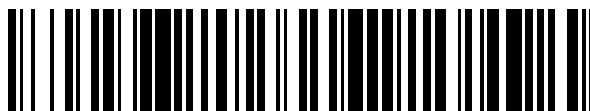


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 318**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2011** **PCT/US2011/063456**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012** **WO12087560**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2011** **E 11805687 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2655432**

54 Título: **Aditivo para procedimientos de polimerización de olefinas**

30 Prioridad:

22.12.2010 US 201061426106 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MARIOTT, WESLEY, R. y
HUSSEIN, F., DAVID

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 640 318 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

Aditivo para procedimientos de polimerización de olefinas

Campo de la invención

Se describen en la presente invención aditivos para uso en procedimientos de polimerización. Más específicamente, se describe en la presente memoria el uso de aditivos de poliéteramina y/o aditivos de óxido de polialquileño en procedimientos de polimerización.

Antecedentes de la invención

Los catalizadores de metalloceno permiten la producción de poliolefinas con propiedades únicas tales como distribuciones de peso molecular estrechas. Estas propiedades a su vez producen un mejor desempeño estructural en productos hechos con los polímeros, tales como mayor resistencia al impacto y claridad en las películas. Si bien los catalizadores de metalloceno han producido polímeros con mejores características, han presentado nuevos desafíos cuando se usaron en sistemas de polimerización tradicionales.

Por ejemplo, cuando los catalizadores de metalloceno se usan en reactores de lecho fluido, se pueden producir "laminado" y el fenómeno de "corrimiento" asociado. Véanse las patentes de EE. UU. núm. 5.436.304 y 5.405.922. El "laminado" es la adherencia de catalizador condensado y de partículas de resina a las paredes del reactor. El "corrimiento" o laminado de la cúpula se produce cuando se forman láminas de polímero fundido en las paredes del reactor, habitualmente en la sección expandida o "cúpula" del reactor, y flujo que corre por las paredes del reactor y se acumula en la base del reactor. El laminado y el corrimiento pueden ser un problema en los reactores comerciales de producción de poliolefinas de fase gaseosa si el riesgo no es correctamente mitigado. El problema se caracteriza por la formación de grandes masas sólidas de polímero en las paredes del reactor. Estas masas sólidas o polímero (las láminas) pueden eventualmente desprenderse de las paredes y caer en la sección de reacción, en donde pueden interferir con la fluidización, bloquear el puerto de descarga del producto y por lo general forzar la interrupción del reactor para limpieza.

Se han desarrollado diversos métodos para controlar el laminado. Estos a menudo implican monitorear las cargas estáticas cerca de la pared del reactor en regiones en donde se sabe que se desarrolla laminado e introducir un agente de control estático al reactor cuando los niveles de estática yacen fuera de un intervalo predeterminado. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE. UU. núm. 4.803.251 y 5.391.657. La carga estática puede monitorearse con una sonda de estática o un indicador de tensión. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE. UU. núm. 4.532.311; 4.855.370; 5.391.657 y 6.548.610. Las sondas de estática convencionales se describen en las patentes de EE. UU. núm. 4.532.311; 5.648.581; y 6.008.662.

Otras referencias incluyen la publicación de solicitud de patente de EE. UU. núm. 2002/103072U.S; patentes de EE. U.U. núm. 5.066.736; 5.126.414; 5.283.278; 5.332.706; 5.427.991; 5.461.123; 5.473.028; 5.492.975; 5.610.244; 5.627.243; 5.643.847; y 5.661.095; publicaciones PCT WO 96/08520; WO 97/06186; WO 97/14721; WO 97/15602; WO 97/27224; WO 99/61485; WO 2005/068507; y publicaciones europeas EP-A 10 549 252; EP 0 811 638 A; y EP 1 106 629 A.

Los agentes antiestática, agentes de control de estática y procedimientos de "aditivos de continuidad" se describen en la publicación de patente de EE. UU. núm. 2005/0148742, las patentes de EE. UU. núm. 4.012.574; 4.555.370; 5.034.480; y 5.034.481; publicaciones europeas EP 0229368 y EP 0 453 1 16, y publicaciones PCT WO 96/11961 y WO 97/46599. La publicación de solicitud de patente de EE. UU. núm. 2008/027185, describe el uso de estearato de aluminio, diestearato de aluminio, aminas etoxiladas, mezclas de copolímero de polisulfona, poliamina polimérica y ácido sulfónico soluble en aceite, así como también mezclas de sales metálicas carboxiladas con compuestos que contienen amina que también se pueden utilizar para controlar los niveles de estática en un reactor.

Los agentes de control de estática, incluidos varios de aquellos anteriormente descritos, pueden resultar en una productividad reducida del catalizador. La productividad reducida puede ser consecuencia de humedad residual en el aditivo. Además, la productividad reducida puede resultar de la interacción del catalizador de polimerización con el agente de control de estática, tal como la reacción o formación de complejo con grupos hidroxilo en los compuestos del agente de control de estática. Dependiendo del agente de control de estática y de la cantidad requerida del agente de control de estática para limitar el laminado, se han observado pérdidas en las actividades del catalizador de 40% o más.

Por tanto, existe la necesidad de aditivos útiles para controlar niveles de estática, y en consecuencia laminado, en reactores de lecho fluido, especialmente para uso con sistemas catalizadores de metalloceno.

Compendio

Se describen en este documento procedimientos de polimerización, que comprenden polimerizar una olefina para formar un polímero a base de olefina en un reactor de polimerización: e introducir un aditivo de poliéteramina al reactor de polimerización en donde el aditivo de poliéteramina comprende una poliéteramina, en donde la

poliéteramina comprende una esqueleto polimérico que termina en por lo menos un grupo amino, en donde el esqueleto polimérico comprende por lo menos un monómero seleccionado entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de tetrametileno; e introducir un catalizador de polimerización de olefina al reactor de polimerización.

- 5 Se describen también procedimientos para copolimerizar etileno y alfa olefina en un reactor de fase gaseosa que utiliza un catalizador de metalloceno, activador y soporte, que comprende: combinar reaccionantes que comprenden etileno y un comonómero en presencia de un catalizador, un activador y un soporte; monitorear la estática en el reactor de fase gaseosa con una sonda seleccionada de una sonda de estática de la línea de reciclaje, una sonda de estática del lecho superior, una sonda de estática de disco anular, una sonda de estática de la placa del distribuidor, y cualquiera de sus combinaciones; mantener la estática en un nivel deseado por uso de un aditivo de poliéteramina, el aditivo de poliéteramina presente en el reactor de fase gaseosa en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 ppmw, en base al peso del polímero producido en el procedimiento.

- 15 También se describe en este documento el uso de una mezcla de aditivos de poliéteramina y uno o más aditivos de continuidad adicionales. Por ejemplo, se puede usar una mezcla de poliéteramina y diestearato de aluminio. En algunas realizaciones, la mezcla de poliéteramina y diestearato de aluminio puede estar presente en el reactor de fase gaseosa en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 ppmw, en base al peso del polímero producido en el procedimiento.

- 20 También se describen en este documento sistemas catalizadores que comprenden un catalizador de polimerización de olefinas y un aditivo de poliéteramina, en donde el aditivo de poliéteramina comprende una poliéteramina en donde la poliéteramina comprende un esqueleto polimérico que termina en por lo menos un grupo amino, en donde el esqueleto polimérico comprende por lo menos un monómero seleccionado entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de tetrametileno, en donde el catalizador de polimerización comprende un catalizador seleccionado entre un catalizador de metalloceno, un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador basado en cromo y cualquiera de sus combinaciones.

25 Descripción detallada

- Antes de describir los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, se ha de entender que a menos que se indique otra cosa, la presente invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metalloceno o similares específicos, ya que tales pueden variar, a menos que se indique concretamente lo contrario. También se ha de entender que la terminología utilizada en este documento tiene como propósito describir realizaciones particulares solamente y no tiene como fin ser limitativa.

También se ha de observar que, tal como se emplean en la memoria y en las reivindicaciones anejas, las formas en singular "un", "una" y "el/la" incluyen los referentes en plural, a menos que se especifique otra cosa.

- 35 Se describe en este documento el uso de aditivos de poliéteramina y/o aditivos de polialquileno en procedimientos de polimerización, tales como aquellos para la producción de polímeros basados en etileno y propileno. Más concretamente, se describe en este documento el uso de aditivos de poliéteramina y/o aditivos de óxido de polialquileno para controlar los niveles de estática y/o reducir la adhesión de partículas de resina o de catalizador en un reactor de polimerización durante la producción de polímeros a base de etileno o propileno. Dichos aditivos pueden ser útiles, por ejemplo, si la polimerización es catalizada con un catalizador de metalloceno. Los aditivos de poliéteramina y/o aditivos de óxido de polialquileno se pueden añadir a un reactor de polimerización para controlar los niveles de estática en el reactor, previniendo, reduciendo o revirtiendo el laminado, el corrimiento y otros eventos de discontinuidad que resultan de los niveles excesivos de estática. En algunas realizaciones, los aditivos de poliéteramina y/o aditivos de óxido de polialquileno se pueden usar en combinación con uno o más aditivos de continuidad adicionales, por ejemplo se puede usar una mezcla de aditivo de poliéteramina y un diestearato de aluminio.

Aditivos de poliéteramina

- Los aditivos de poliéteramina descritos en este documento pueden incluir una poliéteramina. Tal como se emplea en esta memoria, el término "poliéteramina" se refiere a un polímero que contiene un esqueleto de poliéter que termina en por lo menos un grupo amino. El esqueleto de poliéter puede estar basado, por ejemplo, en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de tetrametileno o cualquiera de sus combinaciones. Las poliéteraminas pueden ser, por ejemplo, un copolímero en bloque, un copolímero de injerto o un copolímero en bloque-injerto. En algunas realizaciones, la poliéteramina es un copolímero de dos bloques o un copolímero de tres bloques. En algunas realizaciones, la poliéteramina puede ser un copolímero en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

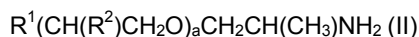
- 55 Las poliéteraminas adecuadas incluyen, por ejemplo, monoaminas, diaminas y triaminas. Por ejemplo, el esqueleto de poliéter puede terminar en por lo menos un grupo amino primario o puede terminar en por lo menos un grupo amino secundario o puede terminar en por lo menos un grupo amino terciario.

Un ejemplo de un aditivo de poliéteramina adecuado incluye una poliéteramina de la siguiente fórmula:



en donde R^1 comprende hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo hidroxil-alquilo o un grupo alquilamina; R^2 comprende hidrógeno o un grupo alquilo; R^3 comprende hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amina o un grupo alquilamina; a es 1 a 50; y b es 1 a 50. En algunas realizaciones, R^1 comprende un grupo alquilo C1 a C3, R^2 comprende hidrógeno o un grupo alquilo C1, y R^3 comprende un grupo amina, tal como un grupo amina primario.

Otro ejemplo de un aditivo de poliéteramina adecuado incluye una poliéteramina de la siguiente fórmula:



en donde R^1 comprende hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amina o un grupo alquilamina; R^2 comprende hidrógeno o un grupo alquilo; y a es 1 a 100. En algunas realizaciones, R^1 comprende un grupo amina, tal como un grupo amina primario, y R^2 comprende hidrógeno o un grupo alquilo C1.

Incluso otro ejemplo de un aditivo de poliéteramina adecuado incluye una poliéterdiamina de la siguiente fórmula:



en donde a es 1 a 50, b es 1 a 50 y c es 1 a 50. En algunas realizaciones, una c más equivale a 2 a 10. En algunas realizaciones, a es 1 a 20. En algunas realizaciones, b es 1 a 10 y c es 1 a 10.

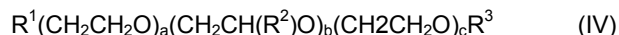
Las poliéteraminas descritas en la presente invención tienen un peso molecular de hasta aproximadamente 500.000 Dalton. Las poliéteraminas tienen un peso molecular promedio en número de menos de aproximadamente 50.000 Dalton; o menos de aproximadamente 25.000 Dalton; o menos de aproximadamente 10.000 Dalton; o menos de aproximadamente 5000 Dalton; o menos de aproximadamente 2500 Dalton. Las poliéteraminas útiles pueden tener un peso molecular promedio en número en el intervalo de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 12.000 Dalton; o en el intervalo de aproximadamente 1.500 a aproximadamente 2.500 Dalton.

Las poliéteraminas descritas en este documento pueden tener una densidad a 25 °C en el intervalo de 0,90 a 1,20 g/ml o 0,97 a 1,10 g/ml o 1,02 a 1,10 g/ml.

Las poliéteraminas adecuadas incluyen aquellas comercializadas por Huntsman Corporation con la marca poliéteraminas JEFFAMINE®. Los ejemplos de poliéteraminas comercialmente disponibles incluyen, aunque sin limitarse a ello: las poliéteraminas de la serie JEFFAMINE® ED, como poliéteramina JEFFAMINE® HK-511, poliéteramina JEFFAMINE® ED-600, poliéteramina JEFFAMINE® ED-900 y poliéteramina JEFFAMINE® ED-2003; las poliéteraminas de la serie JEFFAMINE® M, como poliéteramina JEFFAMINE® M-600, poliéteramina JEFFAMINE® M-1000, JEFFAMINE® M-2005 y poliéteramina JEFFAMINE® M-2070; y las poliéteraminas de la serie JEFFAMINE® D, tales como poliéteramina JEFFAMINE® D-230, poliéteramina JEFFAMINE® D-400, JEFFAMINE® D-2000 y poliéteramina JEFFAMINE® D-4000.

