se descarga continuamente del reactor de bucle.

10 La presente invención es aplicable a cualquier procedimiento que produzca un efluente que comprenda una suspensión espesa de sólidos poliméricos particulados suspendidos en un medio líquido que comprenda un diluyente y monómero que no haya reaccionado. Tales procedimientos de reacción incluyen aquellos que han dado en denominarse en la técnica polimerizaciones en forma de partículas.

La polimerización de poliolefinas comprende suministrar a un reactor de bucle los reactivos, que incluyen un monómero olefínico, opcionalmente uno o más comonómeros, opcionalmente hidrógeno, un diluyente, un catalizador y, opcionalmente, un cocatalizador o agente activador.

15 Según se usa en la presente memoria, la expresión "reactor de bucle" se refiere a un reactor de polimerización tubular de circuito cerrado para la producción de poliolefina, preferentemente polietileno o polipropileno. El reactor de bucle comprende tubos interconectados, que definen un recorrido continuo de flujo para la suspensión poliolefínica espesa.

20 Cada reactor de bucle comprende al menos dos tubos verticales, al menos un segmento superior de tuberías de reactor, al menos un segmento inferior de tuberías de reactor, unidos extremo a extremo por empalmes para formar un bucle completo, una o más conducciones de alimentación, una o más salidas, una o más camisas de refrigeración por tubo, y una bomba, definiendo así un recorrido continuo de flujo para una suspensión polimérica espesa. Preferentemente, las secciones verticales de los segmentos de tubos están dotadas de camisas de refrigeración. El calor de la polimerización puede ser extraído mediante agua de refrigeración que circula en estas camisas del reactor. Preferentemente, el reactor opera en un modo completamente líquido.

25 En una realización, el reactor de bucle en dicho procedimiento es un reactor de separación de polímero/reactivos/diluyente. En otra realización, dicho reactor de bucle es el último reactor de un sistema de reactores de bucle que comprende al menos dos reactores de bucle conectados en serie.

El presente procedimiento comprende las etapas de:

- 30
- introducir en dicho reactor de bucle uno o más reactivos olefínicos, diluyentes, catalizador de polimerización e ingredientes opcionales, y, mientras se hace circular a dichos reactivos olefínicos, diluyentes y catalizador de polimerización en dicho reactor de bucle,
 - polimerizar dichos uno o más reactivos olefínicos para producir una suspensión polimérica espesa que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de olefina o poliolefina;
 - 35 – retirar continuamente de dicho reactor una suspensión poliolefínica espesa que comprende partículas de poliolefina y diluyente por medio de dichos uno o más tramos de sedimentación y transferir dichas partículas sólidas de polímero de olefina retiradas de dicho reactor de bucle a una sección de recuperación;

en el que

40 cada tramo de sedimentación tiene una entrada conectada al reactor y una salida conectada a la sección de recuperación, y en la que al menos un tramo de sedimentación está continuamente abierto, permitiendo una retirada continua de dicha suspensión poliolefínica espesa de dicho reactor de bucle, y en la que cada salida de dichos uno o más tramos de sedimentación está conectada a la sección de recuperación por medio de al menos un conducto dotado de un dispositivo de control de la presión, y controlándose la presión en dicho reactor de bucle operando dicho dispositivo de control de la presión.

45 Preferentemente, la presión en dicho reactor de bucle se controla operando dicho dispositivo de control de la presión y controlando el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos.

En una realización, cada entrada de dichos tramos de sedimentación está conectada a dicho reactor por medio de un conducto de descarga conectado a dicho al menos un reactor de bucle.

50 En una realización, se proporciona al menos un sistema de lavado en cada tramo de sedimentación. En una realización, se proporciona al menos un sistema de lavado en cada conducto de descarga. En una realización, se proporciona al menos un sistema de lavado en cada tramo de sedimentación y/o en cada conducto de descarga.

55 Un sistema de lavado puede ser, por ejemplo, un sistema de lavado con isobutano, preferentemente para proporcionar un lavado cuando se retira del servicio a dicho tramo de sedimentación. En otro ejemplo, cuando el dispositivo de control de la presión de un tramo de sedimentación continuamente abierto está abierto parcialmente, el sistema de lavado también abarca situaciones en las que el dispositivo de control de la presión está

completamente abierto durante un periodo de tiempo especificado y con una frecuencia especificada. Esto se hace para prevenir cualquier obstrucción para garantizar una descarga continua.

5 En una realización, dos tramos de sedimentación están conectados a la sección de recuperación por medio de un conducto dotado de un dispositivo de control de la presión, estando conectado dicho conducto a la salida de ambos tramos de sedimentación.

En una realización, el procedimiento comprende las etapas de aumentar periódicamente la apertura del dispositivo de control de la presión.

10 En una realización, la mayor apertura del dispositivo de control de la presión se lleva a cabo periódicamente durante de uno a tres segundos cada una a cinco horas; preferentemente, la apertura periódicamente aumentada del dispositivo de control de la presión se lleva a cabo durante un segundo cada dos horas.

Según la invención, al menos un tramo de sedimentación está continuamente abierto, permitiendo la retirada continua de dicha suspensión espesa de dicho reactor de bucle.

En una realización, al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto tiene un caudal variable debido al dispositivo de control de la presión y a sus reglajes.

15 En una realización, dicho reactor de bucle está dotado de dos o más tramos de sedimentación.

En una realización, al menos dos tramos de sedimentación están continuamente abiertos, permitiendo la retirada continua de dicha suspensión espesa de dicho reactor de bucle.

20 La suspensión polimérica espesa producida puede ser descargada de forma continua por medio de uno o más tramos de sedimentación; más específicamente, por medio de al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto al conducto dotado de un dispositivo de control de la presión, que está conectado a la sección de recuperación.

Según se usa en la presente memoria, la expresión “tramo de sedimentación continuamente abierto” se refiere a un tramo de sedimentación que, mientras está en uso, está continuamente abierto para permitir la descarga continua del reactor de bucle y al exterior del tramo de sedimentación y que solo se cierra cuando es retirado del servicio.

25 En una realización de la presente invención, el procedimiento puede comprender, además, una etapa de monitorización continua del flujo procedente de dichos uno o más tramos de sedimentación, seleccionándose dicho flujo monitorizado del flujo de reactivos a la sección de recuperación, del flujo de diluyente a la sección de recuperación, del flujo de sólidos poliméricos a la sección de recuperación, del flujo total transferido a la sección de recuperación, y combinaciones de los mismos.

30 En una realización, el procedimiento comprende, además, la etapa de control del número de tramos de sedimentación continuamente abiertos; preferentemente, la etapa de controlar el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos comprende monitorizar uno o más parámetros seleccionados de la proporción entre sólidos poliméricos y reactivos transferidos a la sección de recuperación, de la proporción entre sólidos poliméricos y diluyente transferidos a la sección de recuperación, del tiempo de permanencia de los sólidos poliméricos en cada tramo de sedimentación y de una combinación de los mismos. Por ejemplo, la proporción monitorizada es la proporción entre sólidos poliméricos y tanto diluyentes como reactivos. Preferentemente, dicha monitorización es una monitorización continua.

En una realización, la etapa de control del número de tramos de sedimentación continuamente abiertos comprende uno o más de:

- 40 i) aumentar el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos cuando:
- la proporción entre sólidos poliméricos y reactivos transferidos a la sección de recuperación es inferior a un primer valor predeterminado; y/o
 - la proporción entre sólidos poliméricos y diluyente transferidos a la sección de recuperación es inferior a un primer valor predeterminado; y/o
 - 45 – el tiempo de permanencia de los sólidos poliméricos en los tramos de sedimentación es inferior a un primer valor predeterminado;
- ii) disminuir el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos cuando:
- la proporción entre sólidos poliméricos y reactivos transferidos a la sección de recuperación es superior a un segundo valor predeterminado; y/o
 - 50 – la proporción entre sólidos poliméricos y diluyente transferidos a la sección de recuperación es superior a un segundo valor predeterminado; y/o

- el tiempo de permanencia de los sólidos poliméricos en los tramos de sedimentación es superior a un segundo valor predeterminado.

