

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 055**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2010 E 10743053 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2464671**

54 Título: **Un sistema de catalizador y un proceso para la producción de polietileno**

30 Prioridad:

**14.08.2009 EP 09075364**

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

**05.07.2016**

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION  
(SABIC) (100.0%)  
P.O. Box 5101  
Riyadh 11422, SA**

72 Inventor/es:

**FRIEDERICHS, NICOLAAS HENDRIKA y  
GERLOFSMA, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 576 055 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

Un sistema de catalizador y un proceso para la producción de polietileno

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de polietileno de peso molecular ultra alto en presencia de este sistema de catalizador.

10 La producción catalítica de polietileno se conoce muy bien en la técnica. Una clase muy especial de polietileno es el polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE), con un peso molecular promedio muy alto que varía de aproximadamente 1.000.000 a bastante por encima de 6.000.000 gramos/mol, mientras que el polietileno de alta densidad (HDPE) típicamente tiene una masa molar entre aproximadamente 50.000 y 300.000 g/mol. Por lo tanto, estos polímeros lineales tienen un peso molecular promedio mucho mayor que el del polietileno de alta densidad lineal. La síntesis de polímeros para obtener UHMWPE se divulga en Journal of Macromolecular Science Part C Polymer Reviews, Vol. C42, n.º 3, pág. 355-371, 2002. El mayor peso molecular da al UHMWPE la combinación  
15 única de características que lo hacen adecuado para aplicaciones donde fallan las calidades de menor peso molecular. El peso molecular muy alto de este polietileno da como resultado excelentes propiedades, por ejemplo una resistencia a la abrasión muy alta, una resistencia al impacto muy alta, una viscosidad en estado fundido muy alta y un coeficiente de fricción dinámica bajo. Debido al alto peso molecular y la alta viscosidad en estado fundido, se aplican métodos de procesamiento especializados como moldeo por compresión y extrusión por pistón. Debido al  
20 alto peso molecular, el UHMWPE muestra una mala capacidad de flujo cuando está fundido, es difícil de moldear en forma de gránulos y el producto tiene que suministrarse en forma de polvo y, lo que es aún más importante, tiene que procesarse a partir del polvo. En consecuencia, las propiedades del polvo determinan en gran medida tanto el proceso de producción como el proceso de conversión. Por ejemplo, este polvo tiene que almacenarse y transportarse y, en consecuencia, la densidad volumétrica del UHMWPE en polvo es muy importante. Una mayor  
25 densidad volumétrica puede disminuir la obturación durante el transporte, y es posible aumentar una cantidad almacenable por volumen unitario. Aumentando la densidad volumétrica, el peso del UHMWPE por volumen unitario presente en un recipiente de polimerización puede aumentarse, y la concentración del UHMWPE en polvo en el recipiente de polimerización puede potenciarse. Análogamente en el procesamiento de UHMWPE se requiere también una alta densidad volumétrica. Como se ha mencionado, los procedimientos de procesamiento típicos son extrusión por pistón y moldeo por compresión. Ambos métodos implican, en principio, la sinterización de partículas  
30 de polvo (Stein in Engineered Materials Handbook, Volumen 2: Engineering Plastics, ASM International 1999 páginas 167-171). Para que esta sinterización sea eficaz, es muy importante que se consiga un relleno de polvo de polímero denso, que se traduce en una alta densidad volumétrica. La densidad volumétrica del UHMWPE debería estar por encima de 300 kg/m<sup>3</sup> e incluso más preferentemente por encima de 350 kg/m<sup>3</sup>. Además, el tamaño de partícula promedio del UHMWPE en polvo es una característica importante. El tamaño de partícula promedio (D<sub>50</sub>) es preferentemente menor de 250 micrómetros, más preferentemente por debajo de 200 micrómetros. Además, la distribución del tamaño de partícula, comúnmente conocida como "envergadura", definida como (D<sub>90</sub>-D<sub>10</sub>)/D<sub>50</sub>, debería ser baja, preferentemente por debajo de 2, y aún más preferentemente por debajo de 1,5.

40 La forma de las partículas de polvo de polímero se traspa desde la forma de las partículas de catalizador, también conocido como fenómeno de réplica. En general, cuando tiene lugar esta replicación, el tamaño de partícula promedio del polímero es proporcional a la raíz cúbica del rendimiento del catalizador, es decir los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador. Véase, por ejemplo, Dall'Occo *et al.*, en "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerisation" (Kaminsky, W.; Sinn, H., Eds.) Springer, 1988, páginas 209-  
45 222. Debido a esta proporcionalidad, pueden producirse partículas de polímero pequeñas reduciendo el rendimiento del catalizador, pero esto provoca grandes residuos de catalizador en el polímero y también altos costes del catalizador necesario para producir el polímero. Esto implica requisitos estrictos sobre el catalizador debido a que se requiere una alta actividad catalítica combinada con un tamaño de partícula de polímero por debajo de 250 µm, preferentemente por debajo de 200 µm.