Un ejemplo adicional de un aditivo de poliéteramina útil en las realizaciones descritas en este documento incluye un aditivo de copolímero en bloque de óxido de polialquileno. Los aditivos de copolímero en bloque de óxido de polialquileno de este documento pueden incluir copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno. El copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno puede ser, por ejemplo, un copolímero de dos bloques o de tres bloques. En algunas realizaciones, el copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno es un copolímero de tres bloques que comprende un bloque de óxido de poli(propileno) central con dos bloques de óxido de poli(etileno).

Un ejemplo de un aditivo de copolímero en bloque de óxido de polialquileno adecuado incluye un copolímero en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno de la siguiente fórmula:



en donde R^1 comprende hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo o un grupo alcoxi, R^2 comprende un grupo alquilo, R^3 comprende hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo hidroxilalquilo, a es 1 a 50, b es 1 a 50, y c es mayor que 1. En algunas realizaciones, R^1 comprende un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi, R^2 comprende un grupo alquilo C1 y R^3 comprende hidrógeno o un grupo alquilo.

Los copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno adecuados son aquellos de BASF Corporation con la marca tensioactivos PLURONIC®. Los ejemplos de copolímeros en bloque de óxido de etileno/óxido de propileno comercialmente disponibles incluidos para uso en las realizaciones de la presente invención incluyen, aunque sin limitarse a ello, la serie PLURONIC® L, como el copolímero en bloque PLURONIC® L121.

Además de las características de carga, los aditivos de poliéteramina pueden adherirse a diversas superficies, como metales. Por consiguiente, cuando se añaden a un reactor de polimerización, los aditivos de poliéteramina pueden formar un recubrimiento de película delgada en las paredes del reactor y otras porciones del reactor, como la

superficie de las líneas de alimentación, las líneas de reciclaje y otras superficies expuestas en el reactor. Dichos recubrimientos pueden prevenir el laminado del polímero en dichas superficies, y en algunas realizaciones pueden revertir el laminado que podría haber ocurrido previamente.

Los aditivos de poliéteramina descritos en este documento pueden además ser reactivos con diversos oxigenados. Por lo tanto, los aditivos de poliéteramina pueden además funcionar como un depurador para compuestos que pueden contaminar sitios activos del catalizador. Por ende, en contraste con los agentes de control de estática tradicionales que tienen grupos hidroxilo que pueden contaminar los catalizadores, los aditivos de poliéteramina pueden, por ejemplo, potenciar la actividad depurando las impurezas del catalizador, además de las funciones de control de estática y recubrimiento del reactor.

El aditivo de poliéteramina puede alimentarse a los reactores de polimerización como una disolución o como una suspensión, proporcionando así un medio de transporte eficaz. Por ejemplo, el aditivo de poliéteramina puede mezclarse inicialmente o combinarse con aceite mineral, formando una suspensión que puede alimentarse al reactor de polimerización. En otras realizaciones, el aditivo de poliéteramina se puede mezclar o combinar con un disolvente hidrocarbonado alifático o aromático, antes de alimentarse al reactor. El aditivo de poliéteramina puede además añadirse al reactor en su forma pura sin ningún componente de mezcla adicional.

En algunas realizaciones, el aditivo de poliéteramina se puede mezclar con uno o más aditivos de continuidad adicionales antes de alimentarse al reactor. Por ejemplo, el aditivo de poliéteramina se puede mezclar con diestearato de aluminio antes de alimentarse al reactor. En algunas realizaciones, el aditivo de poliéteramina y diestearato de aluminio se puede combinar con aceite mineral para formar una suspensión antes de alimentarse al reactor.

En algunas realizaciones, el aditivo de poliéteramina se puede combinar/mezclar con un catalizador de polimerización antes de alimentar a un reactor de polimerización. En otras realizaciones, el catalizador de polimerización y el aditivo de poliéteramina se pueden alimentar al reactor de polimerización por separado. En una realización, una alimentación combinada de un catalizador de polimerización y un aditivo de poliéteramina se puede alimentar al reactor en combinación con la adición separada del aditivo de poliéteramina al reactor. Cuando se alimentan al reactor como una alimentación combinada, dichas combinaciones o mezclas de aditivo catalizador/poliéteramina se pueden formar en un recipiente de alimentación o mezclar dentro de líneas de alimentación durante el transporte al reactor.

La cantidad de aditivo o aditivos de poliéteramina añadida al sistema del reactor puede depender del sistema catalizador utilizado, así como también del pre-acondicionamiento del reactor (dichos recubrimientos para controlar la acumulación de estática) y otros factores conocidos por el experto en la técnica. En algunas realizaciones, el aditivo de poliéteramina se puede añadir al reactor en una cantidad que oscila entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 500 partes por millón en peso ("ppmw"). en base a la tasa de producción de polímero (usualmente expresada como libras o kilogramos de polímero por unidad de tiempo). El aditivo de poliéteramina se puede añadir al reactor en una cantidad que oscila entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 500 ppmw; o entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 100 ppmw; o entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50 ppmw. El aditivo de poliéteramina se puede añadir al reactor en una cantidad de aproximadamente 2 ppmw o más, en base a la tasa de producción de polímero. Otros intervalos adecuados para el aditivo de poliéteramina, en base al peso de producción del polímero, incluyen límites inferiores de más de o iguales a 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 15 ppmw y límites superiores de menos de o iguales a 500, 400, 300, 200, 150, 100, 75, 50, 40, 30, 25, 20 ppmw, en donde los intervalos están unidos por cualquier límite inferior o superior descrito anteriormente. En algunas realizaciones, se puede utilizar una mezcla de dos o más aditivos de poliéteramina.

El aditivo de poliéteramina se puede combinar/mezclar con la composición catalítica de polimerización antes de alimentar al reactor de polimerización. El aditivo de poliéteramina puede estar presente en la composición/sistema catalizador de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25% en peso. Dentro de este intervalo, el aditivo de poliéteramina puede estar presente en la composición/sistema catalizador en una proporción mayor o igual a aproximadamente 0,5%, o mayor o igual a aproximadamente 1%, o mayor o igual a aproximadamente 2%, o mayor o igual a aproximadamente 3%, o mayor o igual a aproximadamente 4%, o mayor o igual a aproximadamente 5%, o mayor o igual a aproximadamente 6%, o mayor o igual a aproximadamente 7%, o mayor o igual a aproximadamente 8%, o mayor o igual a aproximadamente 9%, o mayor o igual a aproximadamente 10%, en base al peso total de la composición catalítica. También dentro de este intervalo, el aditivo de poliéteramina puede estar presente en la composición/sistema catalizador alternativamente en una proporción menor o igual a aproximadamente 20%, o menor o igual a aproximadamente 15%, o menor o igual a aproximadamente 10%, en base al peso total de la composición/sistema catalizador.

Los aditivos de poliéteramina se pueden usar como o en un recubrimiento de reactor emplazado durante o antes de llevar a cabo las reacciones de polimerización dentro del reactor. Los distintos métodos para uso de un aditivo de continuidad en recubrimientos de reactores o durante la producción de polímero se describen en los documentos WO 2008/108913, WO 2008/108931, WO 2004/029098, patentes de EE. UU. núm. 6.335.402, 4.532.311 y publicación de solicitud de patente de EE. UU. núm. 2002/026018. Por ejemplo, por lo menos una pared del lecho, una placa del distribuidor y una línea de reciclaje de gas de un reactor de polimerización se pueden poner en

contacto con un aditivo de poliéteramina para formar allí un recubrimiento. La formación del recubrimiento antes de llevar a cabo las reacciones de polimerización dentro del reactor puede reducir o prevenir la formación de láminas en el sistema del reactor durante las reacciones de polimerización subsiguientes. Asimismo, dicho recubrimiento puede ser suficiente para permitir que las reacciones de polimerización se lleven a cabo en ausencia de cualquier aditivo de continuidad o agente de control de estática añadido sin formación importante de láminas dentro del reactor. Los aditivos de continuidad y los agentes de control de estática pueden, desde ya, alimentarse al reactor recubierto, si se desea. Tal como se emplea en la presente memoria, "ausencia de cualquier aditivo de continuidad o agente de control de estática añadido" significa que no se han añadido intencionalmente al reactor aditivos de continuidad ni agentes de control de estática (que no sean los aditivos de poliéteramina y/o aditivos de óxido de polialquileno que pueden funcionar como aditivos de continuidad o agentes de control de estática), y si están presentes en el reactor, lo están en menos de aproximadamente 0,02 ppmw, o menos de aproximadamente 0,01 ppmw, o menos de aproximadamente 0,005 ppmw, en base a la tasa de producción de polímero.

Los aditivos de poliéteramina pueden interactuar con las partículas y otros componentes en el lecho fluido, reduciendo o neutralizando las cargas estáticas relacionadas con la interacción por fricción del catalizador y las partículas de polímero, reaccionando o formando complejo con distintos compuestos que contienen carga que pueden estar presentes o formarse en el reactor, así como también reaccionar o formar complejo con oxigenados y otros contaminantes del catalizador, y recubrir la pared del reactor y las superficies particuladas para reducir la adhesión de las partículas a la pared del reactor.

Aditivos de continuidad

Además de los aditivos de poliéteramina descritos anteriormente, puede también ser conveniente usar uno o más aditivos de continuidad para ayudar a regular los niveles de estática en el reactor. "Aditivos de continuidad", tal como se emplea en este documento, también incluye composiciones químicas comúnmente denominadas en la técnica "agentes de control de estática". Debido al mejor desempeño de los sistemas del reactor y los catalizadores que puede resultar del uso de un aditivo de poliéteramina anteriormente descrito, los aditivos de continuidad se pueden usar en una concentración inferior en los reactores de polimerización en comparación con el uso de aditivos de continuidad solos. Por lo tanto, el impacto que los aditivos de continuidad tienen sobre la productividad del catalizador puede no ser tan importante cuando se usan junto con los aditivos de poliéteramina de acuerdo con las realizaciones del presente documento.

Tal como se emplea en la presente memoria, un agente de control de estática es una composición química que, cuando se introduce en un reactor de lecho fluido, puede influir o promover la carga estática (negativamente, positivamente o a cero) en el lecho fluido. El agente de control de estática específico utilizado puede depender de la naturaleza de la carga de estática, y la opción del agente de control de estática puede variar dependiendo del polímero que se esté produciendo y del catalizador que se esté utilizando. El uso de agentes de control de estática se describe en la patente europea núm. 0229368 y en la patente europea núm. 5.283.278.

Por ejemplo, si la carga estática es negativa, entonces se pueden usar agentes de control de estática tales como compuestos que generan carga positiva. Los agentes que generan carga positiva pueden incluir MgO , ZnO , Al_2O_3 y CuO , por ejemplo. Además, se pueden usar alcoholes, oxígeno y óxido nítrico para controlar cargas estáticas negativas. Véanse las patentes de EE. UU. núm. 4.803.251 y 4.555.370.

Para cargas estáticas positivas, se pueden usar sustancias químicas inorgánicas que generan carga negativa tales como V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 y Fe_2O_3 . A su vez, se pueden usar agua o cetonas que contengan hasta 7 átomos de carbono para reducir una carga positiva.

En algunas realizaciones, se pueden emplear aditivos de continuidad tales como diesterato de aluminio. El aditivo de continuidad utilizado se puede seleccionar por su capacidad de recibir la carga estática en el lecho fluido. Los aditivos de continuidad adecuados pueden también incluir diesterato de aluminio, aminas etoxiladas y composiciones antiestática tales como aquellas provistas por Innospec Inc. con la marca OCTASTAT. Por ejemplo, OCTASTAT 2000 es una mezcla de un copolímero de polisulfona, una poliamina polimérica y un ácido sulfónico soluble en aceite.

Cualquiera de los aditivos de continuidad anteriormente mencionados, además de aquellos descritos, por ejemplo, en el documento WO 01/44322, mencionados bajo el título Sal de metal de carboxilato e incluidas aquellas sustancias químicas y composiciones enumeradas como agentes antiestática, se pueden emplear o bien solos o combinados como un aditivo de continuidad. Por ejemplo, la sal de metal de carboxilato se puede combinar con un agente de control que contenga amina (p. ej., una sal de metal de carboxilato con cualquier miembro de la familia perteneciente a KEMAMINE (disponible de Ciba) o la familia de productos ATMER (disponible de ICI Americas Inc.).

Independientemente de qué aditivos de continuidad se usan, se debe tomar la precaución de seleccionar un aditivo de continuidad adecuado para evitar la introducción de contaminantes en el reactor. Además, en realizaciones seleccionadas, se debe emplear la cantidad más pequeña de aditivos de continuidad necesaria para alinear la carga estática con el intervalo deseado.