Los valores predeterminados primero y segundo pueden ser iguales o diferentes para uno o más parámetros seleccionados de la proporción entre sólidos poliméricos y reactivos transferidos a la sección de recuperación, la proporción entre sólidos poliméricos y diluyente transferidos a la sección de recuperación, el tiempo de permanencia de sólidos poliméricos en los tramos de sedimentación, y combinaciones de los mismos. Cuando los valores predeterminados primero y segundo son diferentes, se define una ventana de trabajo en la que un número definido de tramos de sedimentación están continuamente abiertos. Cuando el primer valor predeterminado es igual que el segundo valor predeterminado, se prefiere que la modificación del número de los tramos de sedimentación continuamente abiertos se realice después de un tiempo predeterminado, y si el o los parámetros monitorizados cambian, se mantiene, o se usa cualquier otro esquema de control para garantizar un control preciso y fiable de los parámetros seleccionados.

En una realización, al menos dos tramos de sedimentación están continuamente abiertos, permitiendo la retirada continua de dicha suspensión espesa de dicho reactor de bucle, y el procedimiento comprende, además, la etapa de controlar la distribución de flujo entre los tramos de sedimentación continuamente abiertos.

Preferentemente, la etapa de control de la distribución de flujo entre los tramos de sedimentación continuamente abiertos comprende:

- monitorizar el flujo procedente de cada tramo de sedimentación, seleccionándose dicho flujo monitorizado del flujo de reactivos a la sección de recuperación, del flujo de diluyente a la sección de recuperación, del flujo de sólidos poliméricos a la sección de recuperación, del flujo total transferido a la sección de recuperación desde cada uno de los tramos de sedimentación y de una combinación de los mismos, llevándose a cabo dicha monitorización, preferentemente, de manera continua; y
- regular el flujo monitorizado de al menos un tramo de sedimentación, estando dotada la salida de dicho tramo de sedimentación de una válvula que está continuamente abierta y usándose dicha válvula para regular el flujo de dicho tramo de sedimentación.

El presente procedimiento es aplicable a los reactores de bucle único, a reactores de doble bucle, así como a múltiples reactores de bucle conectados en serie. La descarga continua es realizada en el último reactor de bucle en serie. En una realización, si el procedimiento se realiza en un reactor de bucle único, al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto está dentro de ese reactor de bucle. En otra realización el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de doble bucle; hay situado al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto en el segundo/subsiguiente reactor de bucle. En otra realización, cuando el procedimiento se realiza en múltiples reactores de bucle conectados en serie, al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto está situada en el último reactor de bucle de la serie.

Al mantener al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto en combinación con los reglajes del dispositivo controlador de la presión se logran condiciones ideales de presión en el reactor. Por lo tanto, se minimizan e incluso pueden evitarse las fluctuaciones en las condiciones de reacción causadas por los cambios de presión en el reactor.

En una realización, el procedimiento según la presente invención comprende la etapa de mantener una descarga continua de suspensión polimérica espesa fuera de dicho reactor descargando continuamente a través de al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto.

El procedimiento según la presente invención proporciona varias ventajas con respecto a la técnica anterior, incluyendo: permitir un perfil de presión estable del reactor de bucle o, si se usan reactores de doble bucle o múltiples, un perfil de presión estable del último reactor de bucle en serie. La presente invención también permite establecer condiciones no fluctuantes de reacción en un reactor durante un procedimiento de polimerización. Más en particular, los procedimientos según la presente invención permiten conservar la presión en el reactor a cierto valor y evitar la fluctuación de la presión en un reactor de polimerización. Además, la presente invención mejora la operabilidad y la fiabilidad evitando el estancamiento del polímero y optimiza el tiempo de permanencia en los tramos de sedimentación. La presente invención también mejora la eficiencia en la separación del polímero, los reactivos y el diluyente minimizando la cantidad de reactivos y diluyente transferidos a la sección de recuperación, y reduce la complejidad de todo el procedimiento. Además, la presente invención no requiere un punto específico de extracción en una ubicación específica en el reactor y, por lo tanto, se aumenta la eficacia global del procedimiento.

Más en particular, la presente invención versa sobre un procedimiento de polimerización para la fabricación de polímeros olefinicos particulados que comprende la polimerización catalítica de olefinas tales como olefinas C₂ a C₈ en un diluyente que contiene el monómero que ha de ser polimerizado, haciéndose circular a la suspensión espesa de polimerización en un reactor de bucle al que se suministra el material de partida y de la cual se extrae el polímero. Ejemplos de monómeros adecuados incluye, sin limitación, los que tienen de 2 a 8 átomos de carbono átomos de carbono por molécula, tales como etileno, propileno, butileno, penteno, butadieno, isopreno, 1-hexeno y similares.

Preferentemente, las composiciones de poliolefina son procesadas a una temperatura por encima de la temperatura de fusión; es decir, son procesadas fundidas. La reacción de polimerización puede realizarse a una temperatura entre 50 y 120°C, preferentemente a una temperatura entre 70 y 115°C, mas preferentemente a una temperatura entre 75 y 110°C, y a una presión entre 2 y 10 MPa, preferentemente a una presión entre 3 y 5 MPa, mas preferentemente a una presión entre 3,7 y 4,5 MPa.

En una realización preferente, la presente invención es particularmente adecuada para la polimerización de etileno en diluyente de isobutano. La polimerización adecuada de etileno incluye, sin limitación, la homopolimerización de etileno, la copolimerización de etileno y de un comonómero superior de 1-olefina, tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno. En una realización de la presente invención, dicho comonómero es 1-hexeno.

La olefina, tal como el etileno, polimeriza en un diluyente líquido en presencia de un catalizador, opcionalmente un cocatalizador, opcionalmente un comonómero, opcionalmente hidrógeno y opcionalmente otros aditivos, produciendo con ello una suspensión espesa de polimerización.

Según se usa en la presente memoria, las expresiones “suspensión espesa de polimerización”, “suspensión poliolefínica espesa”, “suspensión espesa” o “suspensión polimérica espesa” significan sustancialmente una composición de múltiples fases que incluye al menos partículas poliméricas sólidas y una fase líquida, siendo la fase líquida la fase continua. Los sólidos incluyen catalizador y olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, como monómero disuelto, tal como etileno, y, opcionalmente, uno o más comonómeros, agentes de control del peso molecular, tales como hidrógeno, antiestáticos, antiincrustantes, neutralizadores y otros aditivos de proceso.

Una “polimerización olefínica” adecuada incluye, sin limitación, la homopolimerización de una olefina o la copolimerización de un monómero de olefina y al menos un comonómero de olefina. El término “homopolímero” se refiere a un polímero que se fabrica ligando monómeros de olefinas en ausencia de comonómeros. El término “copolímero” se refiere a un polímero que se fabrica ligando dos tipos diferentes de monómeros en la misma cadena polimérica.

Cuando se usan al menos dos reactores de bucle conectados en serie para la preparación de una poliolefina, puede prepararse una poliolefina monomodal o multimodal.

Con las expresiones “poliolefina monomodal” o “poliolefina con una distribución monomodal de peso molecular” se quiere decir poliolefinas que tienen un máximo en su curva de distribución de peso molecular, también definida como curva de distribución unimodal. Con las expresiones “poliolefina con una distribución bimodal de peso molecular” o “poliolefina bimodal” se quiere decir poliolefinas que tienen una curva de distribución que es la suma de dos curvas unimodales de distribución de peso molecular. El término “multimodal” se refiere a la “distribución multimodal de peso molecular” de una poliolefina, que tiene dos o más poblaciones diferenciadas, pero posiblemente solapadas, de macromoléculas de poliolefina, cada una de las cuales tiene diferentes pesos moleculares promedio en peso. Con las expresiones “poliolefina con una distribución multimodal de peso molecular” o poliolefina “multimodal” se quiere decir poliolefina con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferentemente más de dos, curvas unimodales de distribución. Con las expresiones “polietileno monomodal” o “polietileno con una distribución monomodal de peso molecular” se quiere decir polietileno que tiene un máximo en su curva de distribución de peso molecular, también definida como curva de distribución unimodal. Con las expresiones “polietileno con una distribución multimodal del peso molecular” o producto de polietileno “multimodal” se quiere decir polietileno con una curva de distribución que es la suma de al menos dos, preferentemente más de dos, curvas unimodales de distribución.

Los diluyentes (a diferencia de disolventes o monómeros) adecuados son muy conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos que son inertes o al menos esencialmente inertes y líquidos en condiciones de reacción. Hidrocarburos adecuados incluyen isobutano, n-butano, propano, n-pentano, isopentano, neopentano, isohexano y n-hexano, resultando preferente el isobutano.