50 Por ejemplo, el documento WO2009/076733 describe una producción de UHMWPE que tiene un tamaño de partícula promedio de 169 a 200 µm; sin embargo, el rendimiento de catalizador se da en términos de cantidad de peso de polímero obtenido por peso. La cantidad de catalizador alimentado al proceso es muy baja.

55 El catalizador debe ser capaz de producir UHMWPE con una masa molar suficientemente alta de una manera eficaz y económica. En los procesos de producción de poliolefina, la retirada del calor de polimerización es crucial y, en consecuencia, la polimerización se lleva a cabo a mayores temperaturas para maximizar la producción del reactor con el tiempo y reducir los costes de energía relacionados con la retirada de calor.

60 Por lo tanto, es deseable aplicar una temperatura de polimerización tan alta como sea posible. Sin embargo, a mayores temperaturas de polimerización los catalizadores de Ziegler tienden a producir polímeros de menor masa molar. Por lo tanto, la temperatura más alta posible que puede aplicarse se ve afectada por la masa molar más alta que puede producir un cierto catalizador de Ziegler. Por lo tanto, hay necesidad de catalizadores que sean capaces de producir polietileno de masa molar muy alta a una temperatura de polimerización elevada.

65

El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de polietileno de peso molecular ultra alto en presencia de un catalizador que da como resultado un UHMWPE que muestra una masa molar alta, una densidad volumétrica del polvo alta, una envergadura estrecha y un tamaño de partícula promedio por debajo de 250  $\mu\text{m}$  y, además, muestra una alta actividad del catalizador.

5 El proceso de acuerdo con la invención se caracteriza por que el sistema de catalizador comprende

I. el producto de reacción sólido obtenido por reacción de:

10 (a) una solución de hidrocarburo que comprende

(1) un compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno

(2) un compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno, y

(3) al menos un compuesto que contiene zirconio y/o hafnio, y

15 (b) una mezcla que comprende un compuesto metálico que tiene la fórmula  $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$  en la que X es un halógeno, Me es un metal del Grupo III del Sistema Periódico de los Elementos Químicos de Mendeleev, R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y  $0 \leq n < 3$  y un compuesto de silicio de fórmula  $\text{R}_m\text{SiCl}_{4-m}$  en la que  $0 \leq m \leq 2$  y R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono en el que la relación molar de metal de (b):

titanio de (a) es menor de 1:1 y

25 II. un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula  $\text{AlR}_3$  en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono.

Los metales preferidos del Grupo III del Sistema Periódico de los Elementos Químicos de Mendeleev son aluminio y boro.

30 Preferentemente, el halógeno es Cl.

La combinación de la solución de hidrocarburo que comprende el compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno, el compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno y el compuesto que contiene zirconio y/o hafnio y la mezcla específica que comprende el compuesto metálico y el compuesto de silicio da como resultado un catalizador que proporciona un UHMWPE que muestra una alta masa molar, una alta densidad volumétrica del polvo, una envergadura estrecha y un tamaño de partícula promedio por debajo de 250  $\mu\text{m}$  y, además, muestra una alta actividad del catalizador.

40 Es esencial que los componentes de la mezcla (b) se usen como una mezcla en la reacción con la solución de hidrocarburo (a), en lugar de usarse por separado o secuencialmente.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el compuesto que contiene zirconio y/o hafnio se selecciona del grupo de compuestos de zirconio y/o hafnio orgánicos que contienen oxígeno.

45 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el compuesto metálico de (b) que tiene la fórmula  $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$  es un compuesto de aluminio que tiene la fórmula  $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$  en la que X es un halógeno y R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y  $0 \leq n < 3$ .

Preferentemente, la relación molar de aluminio de (b): titanio de (a) es menor de 1: 1.

50 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la relación molar de titanio de 1(a) (2) al compuesto que contiene oxígeno orgánico de 1(a) (3) está en el intervalo entre 1:20 a 10:1.