En algunas realizaciones, los aditivos de continuidad pueden añadirse al reactor como una combinación de dos o más de los aditivos de continuidad anteriormente enumerados, o como una combinación de un aditivo de continuidad y un aditivo de poliéteramina. El aditivo(s) de continuidad puede añadirse al reactor en la forma de una disolución o una suspensión, y puede añadirse al reactor como una corriente de alimentación individual o combinarse con otras alimentaciones antes de la adición al reactor. Por ejemplo, el aditivo de continuidad se puede combinar con el catalizador o la suspensión catalítica antes de alimentar la mezcla de catalizador-agente de control de estática combinada al reactor.

En algunas realizaciones, los aditivos de continuidad pueden añadirse al reactor en una cantidad que oscila entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 200 ppmw, en base a la tasa de producción de polímero, o entre aproximadamente 2 y aproximadamente 100 ppmw, o entre aproximadamente 2 y aproximadamente 50 ppmw. En otras realizaciones, los aditivos de continuidad pueden añadirse al reactor en una cantidad de aproximadamente 2 ppmw o más, en base a la tasa de producción de polímero.

En algunas realizaciones, una mezcla de un aditivo de poliéteramina y un aditivo de continuidad se puede alimentar al reactor. La relación de peso del aditivo de poliéteramina al aditivo de continuidad puede ser de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 50:50. Otras relaciones de peso adecuadas del aditivo de poliéteramina al aditivo de continuidad pueden incluir una relación de peso de más de o igual a aproximadamente 60:40, aproximadamente 70:30, aproximadamente 80:20 o aproximadamente 90:10.

Por ejemplo, se puede emplear una mezcla de poliéteramina y diestearato de aluminio. En algunas realizaciones, la mezcla de aditivo de poliéteramina y diestearato de aluminio puede estar presente en el reactor de fase gaseosa en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 500 ppmw, en base al peso del polímero producido en el procedimiento.

Procedimiento de polimerización

Las realizaciones para producir las poliolefinas descritas en la presente invención pueden emplear cualquier procedimiento adecuado para la polimerización de olefinas, incluidas cualquier suspensión, disolución, suspensión o procedimiento de fase gaseosa, usando equipos y condiciones de reacción conocidas, y no se limitan a ningún tipo específico de sistema de polimerización.

En general, el procedimiento de polimerización puede ser un procedimiento de fase gaseosa continua tal como un procedimiento de lecho fluido. Un reactor de lecho fluido para uso en el procedimiento de la presente invención por lo general tiene una zona de reacción y una llamada zona de reducción de velocidad (zona de desconexión). La zona de reacción incluye un lecho de partículas poliméricas en desarrollo, partículas poliméricas formadas y una cantidad menor de partículas catalíticas fluidizadas por flujo continuo del monómero gaseoso y diluyente para eliminar el calor de la polimerización en la zona de reacción. Opcionalmente algunos de los gases recirculados pueden enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación de calor de la corriente gaseosa circulante cuando reingresan en la zona de reacción. Un caudal adecuado del flujo de gas se puede determinar fácilmente con un experimento sencillo. La composición de monómero gaseoso en la corriente de gas circulante es una proporción equivalente a aquella en que el producto de polímero particulado y el monómero asociado se retira del reactor, y la composición del gas que pasa por el reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa de estado esencialmente estable dentro de la zona de reacción. El gas que abandona la zona de reacción pasa a la zona de reducción de velocidad en donde las partículas arrastradas son eliminadas. Las partículas arrastradas más finas y el polvo pueden eliminarse en un ciclón y/o filtro más fino. El gas pasa por un intercambiador de calor en donde se elimina el calor de la polimerización, se comprime en un compresor y luego se retorna a la zona de reacción.

Los procedimientos de polimerización de fase gaseosa útiles incluyen aquellos que utilizan un reactor de lecho fluido. Este tipo de reactor, y los medios para operar el reactor, se conocen y describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. núm. 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; 5.541.270; EP-A-0 802 202.

El proceso descrito en este documento es adecuado para la producción de homopolímeros de olefinas, incluidos etileno y/o copolímeros, terpolímeros y similares, de olefinas, incluidos polímeros que comprenden etileno y por lo menos una o más de otras olefinas. Las olefinas pueden ser alfa-olefinas. Las olefinas, por ejemplo, pueden contener entre 2 y 16 átomos de carbono, o entre 3 y 12 átomos de carbono, o entre 4 y 10 átomos de carbono, o entre 4 y 8 átomos de carbono.

En algunas realizaciones, el polietileno se puede preparar mediante el procedimiento descrito en la presente invención. Dicho polietileno puede incluir homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno y por lo menos una alfa-olefina, en donde el contenido de etileno es de por lo menos aproximadamente 50% en peso de los monómeros totales implicados. Las olefinas que se pueden usar incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. También se pueden usar 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 tener lugar la formación de poliolefinas que contienen ramificación de cadena larga.

El contenido de la alfa-olefina incorporada al copolímero puede no ser más de 30% en total, o puede ser entre 3 y 20% en moles. El término "polietileno" se usa en este documento genéricamente para hacer referencia a todos y cada uno de los polímeros que comprenden etileno anteriormente descritos.

En otras realizaciones, los polímeros a base de propileno se pueden preparar con los procedimientos descritos en la presente invención. Dichos polímeros a base de propileno pueden incluir homopolímeros de propileno e interpolímeros de propileno y por lo menos una alfa-olefina en donde el contenido de propileno sea por lo menos aproximadamente 50% en peso de los monómeros totales implicados. Los comonómeros que se pueden utilizar pueden incluir etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpenteno-1, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno y similares. También se pueden usar polienos tales como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitopentadieno, 4-vinilciclohexeno-1, 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, se puede producir la formación de poliolefinas que contienen ramificaciones de cadena larga. En una realización, el contenido de comonómero de alfa-olefinas incorporado al polímero a base de propileno puede no ser mayor que 49% en moles en total, de 3 a 35% en moles en otras realizaciones.

El gas hidrógeno a menudo se usa en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Aumentar la concentración (presión parcial) de hidrógeno puede aumentar el índice de fluidez (MFI) y/o índice de fusión (MI) de la poliolefina generada. El MFI o MI puede entonces estar influenciado por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una relación en moles relativa al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno o una mezcla de etileno y hexeno o propileno. La cantidad de hidrógeno utilizada en los procedimientos de polimerización de la presente invención es una cantidad necesaria para lograr el MFI o MI deseado de la resina de poliolefina final. El caudal para propileno se puede medir de acuerdo con ASTM D 1238 (230°C con 2,16 kg de peso); el índice de fusión (I_2) para polietileno se puede medir de acuerdo con ASTM D 1238 (190°C con 2.16 kg de peso).

Otros procedimientos de fase gaseosa contemplados incluyen procedimientos en serie o múltiples etapas. Por ejemplo, se puede usar un reactor de etapas que emplea dos o más reactores en serie, en donde un reactor puede producir, por ejemplo, un componente de alto peso molecular y otro reactor puede producir un componente de bajo peso molecular. En algunas realizaciones, la poliolefina se produce usando un reactor de fase gaseosa en etapas. Dichos sistemas de polimerización se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. núm. 5.627.242; 5.665.818; y 5.677.375; y en las publicaciones europeas EP- A-0 794 200; EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202 y EP-B-634 421.

En algunas realizaciones, uno o más reactores en el procedimiento de polimerización de fase gaseosa o lecho fluido pueden tener una presión en el intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 70 bar (aproximadamente 10 a aproximadamente 1000 psia), o de aproximadamente 14 a aproximadamente 42 bar (aproximadamente 200 a aproximadamente 600 psia). Uno o más de los reactores pueden tener una temperatura que oscila entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 150°C, o entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 125°C. La temperatura del reactor se puede operar a la mayor temperatura posible tomando en cuenta la temperatura de sinterización del polímero dentro del reactor. En algunas realizaciones, la velocidad del gas superficial en uno o más de los reactores puede oscilar entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 1,1 metros/segundos (aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3,5 pies/segundos), o entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,8 metros/segundo (aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,7 pies/segundo).

Los aditivos de poliéteramina de la presente descripción pueden ser útiles con los sistemas de polimerización de fase gaseosa a presiones superatmosféricas en el intervalo de 0,07 a 68,9 bar (1 a 1000 psig), o de 3,45 a 27,6 bar (50 a 400 psig), o de 6,89 a 24,1 bar (100 a 350 psig), y temperaturas en el intervalo de 30 a 130°C, o de 65 a 110°C, o de 75 a 120°C, o de 80 a 120°C. En algunas realizaciones, las temperaturas de operación pueden ser inferiores a 112°C.

El procedimiento de polimerización puede ser un procedimiento de fase gaseosa continua que incluye las etapas de: (a) introducir una corriente de reciclaje (incluidos monómeros de etileno y alfaolefina) en el reactor; (b) introducir el sistema catalizador soportado; (c) retirar la corriente de reciclaje del reactor; (d) enfriar la corriente de reciclaje; (e) introducir el monómero(s) adicional al reactor para reemplazar el monómero(s) polimerizado; (f) reintroducir la corriente de reciclaje o su porción en el reactor; y (g) retirar un producto polimérico del reactor.

En algunas realizaciones, una o más olefinas, olefinas C_2 a C_{30} o alfaolefinas, incluidos etileno o propileno o sus combinaciones, se pueden polimerizar en presencia de sistemas catalizadores de metaloceno antes de la polimerización principal. La prepolimerización se puede llevar a cabo en lotes o continuamente en la fase gaseosa, de disolución o de suspensión, incluso a presiones elevadas. La prepolimerización puede tener lugar con cualquier monómero de olefina o combinación y/o en presencia de cualquier agente de control de peso molecular tal como hidrógeno. Para ejemplos de procedimientos de prepolimerización, véanse las patentes de EE. UU. núm. 4.748.221, 4.789.359, 4.923.833, 4.921.825, 5.283.278 y 5.705.578 y la publicación europea EP-B-0279 863 y WO 97/44371.

Se puede usar cualquier tipo de catalizador de polimerización, incluidos catalizadores en forma de líquido, y catalizadores heterogéneos o soportados, entre otros, y se puede alimentar al reactor como un líquido, suspensión (mezcla de líquido/sólido), o como un sólido (típicamente gas transportado). Los catalizadores en forma líquida útiles en las realizaciones descritas en este documento deben ser estables y pulverizables o atomizables. Estos catalizadores se pueden usar solos o en distintas combinaciones o mezclas. Por ejemplo, se pueden usar uno o más catalizadores líquidos, uno o más catalizadores sólidos, uno o más catalizadores soportados, o una mezcla de un catalizador líquido y/o un catalizador sólido o soportado, o una mezcla de catalizadores sólidos o soportados. Estos catalizadores se pueden usar con co-catalizadores, activadores y/o promotores conocidos en la técnica. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen:

10 A Catalizadores Ziegler-Natta, incluidos los catalizadores basados en titanio, como aquellos descritos en los núm. de patentes de EE. UU. 4.376.062 y 4.379.758. Los catalizadores Ziegler-Natta se conocen en la técnica, y son típicamente complejos donantes de electrones/magnesio/titanio utilizados junto con un co-catalizador de organoaluminio.

15 B Catalizadores basados en cromo, como aquellos descritos en los núm. de patente de EE. UU. 3.709.853; 3.709.954; y 4.077.904.

C Catalizadores basados en vanadio, como oxiclورو de vanadio y acetilacetato de vanadio, como se describe en la patente de EE. UU. núm. 5.317.036.

D Catalizadores de metalloceno, como aquellos descritos en las patentes de EE. UU. núm. 6.933.258 y 6.894.131.

20 E Formas catiónicas de haluros metálicos, como trihaluros de aluminio.

F Catalizadores de cobalto y sus mezclas, como aquellos descritos en las patentes de EE. UU. núm. 4.472.559 y 4.182.814.

G Catalizadores de níquel y sus mezclas, tales como aquellos descritos en las patentes de EE. UU. núm. 4.155.880 y 4.102.817.

25 H Los catalizadores de metales térreos raros, es decir, aquellos que contienen un metal que tiene un número atómico en la Tabla Periódica de 57 a 103, como aquellos compuestos de cerio, lantano, praseodimio, gadolinio y neodimio. Son especialmente útiles los carboxilatos, alcoholatos, acetilacetatos, haluros (incluidos complejos de éter y alcohol de tricloruro de neodimio), y derivados de alilo de dichos metales. En diversas realizaciones, los compuestos de neodimio, particularmente neodimio neodecanoato, octanoato y versatato, son catalizadores de metales raros particularmente útiles. Se pueden usar catalizadores de metales térreos raros, por ejemplo, para polimerizar butadieno o isopreno.

I Cualquier combinación de uno o más de los catalizadores anteriormente mencionados.