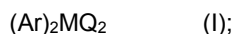
Los catalizadores adecuados son muy conocidos en la técnica. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen, sin limitación, óxidos de cromo como los soportados sobre sílice, catalizadores organometálicos, incluyendo los conocidos en la técnica como catalizadores “Ziegler” o “Ziegler-Natta”, catalizadores metalocénicos y similares. El término “cocatalizador”, según se usa en la presente memoria, se refiere a materiales que pueden ser usados junto con un catalizador para mejorar la actividad del catalizador durante el procedimiento de polimerización. En algunas realizaciones, la al menos una poliolefina se prepara en presencia de un catalizador seleccionado del grupo que comprende catalizadores metalocénicos, catalizadores de cromo y catalizadores Ziegler-Natta.

Las expresiones “catalizador Ziegler-Natta” o “catalizador ZN” se refiere a catalizadores que tienen una fórmula general M^1X_v , en la que M^1 es un compuesto metálico de transición seleccionado del grupo IV a VII de la tabla periódica de elementos, en la que X es un halógeno y en la que v es la valencia del metal. Preferentemente, M^1 es un metal del grupo IV, del grupo V o del grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio, siendo titanio lo más preferente. Preferentemente, X es cloro o bromo, siendo el cloro lo más preferente. Ejemplos ilustrativos de los compuestos metálicos de transición comprenden, sin limitación, $TiCl_3$ y $TiCl_4$. Los documentos US6930071 y

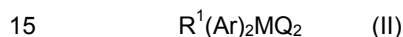
US6864207, que son incorporados a la presente memoria por referencia, describen catalizadores ZN adecuados para su uso en la invención.

La expresión "catalizador metalocénico" es usada en la presente memoria para describir cualesquiera complejos metálicos de transición que consistan en átomos metálicos unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores metalocénicos son compuestos de metales de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica, tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos de uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. La estructura y la geometría del metaloceno pueden variarse para adaptarse a la necesidad específica del productor, dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un único emplazamiento metálico, lo que permite mayor control de la ramificación y de la distribución del peso molecular del polímero. Se insertan monómeros entre el metal y la cadena creciente del polímero.

En una realización, el catalizador metalocénico tiene una fórmula general (I) o (II):



o



siendo los metalocenos según la fórmula (I) metalocenos no puenteados y siendo los metalocenos según la fórmula (II) metalocenos puenteados;

teniendo dicho metaloceno según las fórmulas (I) o (II) dos Ar unidos a M, que pueden ser iguales o diferentes entre sí;

siendo Ar un anillo, un grupo o un resto aromático y seleccionándose cada Ar independientemente del grupo constituido por ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, pudiendo ser cada uno de dichos grupos opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, independientemente seleccionado cada uno del grupo constituido por halógenos, un hidrosililo, un grupo SiR^2_3 , en el que R^2 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente dicho hidrocarbilo uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y siendo M un metal de transición seleccionado del grupo constituido por titanio, circonio, hafnio y vanadio; y siendo preferentemente circonio;

seleccionándose cada Q independientemente del grupo constituido por halógenos; teniendo un hidrocarboxi de 1 a 20 átomos de carbono; y teniendo un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente dicho hidrocarbilo uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

siendo R^1 un grupo o resto divalente que puentee los dos grupos Ar y estando seleccionado del grupo constituido por un alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, germanio, silicio, un siloxano, una alquilfosfina y una amina, y estando dicho R^1 opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno de los cuales está seleccionado independientemente del grupo constituidos por halógenos, un hidrosililo, un grupo SiR^3_3 , en el que R^3 es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, conteniendo opcionalmente dicho hidrocarbilo uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

Se pretende que la expresión "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono", según es usada en la presente memoria, se refiera a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, un arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, un alquilario $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ y un arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, lineales o ramificados, o cualesquiera combinaciones de los mismos. Grupos ejemplares de hidrocarbilo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Átomos halógenos ejemplares incluyen cloro, bromo, flúor y yodo, y de estos átomos halógenos se prefieren el flúor y el cloro.

La expresión "hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono" se refiere a un radical que tiene la fórmula $-\text{O}-\text{R}_a$, en la que R_a es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Grupos hidrocarboxi preferentes son los grupos alcoxi. El término "alcoxi" o "alquiloxi", según es usado en la presente memoria, se refiere a un radical que tiene la fórmula $-\text{O}-\text{R}_b$, en la que R_b es un alquilo. Ejemplos no limitantes de grupos alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentiloxi, amiloxi, hexiloxi, heptiloxi y octiloxi. Grupos hidrocarboxi preferentes son metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y amiloxi.

Según se usa en la presente memoria, el término "alquilo", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo radical de hidrocarburo saturado de cadena recta o ramificado unido por enlaces simples carbono-carbono que tienen 1 o más átomos de carbono, por ejemplo 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo 2 a 3 átomos de carbono. Cuando se usa un subíndice en la presente memoria tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que puede contener el grupo mencionado. Así, por ejemplo, alquilo C_{1-12} significa un alquilo de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alquilo C_{1-12} son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo y sus isómeros de cadena, hexilo y sus isómeros de cadena, heptilo y sus isómeros de cadena, octilo y sus isómeros de cadena, nonilo y sus isómeros de cadena, decilo y sus isómeros de cadena, undecilo y sus isómeros de cadena, dodecilo y sus isómeros de cadena.

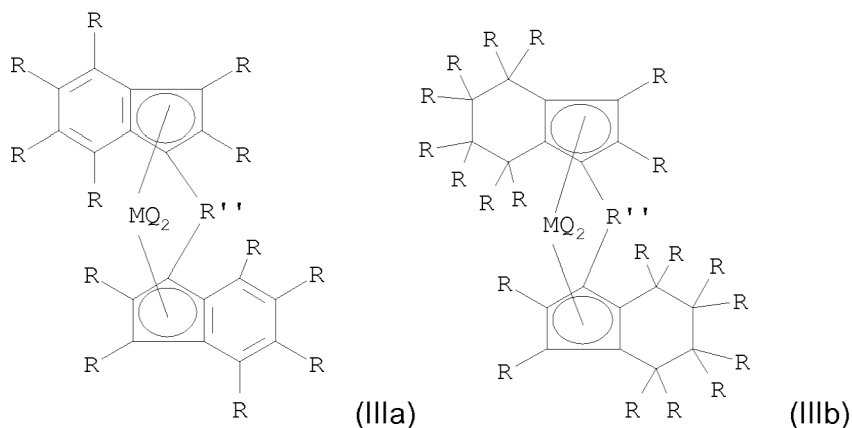
Según se usa en la presente memoria, el término “cicloalquilo C₃₋₂₀”, por sí solo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un radical alquilo cíclico saturado o parcialmente saturado que contiene de 3 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de cicloalquilo C₃₋₂₀ incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo.

5 Según se usa en la presente memoria, el término “arilo C₆₋₂₀”, por sí solo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarbilo aromático poliinsaturado que tiene un único anillo (es decir, fenilo) o múltiples anillos aromáticos fusionados entre sí (por ejemplo, naftaleno), o ligados de forma covalente, que normalmente contienen de 6 a 20 átomos de carbono; siendo aromático al menos un anillo. Ejemplos de arilo C₆₋₂₀ incluyen fenilo, naftilo, indanilo, bifenilo o 1,2,3,4-tetrahidro-naftilo.

10 El término “arilalquilo”, como grupo o parte de un grupo, se refiere a un alquilo, según se define en la presente memoria, en el que uno o más átomos de hidrógeno son reemplazados por un arilo según se define en la presente memoria. Ejemplo de radicales arilalquilo incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo y similares.

15 Según se usa en la presente memoria, el término “alquilarilo”, por sí solo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo arilo, según se define en la presente memoria, en el que uno o más átomos de hidrógeno son reemplazados por un alquilo, según se define en la presente memoria.

Preferentemente, la polimerización se realiza en presencia de un metaloceno que comprende un componente catalizador de bis-indenilo puenteado y/o de bis-indenilo tetrahidrogenado puenteado. El metaloceno puede seleccionarse de una de las siguientes fórmulas (IIIa) o (IIIb):



20 en las que cada R es igual o diferente y se selecciona independientemente de hidrógeno o XR^v, en la que X se escoge del Grupo 14 de la Tabla Periódica (preferentemente carbono), oxígeno o nitrógeno, y cada R' es igual o diferente y se escoge de hidrógeno o un hidrocarbilo de 1 a 20 átomos de carbono y v+1 es la valencia de X; preferentemente, R es hidrógeno o un grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo; R'' es un puente estructural entre los dos indenilo o indenilos tetrahidrogenados para impartir estereorrigidez que comprende un radical alquileo C₁-C₄, un radical de germanio, silicio o siloxano dialquílicos o de fosfina o amina alquílica; Q es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un halógeno; preferentemente, Q es F, Cl o Br; y M es un metal de transición del Grupo 4 de la Tabla Periódica o vanadio.