De acuerdo con otra realización preferida de la invención, el sistema de catalizador comprende

55 I. el producto de reacción sólido obtenido por reacción de:

(a) una solución de hidrocarburo que comprende

60 (1) un compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno

(2) un compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno, y

(3) al menos un compuesto que contiene zirconio y/o hafnio, y

65 (b) una mezcla que comprende un compuesto metálico que tiene la fórmula  $\text{MeR}_n\text{X}_{3-n}$  en la que X es un halógeno y R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y  $0 \leq n < 3$  y un compuesto de silicio de fórmula

$R_mSiCl_{4-m}$  en la que  $0 \leq m \leq 2$  y R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono en el que la relación molar de metal de (b):titanio de (a) es menor de 1:1 y  
(c) el post-tratamiento del producto de reacción sólido obtenido con un compuesto de aluminio que tiene la fórmula  $AlR_nCl_{3-n}$  en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y  $0 \leq n < 3$  y

5 II. un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula  $AlR_3$  en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono.

10 Este catalizador da como resultado un polímero que tiene una alta densidad volumétrica del polvo, una envergadura estrecha y un tamaño de partícula promedio por debajo de 250 micrómetros. Además, el catalizador tiene una alta actividad de catalizador.

El compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno no comprende un enlace magnesio-carbono.

15 Los compuestos de magnesio orgánicos que contienen oxígeno adecuados incluyen, por ejemplo, alcóxidos tales como metilato de magnesio, etilato de magnesio e isopropilato de magnesio, y alquilalcóxidos, por ejemplo etiletilato de magnesio.

20 Preferentemente, el compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno es un alcóxido de magnesio.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la invención, el alcóxido de magnesio es etóxido de magnesio.

25 Los compuestos de titanio orgánicos que contienen oxígeno adecuados y los compuestos que contienen zirconio o hafnio pueden estar representados por la fórmula general  $[MtO_x(OR)_{4-2x}]_n$  en la que Mt se selecciona del grupo de titanio, zirconio y hafnio, y R representa un radical orgánico, x varía entre 0 y 1 y n varía entre 1 y 6.

30 Los ejemplos adecuados de compuestos de titanio orgánicos que contienen oxígeno con la fórmula  $[TiO_x(O)_{4-2x}]_n$ , compuestos de zirconio con la fórmula  $[ZrO_x(O)_{4-2x}]_n$  y los compuestos de hafnio con la fórmula  $[HfO_x(O)_{4-2x}]_n$  incluyen alcóxidos, fenóxidos, oxialcóxidos, alcóxidos condensados, carboxilatos y enolatos.

Los compuestos que contienen zirconio y hafnio adecuados incluyen cloruros alcoximetálicos mixtos con la fórmula  $(OR)_yZrCl_{4-y}$  y  $(OR)_yHfCl_{4-y}$  en las que  $1 \leq y \leq 3$ .

35 De acuerdo con una realización preferida de la invención, los compuestos de titanio orgánicos que contienen oxígeno son un alcóxido de titanio.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, los compuestos de zirconio orgánicos que contienen oxígeno son un alcóxido de zirconio.

40 De acuerdo con una realización preferida de la invención los compuestos de hafnio orgánicos que contienen oxígeno son un alcóxido de hafnio.

45 Los alcóxidos adecuados incluyen, por ejemplo,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(OC_3H_7)_4$ ,  $Ti(OC_4H_9)_4$ ,  $Ti(OC_8H_{17})_4$ ,  $Zr(OC_3H_7)_4$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ,  $Zr(OC_8H_{17})_4$ ,  $Hf(OC_3H_7)_4$ ,  $Hf(OC_4H_9)_4$  y  $Hf(OC_8H_{17})_4$ .

De acuerdo con otra realización preferida de la invención, los alcóxidos de titanio son  $Ti(OC_4H_9)_4$ .

50 De acuerdo con una realización preferida, el compuesto metálico que tiene la fórmula  $MeR_nX_{3-n}$  es un compuesto de aluminio que tiene la fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ .

Los ejemplos adecuados de compuestos de aluminio que tienen la fórmula  $AlR_nX_{3-n}$  incluyen tricloruro de aluminio, dibromuro de etil aluminio, dicloruro de etil aluminio, dicloruro de propil aluminio, dicloruro de n-butil aluminio, dicloruro de isobutil aluminio, cloruro de dietil aluminio, cloruro de diisobutil aluminio, triisobutil aluminio y tri-n-hexil aluminio.

55 De acuerdo con una realización preferida, el halogenuro del organoaluminio en la mezcla de I (b) es un cloruro de organoaluminio y, más preferentemente, es cloruro de etil aluminio.

60 Los ejemplos adecuados de compuesto de organoaluminio de fórmula  $AlR_3$  incluyen, por ejemplo, trietil aluminio, triisobutil aluminio, tri-n-hexil aluminio y tri octil aluminio.