Los ejemplos de compuestos catalíticos Ziegler-Natta adecuados se describen en ZIEGLER CATALYSTS 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt and H. H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995); o en EP 103 120; EP 102 503; EP 0 231 102; EP 0 703 246; RE 33,683; patentes de EE. UU. núm. 4.302.565; 5.518.973; 5.525.678; 5.288.933; 5.290.745; 5.093.415 y 6.562.905. Los ejemplos de dichos catalizadores incluyen aquellos que tienen óxidos de metales de transición del Grupo 4, 5 o 6, alcóxidos y haluros, u óxidos, alcóxidos y compuestos haluro de titanio, circonio o vanadio; opcionalmente en combinación con un compuesto, donantes de electrones de magnesio internos y/o externos (alcoholes, éteres, siloxanos, etc.), aluminio o boro alquilo y haluros de alquilo, y soportes de óxidos inorgánicos.

Se pueden usar los catalizadores de metales de transición de tipo convencionales. Los catalizadores de metales de transición de tipos convencionales incluyen catalizadores Ziegler-Natta en las patentes de EE. UU. núm. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los catalizadores de metales de transición de tipo convencionales se pueden representar con la fórmula: MR_x , en donde M es un metal de los Grupos 3 a 17, o un metal de los Grupos 4 a 6, o un metal del Grupo 4, o titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarboxi; y x es la valencia del metal M. Los ejemplos de R incluyen alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Los compuestos catalíticos de metales de transición de tipo convencionales preferidos incluyen compuestos de metales de transición de los Grupos 3 a 17, o de los Grupos 4 a 12, o de los Grupos 4 a 6.

Los compuestos catalíticos de metales de transición de tipo convencional basados en complejos donantes de electrones de magnesio/titanio se describen, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. núm. 4.302.565 y 4.302.566. También se contemplan los catalizadores derivados de Mg/Ti/Cl/THF.

Los catalizadores de cromo adecuados incluyen cromados di-sustituídos, tales como $CrO_2(OR)_2$, en donde R es trifenilsilano o un alquilo polialcíclico terciario. El sistema catalizador de cromo puede además incluir CrO_3 , cromoceno, silil cromato, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), cromo-2-etil-hexanoato, cromo acetilacetato ($Cr(AcAc)_3$) y

similares. Los catalizadores de cromo ilustrativos se describen además en las patentes de EE. UU. núm. 3.231.550; 3.242.099; y 4.077.904.

Los metallocenos en general se describen por ejemplo en 1 & 2 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS (John Scheirs & W. Kaminsky eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G. G. Hlatky en 181 COORDINATION CHEM. REV. 243-296 (1999) y en particular, para uso en la síntesis de polietileno en 1 METALLOCENE-BASED POLYOLEFINS 261-377 (2000). Los compuestos catalíticos de metalloceno pueden incluir compuestos "medio sándwich" y "sándwich completo" que tienen uno o más ligandos Cp (ciclopentenilo y ligandos isolobales a ciclopentadienilo) unidos a por lo menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos a por lo menos un átomo de metal. En lo sucesivo, se hará referencia a estos compuestos como "metallocenos" o "componentes catalíticos de metalloceno".

Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistemas de anillos, en donde por lo menos una porción de ellos incluye sistemas unidos en n, como ligandos cicloalcadienilo y análogos heterocíclicos. El anillo(s) o sistema(s) de anillos incluyen átomos seleccionados de los átomos de los Grupos 13 a 16, o los átomos que pueden componer los ligandos Cp se pueden seleccionar entre carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre, fósforo, germanio, boro y aluminio, y sus combinaciones, en donde el carbono conforma por lo menos 50% de los miembros del anillo. O, el ligando(s) Cp se puede seleccionar entre ligandos ciclopentadienilo sustituidos e insustituidos y ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cuyos ejemplos no limitativos incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo y otras estructuras. Otros ejemplos no limitativos de dichos ligandos incluyen ciclopentandienilo, ciclopentaphenantrenilo, indenilo, bencindenilo, fluorenilo, octahidrofluorenilo, ciclooctatetraenilo, ciclopentaciclododeceno, fenantrindenilo, 3,4-benzofluorenilo, 9-fenilfluorenilo, 8-H-ciclopent[a]acenaftilenilo, 7H-dibenzofluorenilo, indeno[1,2-9]antreno, tiofenoindenilo, tiofenofluorenilo, sus versiones hidrogenadas (p. ej., 4,5,6,7-tetrahidroindenilo o "H₄1nd"), sus versiones sustituidas y sus versiones heterocíclicas.

Por ejemplo, se puede usar un catalizador de metalloceno representado por la Fórmula (I):



El ion metálico "M" del compuesto catalizador de metalloceno se puede seleccionar de los átomos de los Grupos 3 a 12 y de los átomos del Grupo de lantánido, o se puede seleccionar de los átomos de los Grupos 4, 5 y 6; o se puede seleccionar de los átomos de Ti, Zr, o Hf; y puede ser Zr en algunas realizaciones particulares. Los grupos unidos al átomo de metal "M" son tales que los compuestos descritos a continuación en las fórmulas y estructuras son neutros, a menos que se indique algo distinto. El ligando(s) Cp forma por lo menos un enlace químico con el átomo de metal M para formar el "compuesto catalizador de metalloceno". Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador en el sentido que no son altamente susceptibles a las reacciones de sustitución/abstracción.

En la Fórmula (I), M puede ser como se describió anteriormente y cada X se une químicamente a M; cada grupo Cp se une químicamente a M; y n es 0 o un entero entre 1 y 4, o es o bien 1 o 2.

Los ligandos representados por Cp^A y Cp^B en la fórmula (I) pueden ser los mismos o distintos ligandos ciclopentadienilo o ligandos isolobales a ciclopentadienilo, en donde o bien uno o ambos pueden contener heteroátomos y o bien uno o ambos pueden estar sustituidos con un grupo R. Cp^A y Cp^B se pueden seleccionar independientemente entre ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno.

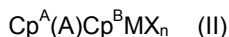
Independientemente, cada Cp^A y Cp^B de fórmula (I) puede estar insustituido o sustituido con uno cualquiera o una combinación de grupos sustituyentes R. Los ejemplos no limitativos de grupos sustituyentes R utilizados en la Fórmula (I) incluyen radicales hidrógeno, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenos, alquenos inferiores, alquenos sustituidos, heteroalquenos, alquinos, alquinos inferiores, alquinos sustituidos, heteroalquinos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenos, haloalquinos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroños, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcóxicarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil y dialquilcarbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y sus combinaciones.

Los ejemplos no limitativos más particulares de sustituyentes alquilo R asociados con la Fórmula (I) incluyen grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, fenilo, metilfenilo y terc-butilfenilo y similares, incluidos todos sus isómeros, por ejemplo, butilo terciario, isopropilo y similares. Otros radicales posibles incluyen alquilos y arilos sustituidos tales como, por ejemplo, radicales organometaloides sustituidos en fluorometilo, fluoroetilo, difluoroetilo, yodopropilo, bromohexilo, clorobencilo e hidrocarbilo, incluidos trimetilsililo, trimetilgermilo, metildietilsililo y similares; y radicales organometaloides sustituidos en halocarbilo como tris(trifluorometil)sililo, metilbis(difluorometil)sililo, bromometildimetilgermilo y similares; y radicales de boro disustituido como dimetilboro, por ejemplo; y radicales del Grupo 15 disustituidos, como dimetilamina, dimetilfosfina, difenilamina, metilfenilfosfina, radicales del Grupo 16 como metoxi, etoxi, propoxi, fenoxi, metilsulfuro y etilsulfuro. Otros sustituyentes R incluyen

olefinas tales como, aunque sin limitarse a ello, sustituyentes olefinicamente insaturados como ligandos terminados en vinilo, por ejemplo 3-butenilo, 2-propenilo, 5-hexenilo y similares. En algunas realizaciones, por lo menos dos grupos R, como dos grupos R adyacentes, se unen para formar una estructura anular que tiene entre 3 y 30 átomos seleccionados entre carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, silicio, germanio, aluminio, boro y sus combinaciones. Además, un grupo sustituyente R tal como 1-butanilo puede formar una asociación de enlace con el elemento M.

Cada X en la Fórmula (I) se puede seleccionar independientemente entre iones de halógeno, hidruros, hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, aminas, cicloalquilos, acilos, aroilos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoilos, alquil y dialquil carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y sus combinaciones. En algunas realizaciones, X se selecciona entre alquilos C₁ a C₁₂, alquenilos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alcoxis C₁ a C₁₂, ariloxis C₆ a C₁₆, alquilariloxis C₇ a C₁₆, fluoroalquilos C₁ a C₁₂, fluoroarilos C₆ a C₁₂, e hidrocarburos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂ y sus derivados sustituidos; o X se selecciona entre hidruro, iones de halógeno, alquilos C₁ a C₆, alquenilos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alcoxis C₁ a C₆, ariloxis C₆ a C₁₄, alquilariloxis C₇ a C₁₆, alquilcarboxilatos C₁ a C₆, alquilcarboxilatos fluorados C₁ a C₆, arilcarboxilatos C₆ a C₁₂, alquilcarboxilatos C₇ a C₁₈, fluoroalquilos C₁ a C₆, fluoroalquenilos C₂ a C₆, y fluoroalquilarilos C₇ a C₁₈; o X se selecciona entre hidruro, cloruro, fluoruro, metilo, fenilo, fenoxis, benzoxi, tosilo, fluorometilos y fluorofenilos; o X se selecciona entre alquilos C₁ a C₁₂, alquenilos C₂ a C₁₂, arilos C₆ a C₁₂, alquilarilos C₇ a C₂₀, alquilos sustituidos C₁ a C₁₂, arilos sustituidos C₆ a C₁₂, alquilarilos sustituidos C₇ a C₂₀ y alquilos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂, arilos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂, y alquilarilos que contienen heteroátomos C₁ a C₁₂; o X se selecciona entre cloruro, fluoruro, alquilos C₁ a C₆, alquenilos C₂ a C₆, alquilarilos C₇ a C₁₈, alquilos halogenados C₁ a C₆, alquenilos halogenados C₂ a C₆ y alquilarilos halogenados C₇ a C₁₈; o X se selecciona entre flúor, metilo, etilo, propilo, fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, fluorometilos (mono-, di- y trifluorometilos) y fluorofenilos (mono-, di-, tri-, tetra- y pentafluorofenilos).

El compuesto y/o componente catalizador de metaloceno puede incluir aquellos de Fórmula (I) en donde Cp^A y Cp^B están unidos en puente uno con el otro mediante por lo menos un grupo puente, (A), de modo tal que la estructura está representada por la Fórmula (II):



Estos compuestos en puente representados por la fórmula (II) se conocen como "metalocenos en puente" Cp^A, Cp^B, M, X y n son como se definieron anteriormente para la Fórmula (I); y en donde cada ligando Cp está químicamente unido a M, y (A) está químicamente unido a cada Cp. Los ejemplos no limitativos del grupo puente (A) incluyen alquilos divalentes, alquilos inferiores divalentes, alquilos sustituidos divalentes, heteroalquilos divalentes, alquenilos divalentes, alquenilos inferiores divalentes, alquenilos sustituidos divalentes, heteroalquenilos divalentes, alquinilos divalentes, alquinilos inferiores divalentes, alquinilos sustituidos divalentes, heteroalquinilos divalentes, alcoxis divalentes, alcoxis inferiores divalentes, ariloxis divalentes, alquiltios divalentes, alquiltios inferiores divalentes, ariltios divalentes, arilos divalentes, arilos sustituidos divalentes, heteroarilos divalentes, aralquilos divalentes, aralquilenos divalentes, alcarilos divalentes, alcarilenos divalentes, haloalquilos divalentes, haloalquenilos divalentes, haloalquinilos divalentes, heteroalquilos divalentes, heterociclos divalentes, heteroarilos divalentes, grupos que contienen heteroátomos divalentes, hidrocarbilos divalentes, hidrocarbilos inferiores divalentes, hidrocarbilos sustituidos divalentes, heterohidrocarbilos divalentes, sililos divalentes, borilos divalentes, fosfinos divalentes, fosfinas divalentes, aminos divalentes, aminas divalentes, éteres divalentes, tioéteres divalentes. Los ejemplos no limitativos adicionales del grupo puente A incluyen grupos hidrocarbonados divalentes que contienen por lo menos un átomo del Grupo 13 a 16, tal como, aunque sin limitarse a ello, por lo menos uno de un átomo de carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, aluminio, boro, germanio y estaño, y sus combinaciones; en donde el heteroátomo puede además ser alquilo o arilo C₁ a C₁₂ sustituido para satisfacer la valencia neutra. El grupo puente (A) puede además contener grupos sustituyentes R como se definió anteriormente para la fórmula (1), como radicales halógeno y hierro. Los ejemplos no limitativos más particulares del grupo puente (A) se representan mediante alquilenos C₁ a C₆, alquilenos sustituidos C₁ a C₆, oxígeno, azufre, R'₂C=, R'₂Si=, -Si(R')₂Si(R')₂-, R'₂Ge=, R'P= (en donde "=" representa dos enlaces químicos), en donde R' se selecciona independientemente entre los hidruro, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, halocarbilo, halocarbilo sustituido, organometaloide sustituido en hidrocarbilo, organometaloide sustituido en halocarbilo, boro disustituido, átomos disustituidos del Grupo 15, átomos sustituidos del Grupo 16 y radical halógeno; y en donde dos o más R' pueden estar unidos para formar un anillo o sistema de anillos. En algunas realizaciones, el componente catalizador de metaloceno en puente de Fórmula (II) tiene dos o más grupos puente (A).