Cada componente de indenilo o tetrahidro indenilo puede ser sustituido con R de la misma manera o de forma diferente uno del otro en una o más posiciones de cualquiera de los anillos fusionados. Cada sustituyente es escogido de forma independiente

30 Si se sustituye el anillo de ciclopentadienilo, sus grupos sustituyentes no deben ser tan voluminosos que afecten a la coordinación del monómero olefínico con el metal M. Cualesquiera sustituyentes XR^v en el anillo de ciclopentadienilo son preferentemente metilo. Más preferentemente, al menos un anillo de ciclopentadienilo no está sustituido, y lo más preferible es que no le esté ninguno de los dos.

35 En una realización particularmente preferente, el metaloceno comprende un bis-indenilo insustituido y/o bis-indenilo tetrahidrogenado puenteados; es decir, todas las R son hidrógenos. Ejemplos ilustrativos de catalizadores metalocénicos comprenden, sin limitación, bis(ciclopentadienilo) dicloruro de circonio (Cp₂ZrCl₂), bis(ciclopentadienilo) dicloruro de titanio (Cp₂TiCl₂), bis(ciclopentadienilo) dicloruro de hafnio (Cp₂HfCl₂); bis(tetrahidroindenilo) dicloruro de circonio, bis(indenilo) dicloruro de circonio y bis(n-butil-ciclopentadienilo) dicloruro de circonio; etilenobis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenilo) dicloruro de circonio, etilenobis(1-indenilo) dicloruro de circonio, dimetilsilileno bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) dicloruro de circonio, difenilmetileno (ciclopentadienilo)(fluoren-9-il) dicloruro de circonio y dimetilmetileno [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienilo)](fluoren-9-il) dicloruro de circonio.

Más preferentemente, el metaloceno comprende un bis-indenilo tetrahidrogenado insustituido puenteado. Lo más preferible es que el metaloceno sea etileno-bis(tetrahidroindenilo) dicloruro de circonio o etileno-bis(tetrahidroindenilo) dicloruro de circonio.

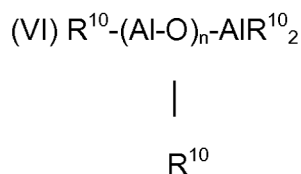
5 Los catalizadores metalocénicos pueden proporcionarse en un soporte sólido. El soporte sólido puede ser un sólido inerte, orgánico o inorgánico, que no sea químicamente reactivo con ninguno de los componentes del catalizador metalocénico convencional. Materiales de soporte adecuados para el catalizador soportado de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos de los Grupos 2 o 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. La sílice, la alúmina, y los óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos de los Grupos 2 o 13 son los materiales de soporte preferentes. Ejemplos preferentes de tales óxidos mixtos son las sílice-alúminas. La más preferente es la sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, ahumada o de otra forma. El soporte es, preferentemente, un compuesto de sílice. En una realización preferente, se proporciona el catalizador metalocénico en un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice.

15 En una realización, el catalizador se usa en presencia de un cocatalizador. El término "cocatalizador" se usa de manera intercambiable con la expresión "agente activador" y ambas expresiones se refieren a materiales que pueden ser usados junto con un catalizador para mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización.

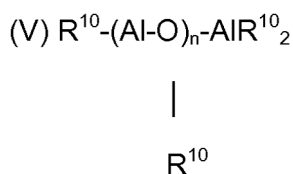
Los cocatalizadores adecuados pueden ser compuestos tales como un cocatalizador que contenga aluminio, un cocatalizador que contenga boro, y similares.

20 Ejemplos de cocatalizadores que contienen aluminio incluyen, entre otros, aluminoxano dialquílico o trialquílico o haluro de aluminoxano dialquílico o trialquílico. El componente de aluminoxano de los cocatalizadores que contienen aluminio puede seleccionarse de metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-butilaluminoxano e isobutilaluminoxano. Ejemplos de cocatalizadores que contienen boro incluye, entre otros, borato trifenilmetílico, borano fluorado y borato de anilinio. Los cocatalizadores adecuados que contienen boro también pueden comprender un boronato de trifenilcarbenio, tal como tetraquis-pentafluorofenilo-borato-trifenilcarbenio, según se describe en el documento EP 0427696, o los de fórmula general $[L^1-H] + [B Ar_1 Ar_2 X_3 X_4]$, según se describe en el documento EP 0277004 (de la página 6, línea 30 a la página 7, line 7).

30 Los alumoxanos (también denominados aluminoxanos) que pueden usarse en el procedimiento de la presente invención son muy conocidos por la persona experta en la técnica y, preferentemente, comprenden alumoxanos alquílicos oligoméricos lineales y/o cíclicos representados por la fórmula:



para los alumoxanos oligoméricos lineales, y por



para el alumoxano oligomérico cíclico, en las que n es 1-40, preferentemente 10-20, m es 3-40, preferentemente 3-20, y R^{10} es un grupo alquilo C_1-C_8 y preferentemente metilo.

35 En una realización, el aluminoxano es metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-butilaluminoxano o isobutilaluminoxano.

En una realización, el catalizador usado para preparar la poliolefina es un catalizador metalocénico de alumoxano soportado que comprende un metaloceno y un alumoxano, que están unidos en un soporte de sílice porosa.

40 La expresión "catalizadores de cromo" se refiere a catalizadores obtenidos mediante la deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo un soporte de sílice o aluminio. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, sin limitación, $CrSiO_2$ o $CrAl_2O_3$.

Opcionalmente, puede usarse otro agente activador en procedimientos de polimerización. La expresión "agente activador" se refiere a materiales que pueden usarse junto con un catalizador para mejorar la actividad del

catalizador durante la reacción de polimerización. Un ejemplo no limitante de un agente activador es un compuesto de organoaluminio, estando opcionalmente halogenado, que tiene la fórmula general $\text{AlR}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}$ o $\text{AlR}^{11}\text{R}^{12}\text{Y}^2$, en las que R^{11} , R^{12} , R^{13} son un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R^{11} , R^{12} , R^{13} pueden ser iguales o diferentes, y en las que Y^2 es hidrógeno o un halógeno, según se divulga en los documentos US6930071 y US6864207, que son incorporados a la presente memoria por referencia. Otros agentes activadores incluyen trietil aluminio (TEAl), triisobutil aluminio (TIBAl), trimetil aluminio (TMAI) y metil-metil-etil aluminio (MMEAl).

La suspensión espesa de polimerización es mantenida en circulación en al menos un reactor de bucle que comprende secciones verticales de tubos dotados de camisa conectados mediante codos. El calor de la polimerización puede ser extraído por medio de agua de refrigeración que circula por la camisa de los tubos del reactor. Dicha polimerización puede realizarse en reactores de bucle único, en reactores de doble bucle, así como en múltiples reactores de bucle conectados en serie. Los reactores de doble bucle o múltiples también pueden ser usados en paralelo entre sí. Dichos reactores operan en un modo completamente líquido. Cuando se usan en serie, pueden ser conectados con medios tales como, por ejemplo, a través de uno o más tramos de sedimentación del primer reactor.

Según el procedimiento de la presente invención, el polímero producido es descargado continuamente del reactor de bucle o del último reactor de bucle de la serie junto con algo de diluyente por medio de uno o más tramos de sedimentación que están continuamente abiertos y en los cuales el contenido sólido aumenta con respecto a su concentración en el cuerpo del reactor. Normalmente, la concentración de sólidos poliméricos en el reactor de bucle está entre aproximadamente un 40% (en peso) y aproximadamente un 50% (en peso) y la concentración de sólidos poliméricos en la sección de recuperación está entre aproximadamente un 50% (en peso) y aproximadamente un 65% (en peso).

Según una realización de la presente invención, la tasa de descarga continua de la suspensión polimérica espesa es tal que permite un flujo saliente continuo y sustancialmente ininterrumpido desde el reactor de bucle (desde los puntos de descarga de la suspensión polimérica espesa a través de al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto y también a través de la zona de recuperación del producto) igual al flujo entrante de suministros del reactor.