65 La solución de hidrocarburo de compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno y compuestos de titanio, zirconio y hafnio orgánicos que contienen oxígeno, puede prepararse de acuerdo con los procedimientos divulgados, por ejemplo, en los documentos US 4.178.300 y EP-A-876318. En general, las soluciones son líquidos transparentes. En el caso de que haya partículas sólidas, estas pueden retirarse por filtración antes de usar la solución en la síntesis del catalizador.

En general, el hidrocarburo es un hidrocarburo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> saturado. Preferentemente, el hidrocarburo es un hidrocarburo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> saturado.

5 Aunque los compuestos de aluminio, específicamente cloruros de alquil aluminio se usan frecuentemente en la preparación de catalizadores para poliolefinas, se ha encontrado sorprendentemente que la cantidad de compuesto de aluminio en (b) es inesperadamente baja, típicamente por debajo de una relación molar de aluminio de (b) a titanio de (a) de menos de 1.

10 De acuerdo con la realización preferida de la invención, la relación molar de aluminio de (b): titanio de (a) es menor de 1:1.

Preferentemente, esta relación es menor de 0,8:1 y, más preferentemente, esta relación es menor de 0,6:1.

15 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la relación molar de cloro de R<sub>m</sub>SiCl<sub>4-m</sub>: oxígeno que está presente en la solución de hidrocarburo (a) es menor de 3:1 y, más preferentemente, menor de 2:1.

En una realización preferida, la relación molar magnesio: titanio es menor de 3:1.

20 Preferentemente, la relación molar magnesio: titanio varía entre 0,2:1 y 3:1.

En general, la relación molar de Al del compuesto de aluminio en (b + c): Ti varía entre 0,05:1 y 1:1.

25 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la relación molar Al del compuesto de aluminio en (b + c): Ti varía entre 0,05:1 y 0,8:1.

En general, el tamaño de partícula promedio del catalizador varía entre 3 μm y 30 μm. Preferentemente, este tamaño de partícula promedio varía entre 3 μm y 10 μm.

30 En general, la envergadura de la distribución del tamaño de partícula es menor de 3.

El catalizador de la presente invención puede obtenerse mediante una primera reacción entre un compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno, un compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno y un compuesto de hafnio y/o zirconio orgánico que contiene oxígeno, seguido de dilución con un disolvente de hidrocarburo, dando como resultado un complejo soluble, después de lo cual tiene lugar una reacción entre una solución de hidrocarburo de dicho complejo y la mezcla que comprende el compuesto metálico que tiene la fórmula MeR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> y el compuesto de silicio de fórmula R<sub>m</sub>SiCl<sub>4-m</sub>.

40 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el catalizador se obtiene mediante una primera reacción entre un alcóxido de magnesio, un alcóxido de titanio y un alcóxido de zirconio y/o un alcóxido de hafnio, seguido de dilución con un disolvente de hidrocarburo, dando como resultado un complejo soluble que consiste en un alcóxido mixto que contiene magnesio, titanio y zirconio y/o hafnio y, después de lo cual, tiene lugar una reacción entre una solución de hidrocarburo de dicho complejo y la mezcla que comprende el compuesto de aluminio que tiene la fórmula AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> y el compuesto de silicio de fórmula R<sub>m</sub>SiCl<sub>4-m</sub>.

45 La mezcla que comprende el compuesto de aluminio que tiene la fórmula AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> y el compuesto de silicio de fórmula R<sub>m</sub>SiCl<sub>4-m</sub> se usa preferentemente como una solución en un hidrocarburo.

50 Es posible una etapa de post-tratamiento posterior en presencia de un alquil aluminio o halogenuro de alquil aluminio.

La secuencia de adición puede ser añadir la solución de hidrocarburo que contiene el compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno y el compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno a la mezcla que comprende el compuesto de aluminio que tiene la fórmula AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> y el compuesto de silicio de fórmula R<sub>m</sub>SiCl<sub>4-m</sub>, o a la inversa.

55 Preferentemente, la solución de hidrocarburo que contiene el compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno y el compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno se dosifica a una solución de hidrocarburo agitada que comprende el compuesto de aluminio que tiene la fórmula AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> y el compuesto de silicio de fórmula R<sub>m</sub>SiCl<sub>4-m</sub>.

60 La temperatura para esta reacción puede ser cualquier temperatura por debajo del punto de ebullición del hidrocarburo usado. Sin embargo, es beneficioso usar temperaturas por debajo de 60 °C, preferentemente por debajo de 50 °C. En general, la duración de la adición es preferentemente mayor de 10 minutos y preferentemente mayor de 30 minutos.

