

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 462**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/656 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2007** **PCT/EP2007/009917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2008** **WO08058749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2007** **E 07846626 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019** **EP 2081969**

54 Título: **Método para preparación de catalizador y procedimiento de polimerización de poliolefinas a partir de dicho catalizador**

30 Prioridad:

16.11.2006 RU 2006140557 U

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

06.04.2020

73 Titular/es:

DSM IP ASSETS B.V. (50.0%)

Het Overloon 1

6411 TE Heerlen, NL y

BORESKOV INSTITUTE OF CATALYSIS (50.0%)

72 Inventor/es:

KIDD, TIMOTHY JAMES;

QUIROGA NORAMBUENA, VICTOR FIDEL;

MIKENAS, TATIANA BORISOVNA;

NIKITIN, VALENTIN EVGENYEVICH y

ZAKHAROV, VLADIMIR ALEKSANDROVICH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 752 462 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para preparación de catalizador y procedimiento de polimerización de poliolefinas a partir de dicho catalizador

5 La invención se refiere a un método de producción de un catalizador soportado, cuya composición comprende un compuesto de titanio sobre un soporte que contiene magnesio y se destina a la síntesis de polietileno de peso molecular ultraalto con densidad aparente elevada por polimerización en suspensión de etileno en un disolvente hidrocarbonado.

10 Para la producción de polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE, en inglés) por el método en suspensión, es posible usar catalizadores soportados del tipo Ziegler, que comprendan cloruros de titanio y cloruros de magnesio, que puedan obtenerse de diversas maneras. En este caso, la polimerización de etileno se lleva a cabo en ausencia de hidrógeno a temperaturas de polimerización menores o iguales que 70 °C para la producción de polietileno (PE) con peso molecular por encima de $1 \cdot 10^6$ g/mol (la viscosidad intrínseca, determinada en decalina a 135 °C, es mayor que 10 dl/g). La polimerización se lleva a cabo en presencia de un cocatalizador - trialkilaluminio. Un requerimiento importante impuesto sobre un catalizador para la síntesis de UHMWPE es la posibilidad de producción de polvo de UHMWPE con un tamaño promedio de partícula menor que 200 µm, una distribución estrecha de tamaño de partícula y una densidad aparente elevada ($>0,4$ g/cm³). Para esto, es necesario usar catalizadores soportados, con tamaño de partícula promedio menor que 8 µm, una distribución estrecha de tamaño de partícula y una porosidad baja.

20 Puede sintetizarse UHMWPE en presencia de un catalizador producido por el método [Patente Japonesa JP 59-53511, B01J 31/32, 1986]. Este catalizador contiene cloruro de magnesio como soporte, obtenido por reacción de una disolución del compuesto $MgCl_2 \cdot 3i-C_8H_{17}OH$ en un diluyente hidrocarbonado con $TiCl_4$ en presencia de un compuesto donador de electrones (benzoato de etilo, anisato de etilo y otros). El catalizador obtenido de esta manera se caracteriza por un tamaño de partícula entre 5 µm y 10 µm y posee una actividad bastante alta (hasta 35 kg/g de PEG $Ti \cdot h \cdot atm \ C_2H_4$) y permite que se produzca polvo de polietileno con una distribución estrecha de tamaño de partícula y una densidad aparente alta. Una desventaja de este catalizador es el uso de bajas temperaturas (hasta -20 °C) en esta fabricación, el uso de grandes cantidades de $TiCl_4$ líquido como medio de reacción y el desprendimiento de una cantidad considerable de cloruro de hidrógeno durante la síntesis del catalizador.

30 Hay un catalizador soportado conocido para polimerización de etileno, que se obtiene por la reacción de un compuesto de alquilmagnesio-aluminio de composición $RMgR' \cdot nAlR''_3 \cdot mD$ con un clorohidrocarburo y después reacción del producto sólido obtenido (soporte) con un haluro de titanio [Patente Alemana DE 3626060, B01J 31/32, 1987]. El compuesto de organomagnesio $RMgR'$ usado es $(n-Bu)Mg(i-Bu)$ o $(n-Bu)Mg(Oct)$, que son solubles en hidrocarburos y es preferible usar $tert-BuCl$ como clorohidrocarburo. La principal desventaja de los catalizadores preparados por este método es que no tienen una actividad suficientemente alta en la polimerización en suspensión de etileno y tienen un tamaño de partícula grande (mayor que 10 µm).