Según se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente ininterrumpido" se refiere a un flujo que puede ser interrumpido no más del 5% del tiempo, preferentemente no más del 2% del tiempo, aún más preferentemente no más del 0,5% del tiempo, y lo más preferible es que no haya interrupción alguna.

En una realización, la tasa de descarga continua de la suspensión espesa de polimerización fuera del reactor y a la zona de recuperación del producto es tal que mantiene la presión tan constante como sea posible en el reactor de bucle o en el último reactor en serie si se usan reactores dobles o múltiples, y elimina o minimiza los impulsos intermitentes de baja presión asociados con una descarga más importante y más repentina de una porción del contenido del reactor que se produce con los tramos de sedimentación convencionales que operan por lotes en los reactores de suspensiones espesas.

Según se usa en la presente memoria, "zona de recuperación del producto" o "sección de recuperación" incluye, sin limitación, conducciones de expansión calefactadas o no calefactadas, un tanque de expansión, ciclones, filtros, conductos y conducciones generales de transferencia y los sistemas asociados de recuperación de vapor y de recuperación de sólidos.

La suspensión espesa descargada puede ser despresurizada y transferida, a través de, por ejemplo, conducciones de expansión calefactadas o no calefactadas, a tanques de expansión, en los que se separan el polímero y el monómero y/o el comonómero que no han reaccionado y el diluyente. La desgasificación del polímero puede completarse ulteriormente en una columna de purga.

En una realización de la invención, el reactor de bucle está dotado de dos o más tramos de sedimentación y al menos un tramo de sedimentación está continuamente abierto y al menos un tramo de sedimentación es operado en modo discontinuo.

Con referencia ahora a los dibujos, la Figura 1 ilustra esquemáticamente un ejemplo de un reactor 1 de bucle según la invención. Dicho reactor 1 de bucle comprende varios tubos interconectados 9. Se entenderá que aunque el reactor 1 de bucle es ilustrado con seis tubos verticales, dicho reactor 1 de bucle puede estar equipado con menos o más tubos, tales como 4 o más tubos, por ejemplo entre 4 y 20 tubos verticales. Preferentemente, las secciones verticales de los segmentos 9 de tubos están dotadas de camisas calefactadas 10. El calor de la polimerización puede ser extraído por medio de agua de refrigeración que circula en estas camisas del reactor. Los reactivos son introducidos en el reactor 1 por medio de la conducción 3. Se inyecta un catalizador, opcionalmente junto con un cocatalizador o agente activador, en el reactor 1 por medio del conducto 17. Ha de entenderse que la Figura 1 es una ilustración simplificada de un reactor de bucle y que dicho diluyente, dichos comonómeros, dichos monómeros, dichos catalizadores y otros aditivos pueden entrar en el reactor por separado. En una realización preferente ilustrada en la presente memoria, los catalizadores son introducidos inmediatamente corriente arriba de la bomba 2

de circulación, el diluyente, el monómero, los potenciales comonomeros y los aditivos de reacción inmediatamente corriente abajo de la bomba 2 de circulación.

5 A la suspensión espesa de polimerización se la hace circular direccionalmente por el reactor 1 de bucle, según se ilustra mediante las flechas 6 por medio de una o más bombas, tales como la bomba 2 de flujo axial. La bomba puede estar accionada por un motor eléctrico 5. Según se usa en la presente memoria, el término "bomba" incluye cualquier dispositivo para comprimir o mover un fluido, elevando su presión, por ejemplo por medio de un pistón o de un conjunto de propulsores giratorios 4.

10 El reactor 1 está dotado, además, de uno o más tramos 7 de sedimentación conectados a los tubos 9 del reactor 1. Aunque en la Figura 1 solo se ilustran cinco tramos 7A a 7E de sedimentación, el presente procedimiento abarca un reactor de bucle que comprende uno o más tramos de sedimentación. En una realización de la presente invención, dicho reactor de bucle comprende de 1 a 20 tramos de sedimentación, preferentemente de 4 a 12 tramos de sedimentación, más preferentemente de 6 a 10 tramos de sedimentación. En una realización, cada tramo de sedimentación está conectado a los tubos de dicho reactor 1 de bucle por medio de un conducto 18 de descarga.

15 En una realización, puede proporcionarse una válvula volumétrica 19 entre cada conducto 18 de descarga y cada tramo 7 de sedimentación. Estas válvulas volumétricas 19 pueden ser, por ejemplo, válvulas esféricas. Estas válvulas 19 están abiertas en condiciones normales y puede ser cerradas, por ejemplo, para aislar un tramo de sedimentación, para que no funcione (también denominado tramo de sedimentación fuera de servicio). Por ejemplo, dichas válvulas pueden cerrarse cuando la presión del reactor caiga por debajo de un valor escogido.

20 La salida de cada tramo de sedimentación está conectada a un conducto de descarga dotado de un dispositivo 15 de control de la presión. El dispositivo 15 de control de la presión puede ser cualquier tipo de dispositivo que pueda permitir la descarga continua de suspensión polimérica espesa mientras proporciona un control de la presión.

En una realización no mostrada en la presente memoria, las salidas de dos tramos de sedimentación se conecta a un único conducto de descarga dotado de un dispositivo 15 de control de la presión.

25 La suspensión polimérica espesa que fluye a través de los tramos 7 de sedimentación continuamente abiertos puede ser extraída por medio de una o más conducciones 8 de recuperación del producto, llevándola, por ejemplo, a una zona de recuperación del producto.

30 La Figura 2 ilustra esquemáticamente un ejemplo de un reactor 60 de bucle dotado de uno o más tramos 70 de sedimentación conectados a los tubos del reactor 60. Aunque en la Figura 2 solo se ilustra un tramo 70 de sedimentación, el presente procedimiento abarca un reactor de bucle que comprende uno o más tramos de sedimentación. El tramo de sedimentación está conectado

35 Cada tramo de sedimentación está conectado a un conducto de descarga dotado de un dispositivo 75 de control de la presión. El dispositivo 75 de control de la presión puede ser cualquier tipo de válvula que pueda permitir la descarga continua de suspensión polimérica espesa mientras proporcione un control de la presión. La suspensión polimérica espesa que fluye a través de los tramos 70 de sedimentación continuamente abiertos puede ser extraída por medio de una o más conducciones 80 de recuperación del producto, llevándola, por ejemplo, a una zona 90 de recuperación del producto. Se usa el sensor 85 para controlar la distribución del flujo.

40 El dispositivo 15, 75 de control de la presión que puede ser usado en la presente invención puede ser cualquier tipo de válvula de control de la presión que pueda permitir la descarga continua de suspensión polimérica espesa. Ejemplos no limitantes de dispositivos de control de la presión adecuados para ser usados en la presente invención son válvulas de control tales como las válvulas esféricas de tipo V descritas en el documento US2004122187 y las válvulas de control de obús excéntrico (denominadas esferas rotatorias), tales como las válvulas Camflex o MaxFlo. Estas válvulas ofrecen el rendimiento dinámico de una válvula esférica convencional en un paquete giratorio. Estas válvulas tienen una ventaja en sus diseños de válvula giratoria y esférica y, por lo tanto, proporcionan una excelente controlabilidad de estrangulamiento en una amplia gama de aplicaciones, y acomodan el flujo de suspensión polimérica espesa.

45 En una realización, la apertura del dispositivo de control de la presión es aumentada periódicamente durante un periodo de tiempo definido. Esto se hace para prevenir cualquier obstrucción en las salidas para garantizar una descarga continua.

50 Los reglajes en el dispositivo de control de la presión en combinación con el mantenimiento de al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto producen una presión ideal en el reactor de bucle. Por lo tanto, se minimizan o pueden incluso evitarse las fluctuaciones en las condiciones de reacción causadas por los cambios de presión en el reactor.

En una realización de la presente invención, la descarga continua se obtiene manteniendo un número definido de tramos de sedimentación abiertos, manteniendo con ello un flujo continuo de suspensión polimérica espesa

descargada al exterior de dicho reactor, mientras se control la presión usando los dispositivos de control de la presión proporcionados en cada salida de cada tramo de sedimentación.