65 En la reacción de la solución de hidrocarburo que comprende el compuesto de magnesio, preferentemente el compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno y el compuesto de titanio, zirconio o hafnio orgánico que

- 5 contiene oxígeno con la mezcla del compuesto de silicio que contiene halógeno y el compuesto de aluminio, precipita un sólido y, después de la reacción de precipitación, la mezcla resultante se calienta para terminar la reacción. Después de la reacción, el precipitado se filtra y se lava con un hidrocarburo. Pueden aplicarse también otros medios de separación de los sólidos del diluyente y posteriores lavados, tal como por ejemplo múltiples etapas de decantación. Todas las etapas deberían realizarse en una atmósfera inerte de nitrógeno, u otro gas inerte adecuado. El post-tratamiento con un compuesto de aluminio puede realizarse ya sea antes de las etapas de filtración y lavado o después de este procedimiento.
- 10 Una ventaja del catalizador de acuerdo con la invención es que la productividad de los catalizadores es alta y, en consecuencia, los residuos de catalizador en el polímero son muy bajos. Una ventaja adicional del catalizador es que la síntesis para producir el catalizador es relativamente sencilla y barata, basándose en compuestos fácilmente disponibles y relativamente fáciles de manipular.
- 15 De acuerdo con otra realización de la invención, el sistema de catalizador comprende
- I. el producto de reacción sólido obtenido por reacción de:
- (a) una solución de hidrocarburo que comprende
- 20 (1) un compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno, y  
(2) un compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno, y
- (b) una mezcla que comprende un compuesto metálico que tiene la fórmula  $MeR_nX_{3-n}$  en la que X es un halógeno, Me es un metal del Grupo III del Sistema Periódico de los Elementos Químicos de Mendeleev, R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y  $0 \leq n < 3$  y un compuesto de silicio de fórmula  $R_mSiCl_{4-m}$  en la que  $0 \leq m \leq 2$  y R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono en el que la relación molar de metal de (b): titanio de (a) es menor de 1:1, y
- 25 (c) un compuesto que contiene zirconio y/o hafnio, y
- 30 II. un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula  $AlR_3$  en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono.
- El proceso de acuerdo con la invención da como resultado un UHMWPE que tienen las propiedades requeridas y una alta densidad volumétrica. La morfología de la partícula obtenida es excelente, lo que será beneficioso para todos los procesos de polimerización de formación de partículas.
- 35 En general, la densidad volumétrica del UHMWPE varía entre  $350 \text{ kg/m}^3$  y  $600 \text{ kg/m}^3$  y varía preferentemente entre  $350 \text{ kg/m}^3$  y  $550 \text{ kg/m}^3$ .
- 40 La densidad volumétrica de vertido del polvo de polímero de UHMWPE se determina midiendo la densidad volumétrica del polvo de polímero de acuerdo con el procedimiento indicado en ASTM D 1895/A.
- El homopolímero y/o el copolímero de etileno de peso molecular ultra alto obtenido con el catalizador de acuerdo con la presente invención es un polvo que tiene las siguientes características:
- 45
- un peso molecular promedio mayor de  $280.000 \text{ g/mol}$  y menor de  $10.000.000 \text{ g/mol}$
  - un tamaño de partícula promedio ( $D_{50}$ ) en el intervalo entre 50 y 250 micrómetros, y
  - una densidad volumétrica en el intervalo entre  $350$  y  $600 \text{ kg/m}^3$ .
- 50 La reacción de polimerización puede realizarse en la fase gas o en masa, en ausencia de un disolvente orgánico, o puede llevarse a cabo en una suspensión líquida en presencia de un diluyente orgánico. La polimerización puede llevarse a cabo en un modo discontinuo o continuo. Estas reacciones se realizan en ausencia de oxígeno, agua o cualquier otro compuesto que puede actuar como un veneno para el catalizador. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, alcanos y cicloalcanos tales como por ejemplo propano, isobutano, pentano, hexano, heptano, n-octano, isooctano, ciclohexano y metilciclohexano y alquil aromáticos tales como por ejemplo tolueno, xileno, etilbenceno, isopropilbenceno, etiltolueno, n-propilbenceno y dietilbenceno. La temperatura de polimerización puede variar entre 20 y  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y, preferentemente, entre 20 y  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . La presión de un monómero durante la polimerización es adecuadamente la presión atmosférica y, más preferentemente, 2-40 bar (1 bar =  $100.000 \text{ Pa}$ )
- 55
- 60 La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de dadores externos para modificar adicionalmente el rendimiento del catalizador si así se desea. Los dadores externos son, por ejemplo, compuestos orgánicos que contienen heteroátomos que tienen al menos un único par de electrones disponible para coordinación con los componentes del catalizador o alquil aluminio. Los ejemplos de dadores externos adecuados incluyen alcoholes, éteres, ésteres, silanos y aminas. La polimerización puede llevarse a cabo en presencia de un agente antiestático o anti-ensuciamiento en una cantidad que varía entre por ejemplo 1 y 500 ppm relacionado con la cantidad total de los contenidos del reactor.
- 65