35 Hay un método conocido de preparación de un catalizador de titanio-magnesio soportado, que contiene tetracloruro de titanio sobre un soporte que contiene magnesio, que se obtiene por reacción de una disolución de un compuesto de organomagnesio (COM) de composición $MgPh_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, (donde: Ph = fenilo, R_2O = éter con R=butilo o i-amilo, $n = 0,37-0,7$; $m = 1-2$) con tetracloruro de carbono y después tratamiento del soporte que contiene magnesio obtenido con tetracloruro de titanio (Patente Rusa RU 2064836, B01J31/38, 08,10,96). Este método proporciona un catalizador con un tamaño de partícula controlable que varía entre 30 µm y 3 µm. Sin embargo, para la producción de un catalizador con un tamaño de partícula que varíe entre 10 µm y 3 µm, como se prefiere para la producción de UHMWPE, la reacción del COM con CCl_4 tiene que llevarse a cabo a bajas temperaturas (de -5 °C a -15 °C); además, el procedimiento de reacción del COM con CCl_4 llega a ser difícil de controlar, especialmente con volúmenes crecientes del aparato y la cantidad de catalizador producida. Asimismo, el uso de CCl_4 presenta problemas asociados a su toxicidad.

40 La técnica anterior más próxima es un método de preparación de un catalizador de titanio-magnesio soportado, descrito en la Patente Rusa RU 2257263, B01J31/38, 07,27,05, en las que se obtiene un soporte que contiene magnesio por reacción de una disolución de un compuesto de organomagnesio (COM) de composición $MgPh_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, donde: Ph =fenilo, R_2O = éter con R=butilo o i-amilo, $n=0,37-0,7$; $m=1-2$, con un alquilclorosilano R_xSiCl_{4-x} donde: R = alquilo, fenilo, $x = 1-2$.

50 La principal desventaja de los catalizadores obtenidos por el método conocido es la densidad aparente relativamente baja del UHMWPE producido.

55 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para un catalizador soportado para la producción de poliolefinas, como UHMWPE, que produzca catalizadores de poliolefina con el tamaño de partícula requerido y la poliolefina resultante con una densidad aparente aumentada comparado con los sistemas catalíticos existentes.

La invención resuelve el problema de la producción de un catalizador soportado para la síntesis, por polimerización en suspensión de poliolefinas, como polietileno de peso molecular ultraalto, UHMWPE, con densidad aparente elevada y alto rendimiento.

5 En una realización de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de un catalizador adecuado para la polimerización de una olefina poniendo en contacto un compuesto de magnesio con un compuesto de metal del grupo 4 o 5 halogenado, en donde el compuesto de magnesio se obtiene por la reacción de una disolución de un compuesto de organomagnesio con una mezcla de silicio, caracterizado por que

10 (a) la disolución de compuesto de organomagnesio se obtiene poniendo en contacto magnesio metálico Mg con un haluro aromático RX y un éter, en donde R es un grupo aromático que contiene de 6 a 20 carbonos y X es un haluro, y

(b) la mezcla de silicio se obtiene mezclando un hidrocarbilo halurosilano con un compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi, en donde, la relación molar del hidrocarbilo halurosilano a compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi está entre 5 y 100.

15 Inesperadamente, esta formulación proporciona catalizadores que presentan densidad aparente elevada y alto rendimiento comparado con los catalizadores convencionales conocidos en la técnica.

La relación molar del hidrocarbilo halurosilano al compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi varía preferiblemente entre 5,5 y 60, más preferiblemente entre 6 y 40 e incluso más preferiblemente entre 10 y 35. La relación molar dentro de estas variaciones preferidas fomenta la formación de poliolefinas con densidad aparente aumentada. Cuando se tiene en cuenta también el rendimiento del catalizador, un límite inferior de la relación molar del hidrocarbilo halurosilano al compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi es preferiblemente, al menos 5, más preferiblemente al menos 10, y lo más preferiblemente al menos 15, mientras el límite superior de relación molar es preferiblemente no mayor que 60 y más preferiblemente no mayor que 40.

Preferiblemente, la olefina es etileno y la poliolefina resultante es UHMWPE.

25 La primera etapa en el procedimiento para la preparación del compuesto de organomagnesio se lleva a cabo poniendo en contacto magnesio metálico con un haluro aromático RX. Todas las formas de magnesio metálico pueden usarse como magnesio metálico, pero se hace uso preferiblemente de magnesio metálico finalmente dividido, por ejemplo, magnesio en polvo.