5 El número de tramos de sedimentación continuamente abiertos se controla monitorizando continuamente parámetros relevantes para la operación óptima del tramo de sedimentación. Ejemplos de tales parámetros son, por ejemplo, la proporción entre sólidos poliméricos y reactivos/diluyente transferidos a la sección de recuperación y el tiempo de permanencia de los sólidos poliméricos en los tramos de sedimentación. Una proporción baja entre sólidos poliméricos y reactivos/diluyentes transferidos a la sección de recuperación desencadenará que se pongan en servicio más tramos de sedimentación continuamente abiertos, mientras que mucho tiempo de permanencia de los sólidos poliméricos en los tramos de sedimentación desencadenará que se pongan en servicio un número menor de tramos de sedimentación continuamente abiertos.

10 En una realización, un procedimiento según la presente invención puede comprender, además, la etapa de controlar el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos monitorizando continuamente parámetros seleccionados de la proporción entre sólidos poliméricos y reactivos/diluyente transferidos a la sección de recuperación, el tiempo de permanencia de sólidos poliméricos en los tramos de sedimentación y mezclas de los mismos.

Según la presente invención, se mantiene continuamente abierto al menos un tramo de sedimentación del reactor de bucle. Preferentemente, se mantienen continuamente abiertos de uno a seis tramos de sedimentación; por ejemplo, se mantienen continuamente abiertos uno, dos, tres, cuatro, cinco o seis tramos de sedimentación; más preferentemente, se mantienen continuamente abiertos de uno a cuatro tramos de sedimentación.

20 En una realización de la presente invención, al menos dos tramos de sedimentación son mantenidos continuamente abiertos.

Un tramo de sedimentación continuamente abierto abarca un tramo de sedimentación que tiene su válvula volumétrica completamente abierta y, a la vez, su dispositivo de control de la presión está parcial o completamente abierto.

25 En el procedimiento según la presente invención, el tramo de sedimentación continuamente abierto o los tramos de sedimentación que están en servicio están abiertos, y todos los restantes tramos de sedimentación que están fuera de servicio están cerrados. Por ejemplo, si el reactor comprende seis tramos de sedimentación y un tramo de sedimentación está continuamente abierto, entonces los otros cinco tramos están cerrados (o fuera de servicio). Por ejemplo, si el reactor comprende seis tramos de sedimentación y dos tramos están continuamente abiertos, entonces los otros cuatro tramos están cerrados; etc.

30 La distribución de flujo entre tramos de sedimentación, cuando más de un tramo de sedimentación está continuamente abierto, puede ser controlada por medio de un esquema de control de presión del reactor. En un escenario general, todas las válvulas 15/75 de control pueden tener la misma apertura, configurada por dicho esquema de control. Además, la apertura de las válvulas 15/75 de control puede definirse independientemente para cada tramo de sedimentación monitorizando continuamente los flujos procedentes de cada tramo de sedimentación. Ejemplos de tales flujos son el flujo de reactivos/diluyente a la sección de recuperación, el flujo de sólidos poliméricos a la sección de recuperación y el flujo total transferido a las secciones de recuperación desde cada uno de los tramos de sedimentación.

40 Pueden usarse sensores para monitorizar los flujos, pudiendo ubicarse dichos sensores en los tramos de sedimentación o en los conductos de descarga o en la sección de recuperación.

45 En una realización de la presente invención, el procedimiento puede comprender, además, la etapa de control de una distribución de flujo entre los tramos de sedimentación, cuando más de un tramo de sedimentación está continuamente abierto monitorizando los flujos procedentes de cada tramo de sedimentación, seleccionándose dichos flujos monitorizados del flujo de reactivos/diluyente a la sección de recuperación, del flujo de sólidos poliméricos a la sección de recuperación, del flujo total transferido a las secciones de recuperación de cada uno de los tramos de sedimentación y mezclas de los mismos.

50 La distribución de flujo entre los tramos de sedimentación continuamente abiertos puede ser controlada por medio del sistema de control de la presión del reactor. En un escenario general, todas las válvulas de control pueden tener la misma apertura. La apertura de las válvulas de control también puede definirse independientemente para cada tramo de sedimentación monitorizando continuamente los flujos procedentes de cada tramo de sedimentación. Ejemplos de tales flujos son el flujo de reactivos/diluyente a la sección de recuperación, el flujo de sólidos poliméricos a la sección de recuperación y el flujo total transferido a las secciones de recuperación desde cada uno de los tramos de sedimentación. Pueden usarse sensores para monitorizar los flujos, pudiendo ubicarse dichos sensores en los tramos de sedimentación o en los conductos de descarga o en secciones de recuperación.

55 En una realización de la presente invención, el procedimiento puede comprender, además, la etapa de monitorizar continuamente los flujos procedentes de dichos tramos de sedimentación, seleccionándose dicho flujo monitorizado

del flujo de reactivos/diluyente a la sección de recuperación, del flujo de sólidos poliméricos a la sección de recuperación, del flujo total transferido a las secciones de recuperación y mezclas de los mismos.

5 En una realización preferente, el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos, así como el correspondiente número de dispositivos de control de la presión, se regulan y se sincronizan para mantener una presión constante en el reactor o, alternativamente, mantener una presión constante en el último reactor de la serie del sistema de múltiples reactores.

10 Según la presente invención, el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos y el correspondiente número de dispositivos de control de la presión se regulan y se sincronizan a través de medios informáticos. Estos medios informáticos permiten la regulación y el control de la presión en el reactor para mantener un flujo continuo de suspensión espesa al exterior de dicho reactor que ahora sea ininterrumpido. Pueden usarse otros medios de control, tales como controladores de presión o temperatura y controladores de flujo, transductores de flujo y sensores de flujo para poner más a punto el procedimiento de descarga.

15 El accionamiento y el control de la descarga continua a través de al menos un tramo de sedimentación continuamente abierto pueden implementarse usando equipos analógicos eléctricos, electrónicos digitales, neumáticos, hidráulicos, mecánicos u otros tipos similares o combinaciones de uno o más tipos de equipos tales. En una realización preferente se usan un medio informático y un dispositivo de medición para operar y controlar los parámetros del procedimiento. En la invención pueden usarse ordenadores u otros tipos de dispositivos de control.

El conducto de descarga y/o el tramo de sedimentación pueden estar dotados de un sistema de lavado para permitir el lavado cuando dicho tramo de sedimentación sea retirado del servicio.

20 El procedimiento de polimerización según la invención puede ser llevado a cabo, además, en reactores de múltiples bucles, tales como, por ejemplo, en un reactor de doble bucle como el ilustrado en la Figura 3.

La Figura 3 representa dos reactores 100, 116 de bucle único que están interconectados en serie. El reactor 100 de bucle es el primer reactor de bucle en serie, y el reactor 116 de bucle es el subsiguiente reactor de bucle en serie. Tanto el reactor 100 como el 116 comprenden varios tubos interconectados 104.

25 Preferentemente, las secciones verticales de los segmentos 104 de tubos están dotadas de camisas calefactadas 105. Los reactivos se introducen en los reactores 100 y 116 mediante la conducción 107. El catalizador, opcionalmente junto con un cocatalizador o agente activador, puede ser inyectado en uno de los reactores 100 y 116, o en ambos, por medio del conducto 106. Se hace circular a la suspensión espesa de polimerización de manera direccional por todos los reactores 100, 116 de bucle, según se ilustra mediante las flechas 108, por medio de una o
30 más bombas, tales como la bomba 101 de flujo axial. Las bombas pueden estar accionadas por un motor eléctrico 102. Las bombas pueden estar dotadas de un conjunto de propulsores giratorios 103. El primer reactor 100 está dotado de uno o más tramos 109 de sedimentación conectados a los tubos 104 de dicho reactor 100. Los tramos de sedimentación del primer reactor 100 funcionan de la manera convencional; por ejemplo, la descarga de la suspensión polimérica espesa es secuencial o en lotes. Según la presente invención, el subsiguiente reactor 116
35 está dotado de uno o más tramos 109 de sedimentación conectados a los tubos 104 de dicho reactor 116 y estando al menos un tramo de sedimentación del subsiguiente reactor 116 continuamente abierto para descargar continuamente suspensión polimérica espesa en la sección de recuperación. Los tramos 109 de sedimentación pueden estar dotados de una válvula volumétrica 110. Además, cada salida de los tramos de sedimentación del subsiguiente reactor 116 está dotada de un dispositivo 120 de control de la presión. Corriente abajo, la salida del
40 tramo 109 de sedimentación del primer reactor 100 está conectada a una conducción 112 de transferencia que permite la transferencia de la suspensión polimérica espesa sedimentada en los tramos 109 de sedimentación al subsiguiente reactor 116, preferentemente por medio de una válvula 115 de pistón. Los tramos de sedimentación del primer reactor 100 puede estar dotado de válvulas 111 de control opcionales. Las válvulas 111 pueden ser válvulas de cualquier tipo que pueda permitir la descarga de la suspensión polimérica espesa al subsiguiente reactor de
45 bucle; pueden usarse una válvula angular o válvulas esféricas. Por ejemplo, la válvula 111 puede tener una estructura tal que se impida que se acumule o precipite materia sólida en la porción principal del cuerpo de la válvula. Sin embargo, el tipo y la estructura del dispositivo de control pueden ser seleccionados por las personas expertas en la técnica según se requiera. Junto con la conducción 112 de transferencia, una válvula 114 de tres vías puede desviar el flujo a una zona de recuperación del producto si tienen que usarse múltiples reactores de bucle en
50 una configuración en paralelo. La suspensión polimérica espesa que fluye continuamente a través del al menos un tramo 109 de sedimentación continuamente abierto del subsiguiente reactor 116 puede ser extraída por medio de una o más conducciones 113 de recuperación del producto, por ejemplo, a una zona de recuperación del producto.