La masa molecular del polímero puede controlarse por cualquier medio conocido en la técnica, tal como, por ejemplo por ajuste de la temperatura de polimerización o por adición de agentes de control del peso molecular, por ejemplo, hidrógeno o alquilos de cinc. Debido al peso molecular muy alto del UHMWPE, es difícil analizar su masa molar por ejemplo por cromatografía de permeación en gel (GPC) o cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). Por tanto, es común medir la viscosidad de una solución diluida de UHMWPE, por ejemplo en decalina a 135 °C. El valor de viscosidad posteriormente puede traducirse en el valor del peso molecular.

El UHMWPE puede aplicarse en diferentes áreas donde se requiera una excelente resistencia al impacto y resistencia al desgaste abrasivo. En aplicaciones médicas, el UHMWPE se usa en implantes de rodilla, hombro y cadera, las fibras de alta resistencia fabricadas a partir de UHMWPE pueden encontrarse en prendas anti-balas, sedales y redes, y en la industria minera. El UHMWPE puede usarse como revestimientos de tolvas o carboneras.

El documento EP 86481 A divulga un catalizador de polimerización de olefina que comprende un producto insoluble en hidrocarburo obtenido haciendo reaccionar un compuesto de silicio, un compuesto de metal de transición de los grupos IVa, Va y VIa para formar una mezcla de reacción y hacer reaccionar adicionalmente la mezcla de reacción obtenida con un compuesto de organomagnesio que contiene halógeno que tiene un enlace magnesio-carbono para producir un producto intermedio y poner en contacto este producto intermedio con un haluro de organoaluminio para formar un producto insoluble en hidrocarburo. El documento EP 86481 A no divulga una mezcla que comprende un compuesto metálico que tiene la fórmula  $MeR_nX_{3-n}$  y un compuesto de silicio. El documento EP 86481 A no divulga la producción de polietileno de peso molecular ultra alto.

El documento US 4.226.964 divulga un proceso para polimerizar una olefina en presencia de un sistema de catalizador que combina un compuesto de organoaluminio con un componente catalítico sólido insoluble en hidrocarburo preparado tratando una solución de hidrocarburo que contiene un compuesto de magnesio, un compuesto de titanio y un compuesto de zirconio con un haluro de aluminio. El compuesto de titanio y el compuesto de zirconio son compuestos que contienen halógeno. El documento US 4226964 no divulga una mezcla que comprende un compuesto metálico que tiene la fórmula  $MeR_nX_{3-n}$  y un compuesto de silicio. El documento US 4226964 no divulga la producción de polietileno de peso molecular ultra alto.

La invención se elucidará mediante los siguientes ejemplos no restrictivos.

### Ejemplos

Todos los ejemplos se llevaron a cabo bajo una capa de nitrógeno.

- El contenido de sólidos en la suspensión de catalizador se determinó por triplicado secando 10 ml de una suspensión de catalizador bajo una corriente de nitrógeno, seguido de evacuación durante 1 hora y, posteriormente, pesando la cantidad obtenida de catalizador seco.
- El tamaño de partícula promedio ( $D_{50}$ ) del catalizador se determinó por el método denominado de dispersión de luz láser en un diluyente de hexanos usando un equipo Malvern Master-Sizer.
- El tamaño de partícula promedio y la distribución del tamaño de partícula ("envergadura") de los polvos de polímero se determinaron por análisis en tamiz de acuerdo con DIN53477.
- Como alternativa, puede determinarse la denominada Tensión de Alargamiento de acuerdo con DIN 53493. Esta tensión de alargamiento, en ocasiones denominada "Valor de Flujo", puede traducirse posteriormente en el peso molecular, como se divulga por ejemplo en J. Berzen *et al.* en The British Polymer Journal, vol. 10, diciembre 1978, pág. 281-287.