Otros ejemplos no limitativos del grupo puente (A) incluyen metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, difenilmetileno, 1,2-dimetiletieno, 1,2-difeniletieno, 1,1,2,2-tetrametiletieno, dimetilsililo, dietilsililo, metil-etilsililo, trifluorometilbutilsililo, bis(trifluorometil)sililo, di(n-butil)sililo, di(n-propil)sililo, di(i-propil)sililo, di(n-hexil)sililo, diciohexilsililo, difenilsililo, ciclohexilfenilsililo, t-butilciclohexilsililo, di(t-butilfenil)sililo, di(p-tolil)sililo y los

correspondientes restos en los que el átomo de Si se reemplaza con un átomo de Ge o C; dimetilsililo, dietilsililo, dimetilgermilo y dietilgermilo.

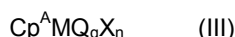
En la Fórmula (II), el grupo puente (A) puede también ser cíclico, comprendiendo por ejemplo 4 a 10 miembros del anillo, o 5 a 7 miembros del anillo. Los miembros del anillo se pueden seleccionar entre los elementos anteriormente mencionados, o entre uno o más de B, C, Si, Ge, N y O. Los ejemplos no limitativos de estructuras anulares que pueden estar presentes como parte del resto puente son ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno y los correspondientes anillos en los que uno o dos átomos de carbono se reemplazan con por lo menos uno de Si, Ge, N y O, en particular, Si y Ge. La disposición de enlace entre el anillo y los grupos Cp puede ser o bien cis-, trans-, o una combinación.

- 5 Los grupos puente cíclicos (A) pueden estar saturados o insaturados y/o portar uno o más sustituyentes y/o condensarse a una o más de otras estructuras anulares. Si están presentes, uno o más sustituyentes se seleccionan entre hidrocarbilo (p. ej., alquilo tal como metilo) y halógeno (p. ej., F, Cl) en una realización. Uno o más de los grupos Cp a los que pueden estar opcionalmente condensados los restos puente cíclicos anteriormente mencionados pueden ser saturados o insaturados y seleccionarse entre aquellos que tienen entre 4 y 10, más particularmente 5, 6 o 7 miembros del anillo (seleccionados entre C, N, O y S en una realización particular) tal como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo. A su vez, estas estructuras anulares pueden por sí mismas condensarse, tal como por ejemplo en el caso de un grupo naftilo. Asimismo, estas estructuras anulares (opcionalmente condensadas) pueden portar uno o más sustituyentes. Los ejemplos ilustrativos no limitativos de estos sustituyentes son grupos hidrocarbilo (particularmente alquilo) y átomos de halógeno.

- 10 Los ligandos Cp^A y Cp^B de fórmula (I) y (II) son diferentes uno del otro en algunas realizaciones, e iguales entre sí en otras realizaciones.

Los componentes catalizadores de metalloceno pueden incluir compuestos de metalloceno de monoligando (p. ej., componentes catalizadores de monociclopentadienilo), como aquellos descritos en el documento WO 93/08221, por ejemplo.

- 25 Incluso en otro aspecto, el por lo menos un componente catalizador de metalloceno es un metalloceno no en puente "medio sándwich" representado por la fórmula (III):



- 30 en donde Cp^A se define como para los grupos Cp en la Fórmula (I) y es un ligando que está enlazado a M; cada Q está independientemente enlazado a M; Q está también enlazado a Cp^A ; X es un grupo saliente descrito anteriormente en la Fórmula (I); n oscila entre 0 y 3, y es 1 o 2; q oscila entre 0 y 3, o es 1 o 2. En algunas realizaciones, Cp^A se selecciona entre ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo, su versión sustituida y sus combinaciones.

- 35 En la Fórmula (III), Q se selecciona entre ROO' , $RO-$, $R(O)-$, $-NR-$, $-CR_2-$, $-S-$, $-NR_2$, $-CR_3$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$, H , y grupos arilo sustituidos e insustituidos, en donde R se selecciona entre hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbiloalquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, tioxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos, heterociclos, heteroarilos, grupos que contienen heteroátomos, sililos, borilos, fosfinos, fosfinas, aminos, amines, cicloalquilos, acilos, aroílos, alquiltios, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxycarbonilos, ariloxycarbonilos, carbamoílos, alquil- y dialquil-carbamoílos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y sus combinaciones. En algunas realizaciones, R se selecciona entre alquilos C_1 a C_6 , arilos C_6 a C_{12} , alquilaminos C_1 a C_6 , alquilaminas C_6 a C_{12} , alcoxis C_1 a C_6 , ariloxis C_6 a C_{12} , y similares. Los ejemplos no limitativos de Q incluyen carbamatos C_1 a C_{12} , carboxilatos C_1 a C_{12} (p. ej., pivalato), alilos C_2 a C_{20} , y restos heteroalilo C_2 a C_{20} .

- 45 Descritos de otro modo, los metallocenos "medio sándwich" anteriormente mencionados se pueden describir como en la Fórmula (IV), como se describen, por ejemplo, en el documento US 6.069.213:



- 50 en donde M, Cp^A , X y n son como se definió anteriormente; Q_2GZ forma una unidad de ligando polidentado (p. ej., pivalato), en donde por lo menos uno de los grupos Q forma un enlace con M, y se define de modo tal que cada Q se selecciona independientemente entre $-O-$, $-NR-$, $-CR_2-$ y $-S-$; G es o bien carbono o silicio; y Z se selecciona entre R, $-OR$, $-NR_2$, $-CR_3$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$ e hidruro, siempre que cuando Q sea $-NR-$, Z se seleccione entre $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, $-SiR_3$, $-PR_2$; y siempre que la valencia neutra para Q se satisfaga con Z; y en donde cada R se selecciona independientemente entre hidrocarbilos, hidrocarbilos inferiores, hidrocarbilos sustituidos, heterohidrocarbilos, alquilos, alquilos inferiores, alquilos sustituidos, heteroalquilos, alquenilos, alquenilos inferiores, alquenilos sustituidos, heteroalquenilos, alquinilos, alquinilos inferiores, alquinilos sustituidos, heteroalquinilos, alcoxis, alcoxis inferiores, ariloxis, hidroxilos, alquiltios, alquiltios inferiores, ariltios, toxis, arilos, arilos sustituidos, heteroarilos, aralquilos, aralquilenos, alcarilos, alcarilenos, haluros, haloalquilos, haloalquenilos, haloalquinilos, heteroalquilos,

5

10

35

45

50

55

Los compuestos catalizadores descritos pueden además combinarse con uno o más materiales de soporte o vehículos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el activador se pone en contacto con un soporte para formar un

activador soportado en donde el activador se deposita en, en contacto con, vaporizado con, enlazado a, o incorporado dentro, adsorbido o absorbido en, o sobre, un soporte o vehículo.

Los materiales de soporte pueden incluir materiales de soporte inorgánicos u orgánicos, como un material de soporte poroso. Los ejemplos no limitativos de materiales de soporte inorgánicos incluyen óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. Otros vehículos incluyen materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, como poliestireno divinil benceno, poliolefinas o compuestos poliméricos, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de estos.

Los materiales de soporte pueden incluir óxidos inorgánicos que incluyen óxidos metálicos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 o 14, como sílice, sílice de humo, aluminio, sílice-aluminio y sus mezclas. Otros soportes útiles incluyen magnesio, titanio, zirconio, cloruro de magnesio, montmorillonita, filosilicato, zeolitas, talco, arcillas y similares. También se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-aluminio, sílice-titanio y similares. Los materiales de soporte adicionales pueden incluir aquellos polímeros acrílicos porosos descritos en el documento EP 0 767 184. Otros materiales de soporte incluyen nanocompuestos, como se describe en el documento PCT WO 99/47598, aerogeles, como se describe en el documento WO 99/48605, esferulitas, como se describe en la patente de EE. UU. núm. 5.972.510, y esferas poliméricas, como se describe en el documento WO 99/50311.

El material de soporte, tal como óxidos inorgánicos, puede tener un área de superficie en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 700 m²/g, un volumen de poro en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4 cc/g, y un tamaño de partícula promedio en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1000 µm. En algunas realizaciones, el área de superficie del soporte puede oscilar entre aproximadamente 50 y aproximadamente 500 m²/g, el volumen de poro oscila entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3,5 cc/g, y el tamaño de partícula promedio oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 500 µm. En algunas realizaciones, el área de superficie del soporte oscila entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1000 m²/g, el volumen de poro oscila entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 5,0 cc/g, y el tamaño de partícula promedio oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 µm, o entre aproximadamente 1 y aproximadamente 60 µm. El tamaño de poro promedio del material de soporte puede estar en el intervalo de 10 a 1000 Å; o de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 Å; o de aproximadamente 75 a aproximadamente 450 Å.

Se conocen varios métodos en la técnica para producir un activador soportado o combinar un activador con un material de soporte. En algunas realizaciones, el material de soporte se trata químicamente y/o se deshidrata antes de combinar con el compuesto catalizador, el activador y/o el sistema catalizador. En algunas realizaciones, el material de soporte puede tener diversos niveles de deshidratación, tal como los que se pueden alcanzar secando el material de soporte a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 1000°C.

En algunas realizaciones, la sílice deshidratada se puede poner en contacto con un compuesto de organoaluminio o alumoxano. Específicamente en la realización en la que se utiliza un compuesto de organoaluminio, el activador se forma *in situ* en el material de soporte como resultado de la reacción, por ejemplo, de trimetilaluminio y agua.

El activador soportado se forma preparando, en un recipiente agitado, controlado por temperatura y presión, una disolución del activador y un disolvente adecuado, luego añadiendo el material de soporte a temperaturas entre 0°C y 100°C, poniendo en contacto el soporte con la disolución activadora, luego usando una combinación de calor y presión para eliminar el disolvente a fin de producir un polvo fluido. Las temperaturas pueden oscilar entre 40 y 120°C y presiones entre 5 psia y 20 psia (34,5 a 138 kPa). Un barrido de gas inerte también se puede utilizar para ayudar a eliminar el disolvente. Se pueden utilizar órdenes alternativos de adición, como suspender el material de soporte en un disolvente apropiado, luego añadir el activador.

El porcentaje en peso del activador del material de soporte puede oscilar entre aproximadamente 10 por ciento en peso y aproximadamente 70 por ciento en peso, o en el intervalo de aproximadamente 15 por ciento en peso y aproximadamente 60 por ciento en peso, o en el intervalo de aproximadamente 20 por ciento en peso y aproximadamente 50 por ciento en peso, o en el intervalo de aproximadamente 20 por ciento en peso y aproximadamente 40 por ciento en peso.

Los sistemas catalizadores soportados convencionales útiles en las realizaciones descritas en este documento incluyen aquellos sistemas catalizadores soportados que se forman poniendo en contacto un material de soporte, un activador y un compuesto catalizador en diversas formas bajo una diversidad de condiciones fuera de un aparato alimentador de catalizador. Los ejemplos de métodos convencionales de sistemas catalizadores de metaloceno se describen en las patentes de EE. UU. núm. 4.701.432, 4.808.561, 4.912.075, 4.925.821, 4.937.217, 5.008.228, 5.238.892, 5.240.894, 5.332.706, 5.346.925, 5.422.325, 5.466.649, 5.466.766, 5.468.702, 5.529.965, 5.554.704, 5.629.253, 5.639.835, 5.625.015, 5.643.847, 5.665.665, 5.698.487, 5.714.424, 5.723.400, 5.723.402, 5.731.261, 5.759.940, 5.767.032, 5.770.664, 5.846.895, 5.939.348, 5.468.872, 6.090.740 y las publicaciones PCT WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187 y WO 97/02297 y EP-B1-0 685 494.

Los componentes catalizadores, por ejemplo, un compuesto catalizador, activador y soporte, se pueden alimentar al reactor de polimerización como una suspensión de aceite mineral. Las concentraciones de sólidos en aceite pueden oscilar entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50 por ciento en peso, o entre aproximadamente 10 y aproximadamente 25 por ciento en peso.

- 5 Los compuestos catalizadores, activadores y soportes opcionales de la presente invención pueden también secarse por aspersión separadamente o juntos antes de inyectarse al reactor. El catalizador secado por aspersión se puede usar como un polvo o sólido o se puede colocar en un diluyente y suspender en el reactor. En otras realizaciones, los compuestos catalizadores y los activadores utilizados en la presente invención no están soportados.

- 10 Los procedimientos descritos en este documento pueden opcionalmente usarse en materiales particulados como auxiliares de fluidización. Estos materiales particulados inertes pueden incluir negro de carbón, sílice, talco y arcillas, además de materiales poliméricos inertes. El negro de carbón, por ejemplo, tiene un tamaño de partícula primario de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 nanómetros, un tamaño promedio de agregado de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 micrómetros, y un área de superficie específica de aproximadamente 30 a aproximadamente 1500 m²/g. La sílice tiene un tamaño de partícula primario de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 nanómetros, un tamaño promedio de agregado de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 30 micrómetros, y un área de superficie específica de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g. La arcilla, el talco y los materiales poliméricos tienen un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 micrómetros y un área de superficie de aproximadamente 3 a 30 m²/g. Estos materiales particulados inertes se pueden usar en cantidades que oscilan entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 80%, o entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50%, en base al peso del producto final. Son específicamente útiles para la polimerización de polímeros pegajosos como los que se describen en las patentes de EE. UU. núm. 4.994.534 y 5.304.588.