Se ha observado que al descargar continuamente una suspensión polimérica espesa de un reactor de bucle o del último reactor de bucle de una serie de múltiples reactores según la presente invención, puede descargarse el
55 reactor de bucle o del subsiguiente reactor un mayor porcentaje en peso de sólidos. Más en particular, la descarga continua de la suspensión polimérica espesa de tramos de sedimentación mejora la eficiencia en la separación del polímero, los reactivos y el diluyente al minimizar la cantidad de reactivos y diluyente transferidos a la sección de recuperación. Además, la presente invención permite establecer condiciones de reacción no fluctuantes en un reactor durante un procedimiento de polimerización. Más en particular, los procedimientos según la presente

5 invención permiten conservar la presión en el reactor en un cierto valor y evitar la fluctuación de la presión en un reactor de polimerización. Además, el procedimiento según la presente invención también mejora la operabilidad y la fiabilidad del procedimiento de polimerización evitando el estancamiento del polímero y optimizando el tiempo de permanencia en los tramos de sedimentación. Además, el procedimiento según la presente invención también garantiza la debida distribución de los flujos entre los conductos de descarga.

Ejemplos

Se produjo un copolímero de etileno-hexeno en presencia de un catalizador Ziegler-Natta dentro de un reactor de doble bucle con diversas configuraciones de la sección de descarga del segundo reactor. Los resultados se resumen en la tabla siguiente:

Descarga del reactor	Nº de tramos de sedimentación	Diámetro de los tramos de sedimentación (mm)	Concentración media de sólidos poliméricos en el reactor de bucle	Concentración media de sólidos poliméricos en las secciones de recuperación	Reducción del flujo de diluyente/reactivos a secciones de recuperación (por tonelada de polímero producido) con respecto al ejemplo comparativo
Descarga continua	-	-	46% (en peso)	46% (en peso)	ejemplo comparativo
Descarga continua	1 (continuamente abierto)	254	46% (en peso)	53% (en peso)	-24%
Descarga continua	2 (continuamente abiertos)	254	46% (en peso)	56% (en peso)	-33%
Descarga discontinua	6	254	46% (en peso)	57% (en peso)	-36% (ejemplo comparativo)

10 Aunque la presente invención ha sido descrita con detalle considerable con referencia a ciertas variaciones preferentes de la misma, son posibles otras variaciones. Por lo tanto, el espíritu y el alcance de las reivindicaciones adjuntas no deben estar limitados a las variaciones preferentes descritas en la presente memoria.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una poliolefina en al menos un reactor de bucle para suspensiones espesas dotado de uno o más tramos de sedimentación, que comprende las etapas de:
 - 5 – introducir en dicho reactor de bucle uno o más reactivos olefínicos, diluyentes, catalizador de polimerización e ingredientes opcionales, y, mientras se hacen circular dichos reactivos olefínicos, diluyentes y catalizador de polimerización en dicho reactor de bucle;
 - polimerizar dichos uno o más reactivos olefínicos para producir una suspensión polimérica espesa que comprende diluyente líquido y partículas sólidas de poliolefina de olefina;
 - 10 – retirar continuamente de dicho reactor una suspensión poliolefínica espesa que comprende partículas de poliolefina y diluyente por medio de dichos uno o más tramos de sedimentación y transferir dichas partículas sólidas de polímero de olefina retiradas de dicho reactor de bucle a una sección de recuperación;

en el que
 cada tramo de sedimentación tiene una entrada conectada al reactor y una salida conectada a la sección de recuperación, y en el que
 15 al menos un tramo de sedimentación está continuamente abierto, permitiendo una retirada continua de dicha suspensión poliolefínica espesa de dicho reactor de bucle, y en el que
 cada salida de dichos uno o más tramos de sedimentación está conectada a la sección de recuperación por medio de al menos un conducto dotado de un dispositivo de control de la presión, y en el que la presión en dicho reactor de bucle es controlada operando dicho dispositivo de control de la presión.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** cada entrada de dichos tramos de sedimentación está conectada a dicho reactor por medio de un conducto de descarga conectado a dicho al menos un reactor de bucle.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que se proporciona al menos un sistema de lavado en cada tramo de sedimentación y/o en cada conducto de descarga.
- 25 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende el aumento periódico de la apertura del dispositivo de control de la presión.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** cada entrada de dichos tramos de sedimentación está conectada a dicho reactor por medio de un conducto de descarga dotado de una válvula volumétrica y **porque** un tramo de sedimentación continuamente abierto es un tramo de sedimentación que tiene abierta la válvula volumétrica de su entrada.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho reactor de bucle está dotado de dos o más tramos de sedimentación.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que al menos dos tramos de sedimentación están continuamente abiertos, permitiendo la retirada continua de dicha suspensión espesa de dicho reactor de bucle.
- 35 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho procedimiento comprende, además, la etapa de monitorizar continuamente el flujo procedente de dichos uno o más tramos de sedimentación, en el que dicho flujo monitorizado es seleccionado del flujo de reactivos a la sección de recuperación, del flujo de diluyente a la sección de recuperación, del flujo de sólidos poliméricos a la sección de recuperación, del flujo total transferido a la sección de recuperación y de combinaciones de los mismos.
- 40 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho procedimiento comprende, además, la etapa de controlar el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos, preferentemente, la etapa de controlar el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos comprende monitorizar uno o más parámetros seleccionados de la proporción entre sólidos poliméricos y reactivos transferidos a la sección de recuperación, de la proporción entre sólidos poliméricos y diluyente transferidos a la sección de recuperación, del tiempo de permanencia de los sólidos poliméricos en cada tramo de sedimentación y de una combinación de los mismos, , preferentemente dicha monitorización es una monitorización continua.
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la etapa de control del número de tramos de sedimentación continuamente abiertos comprende uno o más de:
 - 50 ii) aumentar el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos cuando:
 - la proporción entre sólidos poliméricos y reactivos transferidos a la sección de recuperación es inferior a un primer valor predeterminado; y/o

- la proporción entre sólidos poliméricos y diluyente transferidos a la sección de recuperación es inferior a un primer valor predeterminado; y/o
 - el tiempo de permanencia de los sólidos poliméricos en los tramos de sedimentación es inferior a un primer valor predeterminado;
- 5 iii) disminuir el número de tramos de sedimentación continuamente abiertos cuando:
- la proporción entre sólidos poliméricos y reactivos transferidos a la sección de recuperación es superior a un segundo valor predeterminado; y/o
 - la proporción entre sólidos poliméricos y diluyente transferidos a la sección de recuperación es superior a un segundo valor predeterminado; y/o
 - el tiempo de permanencia de los sólidos poliméricos en los tramos de sedimentación es superior a un segundo valor predeterminado.
- 10
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, **caracterizado porque** al menos dos tramos de sedimentación están continuamente abiertos, permitiendo la retirada continua de dicha suspensión espesa de dicho reactor de bucle, y **porque** dicho procedimiento comprende, además, la etapa de controlar la distribución de flujo entre los tramos de sedimentación continuamente abiertos.
- 15
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** la etapa de control de la distribución de flujo entre los tramos de sedimentación continuamente abiertos comprende:
- i) monitorizar el flujo procedente de cada tramo de sedimentación, en el que dicho flujo monitorizado es seleccionado del flujo de reactivos a la sección de recuperación, del flujo de diluyente a la sección de recuperación, del flujo de sólidos poliméricos a la sección de recuperación, del flujo total transferido a la sección de recuperación desde cada uno de los tramos de sedimentación y de una combinación de los mismos, con preferencia la monitorización es llevada a cabo de manera continua; y
 - ii) regular el flujo monitorizado de al menos un tramo de sedimentación, estando dotada la salida de dicho tramo de sedimentación de una válvula que está continuamente abierta y **porque** dicha válvula es usada para regular el flujo de dicho tramo de sedimentación.
- 20
- 25
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho reactor de bucle es un reactor de bucle único.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho reactor de bucle es el último reactor de un reactor de bucle que comprende al menos dos reactores de bucle conectados en serie.
- 30
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que dicha olefina es etileno.