#### Ejemplo I

Preparación de una solución de hidrocarburo que comprende un compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno, un compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno y un compuesto de zirconio orgánico que contiene oxígeno

Se pusieron 40 gramos de  $Mg(OC_2H_5)_2$  granular, 60 mililitros de  $Ti(OC_4H_9)_4$  y 76 mililitros de  $Zr(OC_4H_9)_4$  en un matraz de fondo redondo de 1 litro, equipado con un condensador de reflujo y un agitador. Mientras se agitaba moderadamente, la mezcla se calentó a 180 °C y posteriormente se agitó durante 2,5 horas. Durante este tiempo, se obtuvo un líquido transparente. La mezcla se enfrió a 120 °C y posteriormente se diluyó con 593 ml de hexano. Tras la adición del hexano, la mezcla se enfrió hasta 67 °C. La mezcla se enfrió posteriormente a temperatura ambiente. La solución transparente resultante se almacenó en atmósfera de nitrógeno y se usó tal cual se obtuvo.

#### Ejemplo II

Preparación de un catalizador

En un matraz de fondo redondo, equipado con un condensador, un agitador y un embudo de goteo, se añadieron 400 ml de hexano. A esto, se le añadieron 1,73 ml de dicloruro de etil aluminio al 50 % (EADC) en hexano (8,8 mmol

Al) seguido de 12,9 ml de  $\text{SiCl}_4$ . La mezcla se enfrió a 0 °C y el agitador se puso en marcha a 2000 RPM. A través del embudo de goteo, se añadieron 100 ml de la solución del Ejemplo I durante un periodo de 2 horas. La suspensión ligeramente coloreada posteriormente se calentó a reflujo durante 2 horas, tras lo cual la mezcla se hizo naranja. La suspensión posteriormente se volvió a enfriar a temperatura ambiente, se filtró y se lavó 3 veces con hexano. Finalmente, los sólidos se extrajeron en hexano y se almacenaron en nitrógeno.

El tamaño de partícula del catalizador era de 7,4 micrómetros.

### Ejemplo III

#### Polimerización en presencia de los catalizadores de acuerdo con el Ejemplo II

La polimerización se llevó a cabo en un autoclave de 10 litros usando 5 litros de hexanos purificados como diluyente. Se añadieron 8 mmoles de tri-isobutil aluminio a los 5 litros de hexanos purificados. La mezcla se calentó a 75 °C y se presurizó con etileno. Posteriormente, se dosificó la suspensión que contenía la cantidad predeterminada de un catalizador de acuerdo con el Ejemplo II. La temperatura se mantuvo a 75 °C y la presión se mantuvo constante a 4 bar (0,4 MPa) alimentando etileno. La reacción se detuvo cuando se habían suministrado 1000 gramos de etileno al reactor. La detención se realizó por despresurización y enfriamiento del reactor. Los contenidos del reactor se hicieron pasar a través de un filtro; el polvo de polímero húmedo se recogió, posteriormente se secó, se pesó y se analizó.

El rendimiento del catalizador era de 24,1 kilogramos de polietileno por gramo de catalizador.

La actividad del catalizador era de 3,9 kilogramos de polietileno por gramo de catalizador por hora por bar.

La densidad volumétrica era de 379  $\text{kg/m}^3$ .

$D_{50}$  era de 172 micrómetros.

La envergadura era 1,1.

El valor de tensión de alargamiento, indicativo del peso molecular, era de 0,457 MPa.

### Ejemplo comparativo A.

#### Preparación de una solución de hidrocarburo que comprende un compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno y un compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno

Se pusieron 100 gramos de  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  granular y 150 mililitros de  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  en un matraz de fondo redondo de 2 l, equipado con un condensador de reflujo y un agitador. Mientras se agitaba suavemente, la mezcla se calentó a 180 °C y posteriormente se agitó durante 1,5 horas. Durante este tiempo, se obtuvo un líquido transparente. La mezcla se enfrió a 120 °C y posteriormente se diluyó con 1480 ml de hexano. Tras la adición del hexano, la mezcla se enfrió adicionalmente hasta 67 °C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas y, posteriormente, se enfrió a temperatura ambiente. La solución transparente resultante se almacenó en atmósfera de nitrógeno y se usó tal cual se obtuvo.

### Ejemplo comparativo B.

#### Preparación de catalizador sin un compuesto de zirconio

En un matraz de fondo redondo, equipado con un condensador, un agitador y un embudo de goteo, se añadieron 300 ml de hexano. A esto, se le añadieron 4,4 mmol de dicloruro de etil aluminio (EADC) en hexano seguido de 4,7 ml de  $\text{SiCl}_4$  (40 mmol). El agitador se puso en marcha a 750 RPM. A través del embudo de goteo, se añadió una mezcla de 75 ml de la solución obtenida en el Ejemplo Comparativo A durante un periodo de 2 horas. La suspensión de color ligeramente rosa posteriormente se calentó a reflujo durante 2 horas, tras lo cual la mezcla se hizo roja. La suspensión se enfrió posteriormente a temperatura ambiente, se filtró y se lavó 3 veces con hexano. Finalmente, los sólidos se extrajeron en hexano y se almacenaron en nitrógeno.