- 25 Los agentes de transferencia de cadena, promotores, agentes depuradores y otros aditivos pueden usarse, y a menudo se usan, en los procedimientos de polimerización descritos en esta memoria. Los agentes de transferencia de cadena a menudo se utilizan para controlar el peso molecular del polímero. Los ejemplos de estos compuestos son hidrógeno y metales alcalinos de la fórmula general M^xR_y, en donde M es un metal del Grupo 3-12, x es el estado de oxidación del metal, típicamente 1, 2, 3, 4, 5 o 6, en donde cada R es independientemente un alquilo o arilo, y es 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6. En algunas realizaciones, se utiliza un zinc alquilo, tal como dietil zinc. Los promotores típicos pueden incluir hidrocarburos halogenados tales como CHCl₃, CFCI₃, CH₃-CCl₃, CF₂Cl-CCl₃ y etiltricloroacetato. Los expertos en la técnica conocen dichos promotores, que se describen, por ejemplo, en la patente de EE. UU. núm. 4.988.783. Otros compuestos organometálicos tales como agentes depuradores para contaminantes pueden también utilizarse para incrementar la actividad del catalizador. Los ejemplos de estos compuestos incluyen alquilmetales, como aluminio alquilo, por ejemplo, triisobutilaluminio. Algunos compuestos se pueden usar para neutralizar la estática en el reactor de lecho fluido, otros conocidos como promotores más que como agentes antiestática, pueden forzar de manera consistente la estática de positiva a negativa o de negativa a positiva. Estos aditivos se pueden añadir a los bucles de circulación, al tubo ascendente y/o al tubo descendente por separado o independientemente del catalizador líquido si son sólidos, o como parte del catalizador siempre que no interfieran con la atomización deseada. Para ser parte de la disolución del catalizador, los aditivos deben ser líquidos o capaces de disolverse en la disolución del catalizador.

- 40 En algunas realizaciones, el procedimiento de fase gaseosa puede operarse en presencia de un sistema catalizador de tipo metaloceno y en ausencia o esencialmente libre de cualquier depurador, como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio, dibutil zinc y similares. Por "esencialmente libre", se entiende que estos compuestos no se añaden intencionalmente al reactor ni a ningún componente del reactor, y si están presentes en el reactor, lo están en menos de 1 ppm.

- 45 Los reactores descritos en esta memoria pueden ser capaces de producir más de 500 lbs de polímero por hora (227 kg/h) a aproximadamente 300.000 lbs/h (136.000 kg/h) o más de polímero, o preferiblemente más de 1000 lbs/h (455 kg/h), o más de 10.000 lbs/h (4540 kg/h), o más de 25.000 lbs/h (11.300 kg/h), o más de 35.000 lbs/h (15.900 kg/h), o más de 50.000 lbs/h (22.700 Kg/h), o preferiblemente más de 65.000 lbs/h (29.000 kg/h) a más de 150.000 lbs/h (68.100 kg/h).

- 50 Los polímeros producidos por los procedimientos descritos en esta memoria se pueden usar en una amplia variedad de productos y aplicaciones de uso final. Los polímeros producidos pueden incluir polietileno de baja densidad lineal, elastómeros, plastómeros, polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media, polietileno de baja densidad, homopolímeros de polipropileno y copolímeros de polipropileno, incluidos copolímeros aleatorios y copolímeros de impacto.

- 55 Los polímeros típicamente polímeros basados en etileno, tienen una densidad, por ejemplo, en el intervalo de 0,86 g/cc a 0,97 g/cc, o en el intervalo de 0,88 g/cc a 0,965 g/cc, o en el intervalo de 0,900 g/cc a 0,96 g/cc. La densidad se mide de acuerdo con ASTM-D-1238.

Los polímeros producidos por los procedimientos descritos en este documento y sus mezclas son útiles en dichas operaciones de formación tales como película, lámina y extrusión y coextrusión de fibra, además de moldeado

soplado, moldeado por inyección y moldeado rotatorio. Las películas incluyen películas sopladas o fundidas formadas por co-extrusión o por laminación útiles tales como película retráctil, película de adhesión, película expansible, películas protectoras, películas orientadas, envases de refrigerios, bolsas resistentes, bolsas de comestibles, envases de alimentos horneados y congelados, embalajes médicos, recubrimientos industriales, membranas, etc., aplicaciones en contacto con alimentos y no en contacto con alimentos.

Los procedimientos de polimerización descritos en este documento pueden también operarse en un modo de condensación, similar a aquellos descritos en las patentes de EE. UU. núm. 4.543.399, 4.588.790, 4.994.534, 5.352.749, 5.462.999 y 6.489.408, y en la publicación de solicitud de patente de EE. UU. 2005/0137364. Los procedimientos en modo de condensación se pueden usar para lograr capacidades de enfriamiento superiores y, en consecuencia, una productividad del reactor superior. Además de fluidos condensables del procedimiento de polimerización propiamente dicho, incluidos monómero(s) y co-monómero(s), se pueden introducir otros fluidos condensables inertes a la polimerización para inducir una operación en modo de condensación como mediante los procedimientos descritos en la patente de EE. UU. 5.436.304.

Medición y control de estática

La zona de arrastre se define como cualquier área en un sistema reactor encima o debajo de la zona de fase densa del sistema reactor. Los recipientes de fluidización con un lecho de burbujeo comprenden dos zonas, una fase de burbujeo denso con una superficie superior que la separa de una fase magra o dispersa. La porción del recipiente entre la superficie (superior) del lecho denso y la corriente de gas saliente (hacia la corriente de reciclaje) se denomina "francobordo." Por lo tanto, la zona de arrastre comprende el francobordo, el sistema de gas del ciclo (reciclaje) (incluidos los caños y los compresores/refrigerantes) y la parte inferior del reactor hasta la parte superior de la placa del distribuidor. La actividad electrostática medida en cualquier parte de la zona de arrastre se denomina en este documento "estática de arrastre" y como tal, se diferencia de la actividad electrostática medida por una sonda o sondas de estática convencionales en el lecho fluido.

La actividad electrostática (estática de acarreo o arrastre) medida encima del nivel "cero o cerca de cero" (según se define aquí) en las partículas de arrastre de la zona de arrastre puede correlacionarse con el laminado, la fragmentación o con el inicio del mismo sistema de reacción del polímero y puede ser un indicador más fiable de laminado o de un acontecimiento de discontinuidad que la actividad electrostática medida por una o más sondas de estática "convencionales". Además, vigilar la actividad electrostática de las partículas de arrastre en la zona de arrastre puede proveer parámetros del reactor mediante los cuales la cantidad de aditivo de poliéteramina (p. ej., aditivo de poliéteramina, aditivo de óxido de polialquileño, etc.) y el aditivo de continuidad, si se usa, puede ajustarse en forma dinámica y se puede obtener un nivel óptimo para reducir o eliminar el acontecimiento de discontinuidad.

Si el nivel de actividad electrostática en la zona de arrastre aumenta en magnitud durante el curso de la reacción, la cantidad de aditivo de poliéteramina en el sistema reactor se puede ajustar de manera acorde como se describe en más detalle en este documento.

Sondas de estática

Las sondas de estática descritas en este documento como presentes en la zona de arrastre incluyen uno o más de por lo menos una sonda de la línea de reciclaje; por lo menos una sonda del disco anular; por lo menos una sonda de estática de la placa del distribuidor; o por lo menos una sonda de estática del reactor superior, esta última estará fuera o encima de $\frac{1}{4}$ a $\frac{3}{4}$ la altura del diámetro del reactor encima de la placa del distribuidor de la sonda o sondas convencionales. Estas sondas se pueden utilizar para determinar la estática de arrastre o bien individualmente o con una o más sondas adicionales de cada grupo anteriormente mencionado. El tipo y la ubicación de las sondas de estática se describen, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente de EE. UU. núm. 2005/0148742.

Los niveles de corriente típicos medidos con las sondas de reactores convencionales oscilan entre $\pm 0,1$ -10 o $\pm 0,1$ -8 o $\pm 0,1$ -6 o $\pm 0,1$ -4 o $\pm 0,1$ -2 nanoamperios/cm². Al igual que con todas las mediciones de corriente analizadas en la presente memoria, estos valores en general serán promedios de periodos de tiempo, además pueden representar valores cuadráticos medios (RMS), en cuyo caso todos serían valores positivos. No obstante, con mayor frecuencia, en los reactores que utilizan catalizadores de metaloceno, las sondas de reactores convencionales registrarán en o cerca de cero durante el comienzo o la mitad de un incidente de laminado. Por en o cerca de cero, se entiende para la sonda del reactor de estática convencional así como también para las sondas en la zona de arrastre, un valor de $< \pm 0,5$ o $< \pm 0,3$ o $< \pm 0,1$ o $< \pm 0,05$ o $< \pm 0,03$ o $< \pm 0,01$ o $< \pm 0,001$ o 0 nanoamperios/cm². Por ejemplo, un valor medido de -0,4 sería "menos de" $\pm 0,5$, puesto que sería un valor medido de +0,4. Cuando se mide la estática con una sonda de tensión, los niveles de tensión típicos pueden oscilar entre $\pm 0,1$ -15.000, o $\pm 0,1$ -10.000 voltios.

La sonda de estática convencional puede registrar una estática o corriente en o cerca de cero (según se define en este documento), mientras que por lo menos una otra sonda de estática en por lo menos una ubicación de la zona de arrastre puede registrar una actividad de estática o corriente mayor que aquella medida con la sonda de estática convencional (esta última puede estar más frecuentemente en o cerca de cero con el catalizador de metaloceno). En este caso, si la diferencia entre la corriente medida por la sonda de estática convencional y la corriente medida por una o más de otras (sondas de estática no convencionales) es $> \pm 0,1$ o $> \pm 0,3$ o $> \pm 0,5$ nanoamperios/cm², o mayor,

se deberán tomar medidas para reducir o eliminar la carga estática detectada en una o más de las sondas de la zona de arrastre. Dichas medidas pueden ser la adición de un aditivo de poliéteramina (p. ej., aditivo de poliéteramina, aditivo de óxido de polialquileno, etc.) de acuerdo con las realizaciones descritas en este documento (o un incremento neto en presencia en el reactor de un aditivo de poliéteramina de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente invención), o una reducción en la velocidad de alimentación del catalizador, o una reducción en la velocidad de producción de gas, o sus combinaciones. Los aditivos de continuidad adicionales pueden también añadirse como se analizó anteriormente. Estas medidas constituyen medios para mantener, reducir o eliminar la estática de arrastre y la estática del reactor en o cerca de zona cero.

Cuando una o más de las sondas de estática analizadas anteriormente comienzan a registrar actividad estática encima o debajo de cero, (definidas respectivamente encima o debajo de “en o cerca de cero”), se deben tomar medidas para mantener el nivel bajo o para retornar al nivel de actividad estática a cero o cerca de cero, lo cual hemos demostrado que previene, reduce o elimina los eventos de continuidad del reactor. Las medidas contempladas incluyen la adición de un aditivo de poliéteramina. Dicha adición puede tener el efecto de elevar el nivel de un aditivo de poliéteramina en el reactor si ya está presente un determinado nivel.

La cantidad total del aditivo o aditivos de poliéteramina descrita en este documento y cualquier aditivo de continuidad, si se usa, presente en el reactor en general no excederá, por ejemplo, 500 o 250 o 200, o 150, o 125 o 100 o 90, u 80, o 70 u 60, o 50, o 40, o 30, o 20 o 10 ppmw. La cantidad total de aditivo de poliéteramina y cualquier aditivo de continuidad o agentes de control de estática, si se usan, será mayor que 0,01, o 1, o 3, o 5, o 7, o 10, o 12, o 14, o 15, o 17, o 20 ppmw. Cualquiera de estos límites inferiores es combinable con cualquier límite superior expuesto anteriormente. El aditivo de poliéteramina puede añadirse directamente al reactor a través de una línea de alimentación destinada a esto, y/o añadirse a cualquier corriente de alimentación conveniente, incluida la corriente de alimentación de etileno, la corriente de alimentación de comonomero, la línea de alimentación de catalizador o la línea de reciclaje. Si se emplea más de un aditivo de poliéteramina y aditivo de continuidad o agente de control de estática, cada uno puede añadirse al reactor como corrientes de alimentación separadas, o como cualquier combinación de corrientes de alimentación separadas o mezclas. El modo en que los aditivos de poliéteramina son añadidos al reactor no es importante, siempre y cuando el aditivo(s) se disperse bien dentro del lecho fluido, y que sus velocidades de alimentación (o concentraciones) se regulen en un modo para proveer niveles mínimos de estática de arrastre.