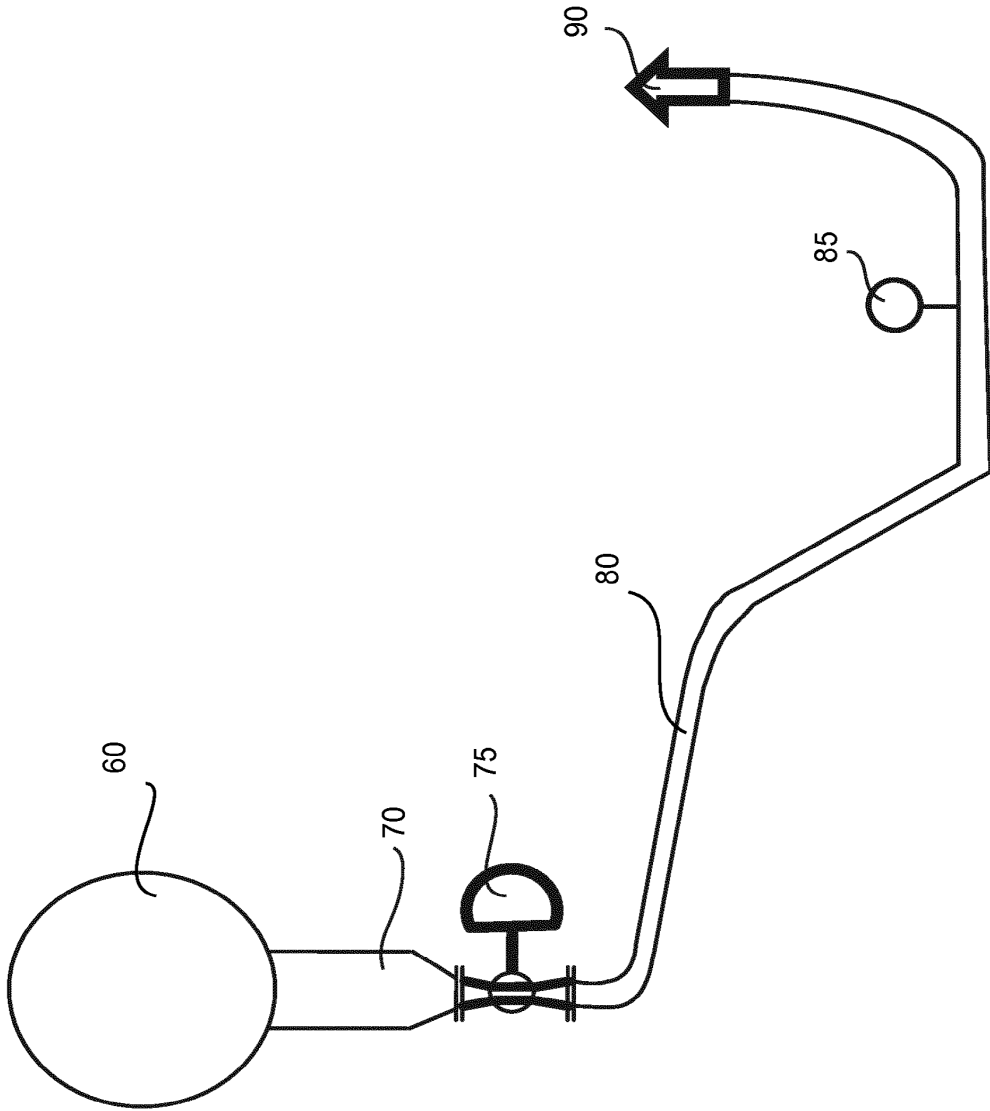


FIG. 2

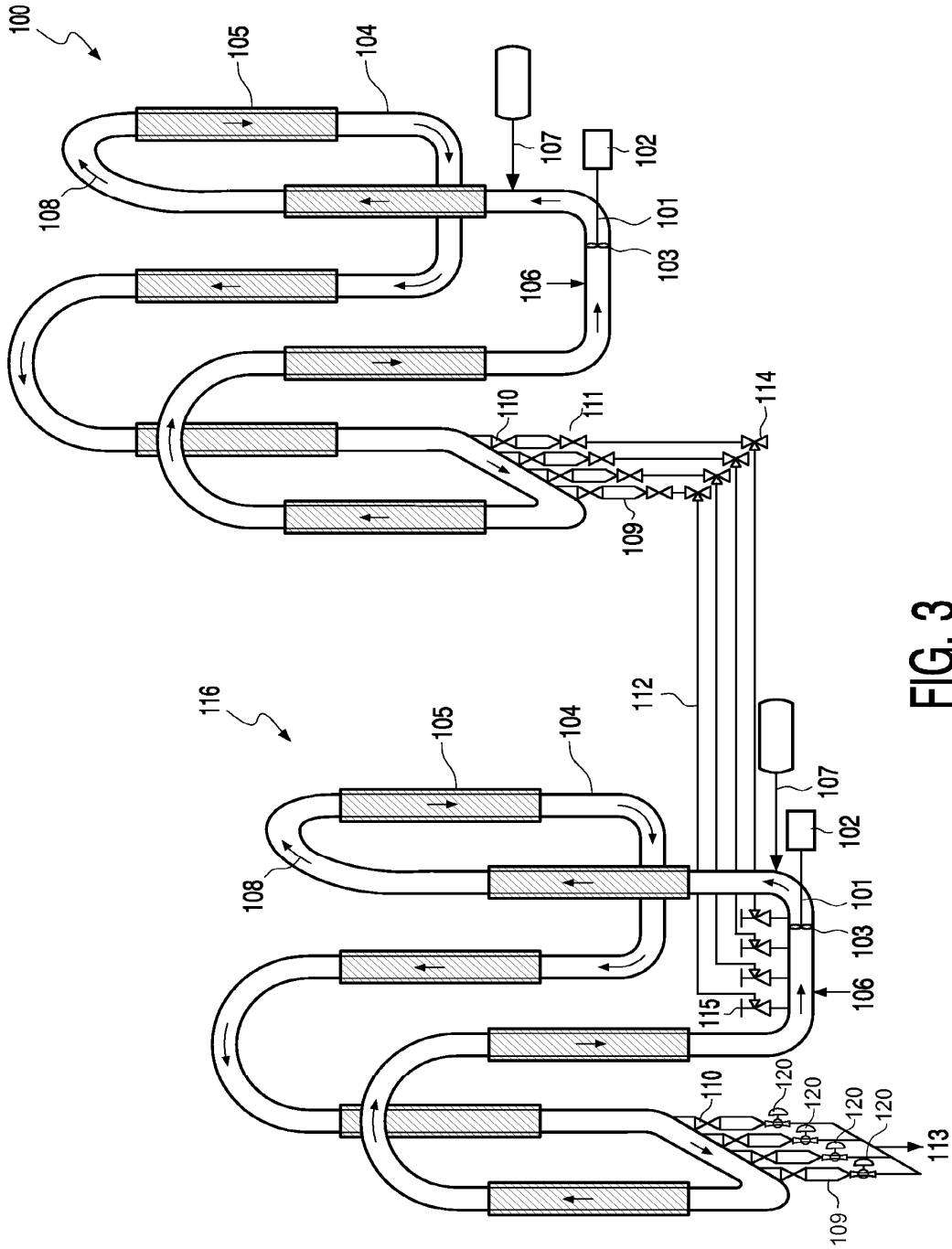


FIG. 3