### Ejemplo comparativo C

#### Polimerización con el catalizador preparado en el Ejemplo Comparativo B.

La polimerización se llevó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo III. El polímero tenía un valor de tensión de alargamiento de 0,395 MPa, que es significativamente menor en comparación con el valor obtenido con el catalizador de acuerdo con la invención. Esto significa que el peso molecular del polímero de peso molecular ultra alto obtenido sin el compuesto de zirconio es significativamente menor.



## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de polietileno de peso molecular ultra alto caracterizado por que la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema de catalizador que comprende:
- 5 I. un producto de reacción sólido obtenido por reacción de:
- (a) una solución de hidrocarburo que comprende
- 10 (1) un compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno  
 (2) un compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno y  
 (3) al menos un compuesto que contiene zirconio y/o hafnio y
- 15 (b) una mezcla que comprende un compuesto metálico que tiene la fórmula  $MeR_nX_{3-n}$  en la que X es un halogenuro, Me es un metal del Grupo III del Sistema Periódico de los Elementos Químicos de Mendeleev, R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y  $0 \leq n < 3$  y un compuesto de silicio de fórmula  $R_mSiCl_{4-m}$  en la que  $0 \leq m \leq 2$  y R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono, en el que la relación molar de metal de (b): titanio de (a) es menor de 1:1 y
- 20 II. un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula  $AlR_3$  en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto que contiene zirconio y/o hafnio se selecciona del grupo de compuestos de zirconio y/o hafnio orgánicos que contienen oxígeno.
- 25 3. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado por que el sistema de catalizador comprende
- I. un producto de reacción sólido obtenido por reacción de:
- 30 (a) una solución de hidrocarburo que comprende
- (1) un compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno y  
 (2) un compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno y  
 35 (3) al menos un compuesto que contiene compuestos de zirconio y/o hafnio
- (b) una mezcla que comprende un compuesto metálico que tiene la fórmula  $MeR_nX_{3-n}$  en la que X es un halogenuro, Me es un metal del Grupo III del Sistema Periódico de los Elementos Químicos de Mendeleev, R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y  $0 \leq n < 3$  y un compuesto de silicio de fórmula  $R_mSiCl_{4-m}$  en la que  $0 \leq m \leq 2$  y R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono en el que la relación molar de metal de (b): titanio de (a) es menor de 1:1 y
- 40 (c) post-tratamiento del producto de reacción sólido obtenido con un compuesto de aluminio que tiene la fórmula  $AlR_nCl_{3-n}$  en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y  $0 \leq n < 3$  y
- 45 II. un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula  $AlR_3$  en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que el compuesto metálico que tiene la fórmula  $MeR_nX_{3-n}$  es un compuesto de aluminio que tiene la fórmula  $AlR_nX_{3-n}$  en la que X es un halogenuro y R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono.
- 50 5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que el compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno es un alcóxido de magnesio.
- 55 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por que el alcóxido de magnesio es etóxido de magnesio.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno es un alcóxido de titanio.
- 60 8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado por que el compuesto de zirconio es un alcóxido de zirconio.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por que el compuesto de hafnio es un alcóxido de hafnio.
- 65

10. Un proceso para la producción de polietileno de peso molecular ultra alto caracterizado por que la polimerización tiene lugar en presencia de un sistema de catalizador que comprende

I. el producto de reacción sólido obtenido por reacción de:

5

(a) una solución de hidrocarburo que comprende

(1) un compuesto de magnesio orgánico que contiene oxígeno y

(2) un compuesto de titanio orgánico que contiene oxígeno y

10

(b) una mezcla que comprende un compuesto metálico que tiene la fórmula  $MeR_nX_{3-n}$  en la que X es un halogenuro, Me es un metal del Grupo III del Sistema Periódico de los Elementos Químicos de Mendeleev, R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono y  $0 \leq n < 3$  y un compuesto de silicio de fórmula  $R_mSiCl_{4-m}$  en la que  $0 \leq m \leq 2$  y R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono, en el que la relación molar de metal de (b): titanio de (a) es menor de 1:1 y

15

(c) un compuesto que contiene zirconio y/o hafnio y

II. un compuesto de organoaluminio que tiene la fórmula  $AlR_3$  en la que R es un radical hidrocarburo que contiene 1-10 átomos de carbono.