La cantidad total de aditivo analizada inmediatamente arriba puede incluir un aditivo de poliéteramina (p. ej., aditivo de poliéteramina, aditivo de óxido de polialquileno, etc.) de cualquier fuente, tal como aquel añadido con el catalizador, añadido en una línea de aditivo de continuidad destinada a esto, contenido en cualquier material de reciclaje, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, una porción del aditivo de poliéteramina se añadiría al reactor como una medida preventiva antes de cualquier actividad electrostática mensurable, en cuyo caso, cuando una o más sondas de estática registren actividad estática encima del nivel “en o cerca de cero”, la cantidad del aditivo de poliéteramina podrá aumentarse para retornar la o las sondas que registran actividad estática a cero o cerca de cero.

El aditivo de poliéteramina puede introducirse en la mezcla del catalizador. Por ejemplo, una mezcla del catalizador (que contiene el aditivo de poliéteramina) puede inyectarse en el sistema reactor, y además o alternativamente el aditivo de poliéteramina puede introducirse en el sistema reactor mediante una línea de alimentación de aditivo destinada a esto independiente de la mezcla del catalizador, de modo tal que se introduzca una concentración suficiente del aditivo de poliéteramina al reactor para prevenir o eliminar un evento de discontinuidad en el reactor. Se puede emplear o bien uno de estos esquemas de alimentación o ambos. El aditivo de poliéteramina en la mezcla de catalizador/aditivo de poliéteramina y el aditivo de poliéteramina añadido mediante la línea de alimentación de aditivo separada pueden ser iguales o diferentes.

En algunas realizaciones, los aditivos de poliéteramina se pueden añadir a un componente no soluble o antidisolvente para formar una suspensión. Cuando se añade al reactor, el aditivo de poliéteramina se dispersa bien en un estado de gran área de superficie y puede ser capaz de recubrir las paredes del recipiente y las partículas de polímero más eficazmente. También se cree que las partículas son más altamente cargadas en este estado y más efectivas como un promotor de estática.

La determinación de la velocidad de alimentación óptima del aditivo de poliéteramina óptima al sistema reactor es evidenciada por un valor del nivel de estática en cero o cerca de cero según lo definido en este documento. Por ejemplo, después de estabilizar la lectura del nivel de estática en el reactor, si se añaden niveles adicionales (es decir, superiores) de un aditivo de poliéteramina, y si una o más sondas de estática en la zona de arrastre del reactor demuestran un incremento en la magnitud de la lectura de estática, esto es una indicación cualitativa de que se ha excedido el nivel de continuidad óptimo. En este evento, los niveles de aditivo de poliéteramina deben reducirse hasta que la estabilidad de la actividad de la estática (según lo indicado por las lecturas relativamente constantes de la actividad estática en una o más sondas de estática) se alcance nuevamente, o la actividad estática se reduzca hasta cerca de cero o retome cero. Por consiguiente, ajustar dinámicamente la cantidad de aditivo de poliéteramina para alcanzar un intervalo de concentración óptimo es conveniente y está dentro de la práctica de las realizaciones de la presente invención. Por concentración óptima se entiende en este documento una cantidad

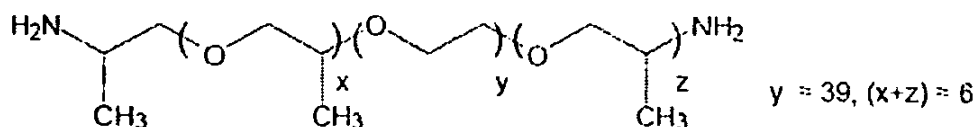
eficaz. En consecuencia, una cantidad eficaz del aditivo de poliéteramina es aquella cantidad que reduce, elimina o logra la estabilidad en la carga electrostática según lo medido por una o más sondas de estática.

Ejemplos

- 5 Se ha de entender que si bien la invención se ha descrito junto con sus realizaciones específicas, la descripción precedente tiene como fin ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán obvios para los expertos en la técnica a la que pertenece la invención. Por lo tanto, los siguientes ejemplos se exponen para ofrecer a los expertos en la técnica una descripción completa y no tienen como fin limitar el alcance de aquello que los inventores consideran su invención.

Los aditivos utilizados en los siguientes Ejemplos incluyen:

- 10 PA-1 es un aditivo de poliéteramina que es una poliéterdiamina. PA-1 tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 2000 y un punto de fusión de aproximadamente 43 °C. PA-1 tiene la siguiente estructura:



Los PA-1 adecuados están disponibles con la marca JEFFAMINE® ED-2003 disponible de Huntsman.

MIX-1 es una mezcla 75:25 de PA-1 (p. ej., JEFFAMINE® ED-200)3 y diestearato de aluminio.

- 15 MIX-2 es una mezcla 50:50 de diestearato de aluminio y un compuesto de tipo amina etoxilada (IRGASTAT AS-990, disponible de Ciba (ahora parte de BASF)).

Los catalizadores utilizados en los siguientes Ejemplos son los siguientes:

- 20 El catalizador 1 es bis(n-propil-ciclopentadieno)hafniodimetilo con metilalumoxano soportado con sílice; y el catalizador 2 es un catalizador bimetalico que comprende un dicloruro de (tetrametilciclopentadieno)(n-propilciclopentadieno) zirconio y un bis(2-(pentametilfenilamido)etil)amina zirconio dibencilo. El catalizador está soportado en sílice de humo con metilalumoxano. Los métodos para preparar el catalizador se describen, por ejemplo, en la patente de EE. UU. núm. 6.271.325.

- 25 Las reacciones de polimerización descritas en los siguientes ejemplos se realizaron en un reactor de lecho fluido de fase gaseosa en escala piloto continua de 0,35 metros de diámetro interno y 2.3 metros de altura del lecho. El lecho fluido estuvo compuesto de gránulos de polímero. Las corrientes de alimentación gaseosa de etileno e hidrógeno junto con comonomero líquido se introdujeron debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclaje. Se usó hexano como comonomero. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonomero se controlaron para mantener dianas de la composición fijas. La concentración de etileno se controló para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controló para mantener una relación constante en moles de hidrógeno a etileno. Las concentraciones de todos los gases se midieron con un cromatógrafo de gases en línea para asegurar la composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclaje.

- 30 El catalizador 1 sólido se inyectó directamente en el lecho fluido usando nitrógeno purificado como vehículo. Su tasa se ajustó para mantener una tasa de producción constante. En el caso del Catalizador 2, el catalizador se inyectó directamente en el reactor como una suspensión en aceite mineral purificado, y la tasa de la alimentación del catalizador en la suspensión se ajustó para mantener una tasa de producción de polímero constante. El lecho de reacción de las partículas de polímero en desarrollo se mantuvo en un estado fluido por flujo continuo de la alimentación de la composición y el gas de reciclaje en la zona de reacción. Para lograr esto se usó una velocidad de gas superficial de 0,6-0,9 metros/seg. El reactor se operó a una presión total de 2240 kPa. El reactor se operó a una temperatura de reacción constante de 78°C, 95°C o 105°C dependiendo del producto deseado.

- 35 El aditivo se diluyó en aceite mineral purificado hasta el nivel de concentración deseado para formar una suspensión. La suspensión de aditivo se cargó a un recipiente de alimentación de suspensiones agitado. La suspensión de aditivo se dosificó al reactor a una velocidad tal como para mantener la concentración deseada en el lecho en base a la tasa de producción de polímero. Se usó un hidrocarburo inerte tal como isopentano como medio de vehículo.

- 40 El lecho fluido se mantuvo a una altura constante retirando una porción del lecho a una tasa igual a la tasa de formación del producto particulado. La tasa de formación del polímero (la tasa de producción de polímero) osciló de 15-25 kg/h. El producto se eliminó de manera semicontinua mediante una serie de válvula en una cámara de volumen fijo. Este producto se purgó para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trató con un pequeño vapor de nitrógeno humidificado para desactivar trazas de catalizador residual.

Ejemplos 1-5

Los ensayos se llevaron a cabo en el reactor de polimerización anteriormente mencionado para evaluar el efecto de una poliéteramina sobre el desempeño del reactor. El reactor se operó para producir un producto de tipo bimodal con un índice de fluidez de 5 a 7 y 0,9475 a 0,949 gm/cc densidad en las siguientes condiciones de reacción: temperatura de reacción de 105°C, presión parcial de etileno de 220 psia, relación molar de hexeno a etileno de 0,0048 a 0,0050 y concentración de hidrógeno a etileno de 15 ppm/% mol.

Se preparó una suspensión en emulsión al 3% en peso de PA-1 en un gel de aceite mineral/polietileno y se transfirió al alimentador de la suspensión. Se inició la alimentación de la suspensión PA-1, y el reactor se alineó a una tasa de alimentación de aproximadamente 6 ppmw en base a la tasa de producción de polímero. Se efectuó una prueba adicional con la tasa de alimentación de la suspensión PA-1 a aproximadamente 20 ppmw. En ambos casos, las tendencias de estática y temperatura indicaron buena operabilidad. Para propósitos comparativos, se realizaron pruebas adicionales sin aditivo de continuidad y con MIX-2. Para la operación con MIX-2, la mezcla de aditivo de continuidad se suspendió en aceite mineral (20% en peso MIX-2 en aceite mineral) y se alimentó al reactor a la tasa indicada en la tabla que sigue.

El efecto de PA-1 sobre la productividad del catalizador según lo comparado con ausencia de aditivo y MIX-2 se muestra en la Tabla 1. Como se ilustra, se observó una pérdida insignificante en la actividad del catalizador (menos de 5%). En comparación, se observó una pérdida en la actividad del catalizador de más de 20% para MIX-2 a la misma tasa de alimentación.

Tabla 1. Efecto de PA-1 sobre la productividad del catalizador 2

Ejemplo	Aditivo de continuidad	Nivel CA (ppmw)	FI	Densidad (g/cc)	Catalizador		Productividad	
					Equilibrio material (gm/gm)	Zr ICPEs Corr. (gm/gm)	Base Zr XRF Corr. (gm/gm)	A1 ICPEs Base (gm/gm)
1	Ninguno (Comp.)	0	5,86	0,9487	10920	12126	12322	13955
2	MIX-2 (Comp.)	20,2	5,11	0,9479	9000	9382	9101	9689
3	MIX-2 (Comp.)	40,5	7,02	0,9490	6497	—	6492	—
4	PA-1	6,2	7,02	0,9490	11445	12444	10101	13750
5	PA-1	21,4	5,19	0,9476	10177	11586	10344	12143

Ejemplos 8-10

Se llevó a cabo otro conjunto de pruebas en un reactor de lecho fluido de fase gaseosa en escala piloto continua que tiene 0,6 metros de diámetro interno y 4,4 metros de altura del lecho. La tasa de formación del producto (la tasa de producción del polímero) estuvo en el intervalo de 40-50 kg/hora.

Los ejemplos 8-10 se llevaron a cabo en el reactor de polimerización anteriormente mencionado para evaluar el efecto de usar MIX-1 como un aditivo de continuidad sobre el desempeño del reactor en comparación con la operación con MIX-2.

En el Ejemplo 8, el reactor se operó usando el Catalizador 2 para producir un producto bimodal con 5 FI y 0,9475 gm/gm densidad del producto mientras se alimentaba MIX-2 al reactor a una tasa como para mantener una concentración en el lecho de aproximadamente 40 ppmw (en base a la tasa de producción de polímero).

Los Ejemplos 9 y 10 se llevaron a cabo usando el mismo sistema de reacción y catalizador mencionado anteriormente, excepto que se usó MIX-1 como un aditivo de continuidad. Se preparó un lote de MIX-1 con una concentración nominal de 10 por ciento en peso en aceite mineral y se alimentó al reactor a una tasa de alimentación como para mantener una concentración en el lecho de aproximadamente 48 ppmw en base a la tasa de producción del polímero (Ejemplo 9) y aproximadamente 39 ppmw (Ejemplo 10). El reactor se operó continuamente usando esta MIX-1 sin laminado y con actividad estática insignificante en el lecho en ambos niveles de concentración.

Tabla 3. Efecto de MIX-1 sobre la productividad del catalizador 2

Ejemplo	Aditivo de continuidad	Nivel CA (ppmw)	FI	Densidad (g/cc)	Productividad del catalizador
					Equilibrio del material (gm/gm)
8	MIX-2 (Comp.)	39,8	4,96	0,9475	7144
9	MIX-1	48,2	6,24	0,9492	8423
10	MIX-1	38,9	6,13	0,9478	8995

- 5 Como se expone en la Tabla 3 precedente, MIX-1 tuvo menos efectos sobre la productividad del catalizador 2 que MIX-2 (comparativa). La mejoría en la productividad del catalizador con MIX-1 fue hasta 18% a 48 ppmw de nivel de concentración de aditivo y hasta 26% a 39 ppmw de nivel de aditivo frente a aquella obtenida con MIX-2 (comparativa).

Ejemplos 11-12

- 10 Se llevaron a cabo otras pruebas en el reactor de polimerización anteriormente mencionado mientras se operaba el catalizador 1 para evaluar el efecto de la poliéteramina sobre el desempeño del reactor. Inicialmente, el reactor se operó a condiciones de alta densidad para producir un producto con un índice de fluidez de 49 a 52 y 0,952 a 0,954 gm/cc densidad usando MIX-2, a una tasa de aproximadamente 16 ppmw. Para operación, MIX-2 se suspendió en aceite mineral (20% en peso MIX-2 en aceite mineral). Para las condiciones de alta densidad, el reactor se operó en las siguientes condiciones de reacción: temperatura de reacción de 95°C, presión parcial de etileno de 220 psia, relación molar de hexeno a etileno de 0,0020 y concentración de hidrógeno a etileno de 9,94 a 10,18 ppm/% mol. El
- 15 reactor se pasó al modo de operación con PA-1. Para la operación con PA-1, se preparó una suspensión en emulsión al 3% en peso de PA-1 en un aceite mineral/gel de polietileno y se alimentó al reactor. Inicialmente, la alimentación de la suspensión PA-1 se inició a una tasa de aproximadamente 13 ppmw. Después de 2 horas, la tasa de la suspensión PA-1 se redujo hasta aproximadamente 9-10 ppmw. No se observaron problemas de operabilidad durante la transición de la mezcla de aditivo de continuidad a la poliéterdiamina. El reactor se alineó fluidamente bajo
- 20 condiciones de alta densidad usando PA-1 como aditivo de continuidad. Como se ilustra en la Tabla 4 que sigue, PA-1 parece tener un efecto comparable a MIX-2 sobre la actividad del catalizador en condiciones de alta densidad.

Tabla 4. Efecto de la poliéteramina sobre la productividad del catalizador 1

Ejemplo	Aditivo de continuidad	Nivel CA (ppmw)	Índice de fluidez (dg/min)	MFR (HLM/MI)	Densidad (g/cc)	Productividad del catalizador		
						Equilibrio del material (gm/gm)	Hf ICPES	Hf ICPES Corr.
11	MIX-2 (Comp.)	15,9	51,8	20,3	0,9540	11092	8441	8187
12	PA-1	8,9	49,1	20,0	0,9528	10229	8093	7931

- 25 En la tabla de arriba el Hf ICPES corregido fue el Hf 1CPES con corrección para un tiempo de residencia de aproximadamente 3 horas.

Ejemplos 13-14

- 30 Se llevaron a cabo pruebas adicionales en el reactor de polimerización anteriormente mencionado mientras se operaba el catalizador 1 para evaluar el efecto de la poliéteramina sobre el desempeño del reactor. El reactor se operó bajo las siguientes condiciones para producir un producto de baja densidad como se indica en la tabla que sigue: temperatura de reacción de 78°C, presión parcial de etileno de 220 psia, relación molar de hexeno a etileno de 0,0154 a 0,0160 y concentración de hidrógeno a etileno de 4,96 a 5,11 ppm/% mol. El reactor se operó usando PA-1 como un aditivo de continuidad. Para operación con PA-1, se preparó una suspensión en emulsión al 3% en peso de PA-1 en un gel de aceite mineral/polietileno y se alimentó al reactor. El reactor se alineó a una tasa de

alimentación de aproximadamente 13,5 ppmw en base a la tasa de producción de polímero. El reactor se alineó suavemente hasta el final de la operación.

- 5 Para fines comparativos, se realizaron pruebas adicionales con MIX-2. Para operación con MIX-2, la mezcla de aditivo de continuidad se suspendió en aceite mineral (20% en peso MIX-2 en aceite mineral) y se alimentó al reactor a la tasa indicada en la tabla que sigue. Como se ilustra en la Tabla 5 a continuación, PA-1 parece tener menos efecto que MIX-3 sobre la actividad del catalizador bajo condiciones de baja densidad.

Tabla 5. Efecto de la poliéteramina sobre la productividad del catalizador 1

Ejemplo	Aditivo de continuidad	Nivel CA (ppmw)	Índice de fluidez (dg/min)	MFR (HLMI/MI)	Densidad (g/cc)	Productividad del catalizador		
						Equilibrio material (gm/gm)	Hf ICPES	Hf ICPES Corr.
13	MIX-2 (Comp.)	21,3	1,17	30,9	0,9185	16286	12661	12415
14	PA-1	13,4	1,373	32,5	0,9202	19997	13534	12586

- 10 En la tabla anterior, el Hf corregido es el Hf 1CPES con corrección para un tiempo de residencia de aproximadamente 3 horas.

Ejemplos 15-17

Otro conjunto de pruebas se llevaron a cabo en un reactor de lecho fluido de fase gaseosa a gran escala de 2,44 metros de diámetro interno y 12,2 metros de altura del lecho. La tasa de formación del producto (la tasa de producción de polímero) osciló entre 4000-5000 kg/hora.

- 15 En el Ejemplo 15, el reactor se operó usando el catalizador 2 anteriormente mencionado para producir un producto bimodal con 6,9 FI y 0,9499 gm/gm producto de densidad mientras se alimentaba MIX-2 al reactor a una tasa como para mantener una concentración en el lecho de aproximadamente 44 ppmw (en base a la tasa de producción de polímero).

- 20 Los ejemplos 16 y 17 se llevaron a cabo usando el mismo sistema de reacción y catalizador mencionados anteriormente excepto que se usó MIX-1 como aditivo de continuidad. Se preparó un lote de MIX-1 con una concentración nominal de 10 por ciento en peso en aceite mineral. En el ejemplo 16, se alimentó MIX-1 al reactor a una tasa de alimentación como para mantener una concentración en el lecho de aproximadamente 57 ppmw en base a la tasa de producción del polímero y en el ejemplo 17, se alimentó MIX-1 al reactor para mantener un nivel de aproximadamente 70 ppmw. El reactor se operó suavemente usando esta mezcla de aditivo de continuidad sin laminado y con actividad estática insignificante en el lecho en ambos niveles de concentración de MIX-1.

- 25 El efecto de MIX-1 sobre la productividad del catalizador en comparación con MIX-2 se expone en la siguiente Tabla 6.

Tabla 6. Efecto de la mezcla CA-1 sobre la productividad del catalizador 2

Ejemplo	Aditivo de continuidad	Nivel CA (ppmw)	FI	Densidad (g/cc)	Productividad del catalizador	Productividad del catalizador
					Equilibrio del material (gm/gm)	Zr ICPES Corr. (gm/gm)
15	MIX-2 (Comp.)	44,1	6,88	0,9499	5992	6340
16	MIX-1	57,3	6,4	0,9493	7071	7339
17	MIX-1	70	6,15	0,9500	6866	7188

Como se muestra en la Tabla 6 anterior, MIX-1 tuvo menos efecto sobre la productividad del catalizador 2 que MIX-2 (comparativa). La mejoría en la productividad del catalizador con MIX-1 fue hasta 15,7% a 57 ppmw de nivel de concentración de aditivo y hasta 13% a 70 ppmw de nivel de aditivo frente a aquella alcanzada con MIX-2 (comparativa) en base a la productividad del catalizador según lo calculado en base a Zr residual según lo medido por ICPES.

Como se describió anteriormente, las realizaciones descritas en este documento pueden proporcionar aditivos de poliéteramina para uso en los reactores de polimerización, como el reactor de fase gaseosa para la producción de poliolefinas. El uso de aditivos de poliéteramina puede proporcionar ventajosamente la prevención, reducción o reversión de laminado y otros eventos de discontinuidad. Los aditivos de poliéteramina pueden también proveer disipación o neutralización de la carga sin un efecto negativo sobre la actividad del catalizador, como se observa que ocurre comúnmente con agentes de control de estática convencionales.

Si bien las composiciones, métodos y procedimientos se describen en este documento en términos de “que comprende”, “que contiene”, “que tiene” o “que incluye” diversos componentes o etapas, las composiciones y métodos pueden además “consistir esencialmente en” o “consistir en” los diversos componentes y etapas. La frase, a menos que se especifique otra cosa, “que consiste esencialmente en” no excluye la presencia de otras etapas, elementos o materiales, ya sea que se mencionen específicamente o no en esta memoria, siempre y cuando dichas etapas, elementos o materiales, no afecten las características básicas y nuevas de la invención, adicionalmente, no excluyen impurezas ni varianzas normalmente asociadas con los elementos y materiales utilizados.

Para fines de concisión, solamente ciertos intervalos se describen explícitamente en este documento. No obstante, los intervalos de cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite superior para enumerar un intervalo no mencionado explícitamente, además los intervalos de cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier otro límite inferior para mencionar un intervalo no mencionado explícitamente, del mismo modo, los intervalos de cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para mencionar un intervalo no mencionado explícitamente.

REIVINDICACIONES

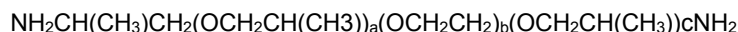
1. Un procedimiento de polimerización, que comprende:

polimerizar una olefina para formar un polímero basado en olefinas en un reactor de polimerización; e introducir un aditivo de poliéteramina al reactor de polimerización en donde el aditivo de poliéteramina comprende una poliéteramina, en donde la poliéteramina comprende un esqueleto polimérico que termina en por lo menos un grupo amino, en donde el esqueleto polimérico comprende por lo menos un monómero seleccionado entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de tetrametileno; e introducir un catalizador de polimerización de olefinas al reactor de polimerización.

2. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 1, en donde el aditivo de poliéteramina se introduce al reactor en una cantidad que oscila entre 0,01 ppmw y 500 ppmw, en base a la tasa de producción del polímero.

3. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el aditivo de poliéteramina comprende un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno.

4. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el aditivo de poliéteramina comprende una poliéterdiamina de la siguiente fórmula:



en donde a es 1 a 20, b es 1 a 10 y c es 1 a 10.

5. El procedimiento de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aditivo de poliéteramina se introduce en el reactor de polimerización como una suspensión de una poliéteramina y un líquido seleccionado entre un aceite mineral, un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo alifático y cualquiera de sus combinaciones.

6. El procedimiento de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende introducir un aditivo de continuidad al reactor de polimerización, en donde el aditivo de continuidad comprende una sal de carboxilato, una amina etoxilada o sus combinaciones.

7. El procedimiento de polimerización según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reactor de polimerización comprende un reactor de lecho fluido, una zona de arrastre y una alimentación de aditivo de poliéteramina y además comprende vigilar un nivel de actividad electrostática en la zona de arrastre y alimentar una cantidad adicional del aditivo de poliéteramina al reactor de polimerización mediante la alimentación del aditivo de poliéteramina para mantener los niveles de actividad electrostática en la zona de arrastre en cero o cerca de cero.

8. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde el catalizador de polimerización de olefinas comprende un catalizador seleccionado entre un catalizador de metaloceno, un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador basado en cromo, un sistema catalizador mixto y cualquiera de sus combinaciones.

9. El procedimiento de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el aditivo de poliéteramina se introduce en el reactor en un sistema catalizador, en donde el sistema catalizador comprende un catalizador de polimerización y el aditivo de poliéteramina.

10. El procedimiento de polimerización según la reivindicación 1 que comprende copolimerizar etileno y una alfaolefina en un reactor de fase gaseosa utilizando un catalizador de metaloceno, un activador y un soporte, que comprende:

combinar los reaccionantes que comprenden etileno y un monómero seleccionado entre 1-buteno, 1-hexeno, 4-metilpent-1-eno, 1-octeno y cualquiera de sus combinaciones en presencia de un catalizador de metaloceno, un activador y un soporte;

vigilar la estática en el reactor de fase gaseosa con una sonda seleccionada entre una sonda de estática de la línea de reciclaje, una sonda de estática del lecho superior, una sonda de estática del disco anular, una sonda de estática de la placa del distribuidor y cualquiera de sus combinaciones;

mantener la estática en un nivel deseado con el uso del aditivo de poliéteramina, en donde el aditivo de poliéteramina presente en el reactor de fase gaseosa está el intervalo de 0,1 ppmw a 500 ppmw, en base al peso del polímero producido en el procedimiento.

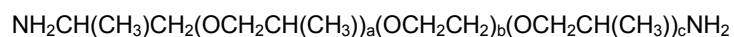
11. Un sistema catalizador para la polimerización de olefinas que comprende:

un catalizador de polimerización de olefinas; y

un aditivo de poliéteramina, en donde el aditivo de poliéteramina comprende una poliéteramina, en donde la poliéteramina comprende un esqueleto polimérico que termina en por lo menos un grupo amino, en donde el esqueleto polimérico comprende por lo menos un monómero seleccionado entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno y óxido de tetrametileno, en donde el catalizador de polimerización comprende un catalizador seleccionado entre un catalizador de metaloceno, un catalizador Ziegler-Natta, un catalizador basado en cromo y cualquiera de sus combinaciones.

5

12. El sistema catalizador según la reivindicación 11, en donde la poliéteramina comprende una poliéterdiamina de la siguiente fórmula:



10 en donde a es 1 a 20, b es 1 a 10 y c es 1 a 10.

13. El sistema catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, que además comprende un aditivo de continuidad, en donde el aditivo de continuidad comprende una sal de metal de carboxilato, una amina etoxilada o sus combinaciones.

14. El sistema catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, que comprende entre 0,1 a 25% en peso de la poliéteramina en base al peso del sistema catalizador.

15