30 En el haluro aromático RX, R es un grupo aromático que contiene preferiblemente de 6 a 18 átomos de carbono y X es preferiblemente cloro, bromo o yodo. Los haluros aromáticos preferidos incluyen clorobenceno, bromobenceno y yodobenceno.

El magnesio y el haluro aromático RX se ponen en contacto preferiblemente entre sí en presencia de un dispersante inerte y un éter. Los ejemplos de dispersantes son: disolventes alifáticos, alicíclicos o aromáticos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente, también se usa clorobenceno como dispersante inerte.

35 Un éter es generalmente un compuesto que tiene la fórmula ROR, Ar-O-Ar o R-O-Ar en las que R es alquilo y Ar es arilo. Ejemplos de éteres incluyen, entre otros, dietil éter, diisopropil éter, di-n-butil éter, di-terc-butil éter, diisobutil éter, diisooamil éter, dialil éter, tetrahidrofurano (THF) y anisol. Se prefiere usar di-n-butil éter o diisooamil éter.

40 La relación haluro aromático/éter es importante con respecto a la obtención de un catalizador activo. La relación en volumen de haluro aromático/éter (por ejemplo, clorobenceno/dibutil éter) puede variar, por ejemplo, entre 5 : 1 y 1 : 2. Cuando disminuye la relación haluro aromático/éter, la densidad aparente de la poliolefina en polvo preparada con ayuda del catalizador se hace menor y cuando aumenta la relación haluro aromático/éter la cantidad de producto de reacción disuelto se hace menor. Por consiguiente, se obtienen resultados particularmente buenos cuando la relación en volumen de haluro aromático/éter está entre 4 : 1 y 3 : 1. Ejemplos de haluros de alquilo son cloruro de butilo, bromuro de butilo y 1,2-dibromoetano. La temperatura de reacción para la etapa a es normalmente entre 20 °C y 150 °C, el tiempo de reacción entre 0,5 y 20 horas.

45 Los compuesto de silano que contienen grupo alcoxi o grupo ariloxi incluyen, entre otros: tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, tetraisobutoxisilano, tetrafenoxisilano, tetra(p-metilfenoxi)silano, tetrabenciloxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, metiltributoxisilano, metiltrifenoxisilano, metiltributoxisilano, etiltriethoxisilano, etiltriisobutoxisilano, etiltrifenoxisilano, butiltrimetoxisilano, butiltriethoxisilano, butiltributoxisilano, butiltrifenoxisilano, isobutiltriisobutoxisilano, viniltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltriethoxisilano, benciltrifenoxisilano, etiltrialiloxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, dimetildiisopropiloxisilano, dimetildibutoxisilano, dimetildihexiloxisilano, dimetildifenoxisilano, dietildietoxisilano, dietildiisobutoxisilano, dietildifenoxisilano, dibutilodiisopropiloxisilano, dibutilodibutoxisilano, dibutilodifenoxisilano, diisobutilodietoxisilano, diisobutilodiisobutoxisilano, difenilometoxisilano, difenilodietoxisilano,

difenilodibutoxisilano, dibencildietoxisilano, divinildifenoxisilano, dialildipropoxisilano, difenilodialiloxisilano, metilfenilodimetoxisilano y clorofenilodietoxisilano.

El hidrocarbilo halurosilano tiene la fórmula $R^1_kSiX_{4-k}$, donde $X = Cl$, $R^1 =$ metilo o fenilo y $k = 1$ (por ejemplo, $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3$).

5 Preferiblemente, el compuesto de organomagnesio se pone en contacto con la mezcla de silicio en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte como los disolventes mencionados previamente como dispersantes. Preferiblemente, se emplea agitación o removido para combinar y fomentar la reacción entre el compuesto de organomagnesio y la mezcla de silicio. Se aclara o se lava el producto de reacción con un disolvente hidrocarbonado inerte y después se usa para la preparación del catalizador.

10 En una realización de la presente invención, el haluro aromático RX es clorobenceno y la disolución de compuesto de organomagnesio incluye un compuesto con la fórmula $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, donde: $n = 0,37-0,7$; $m > 1$, R_2O es éter con $R = i-Am$ (diisoamil éter), $n-Bu$ (di-n-butil éter). Teóricamente, el compuesto de organomagnesio es $Mg(C_6H_5)_2 \cdot 0,5MgCl_2 \cdot 2R_2O$, (es decir, $n =$ es preferiblemente 0,5 y m es preferiblemente 2), sin embargo, las proporciones de $MgCl_2$ y éter pueden fluctuar dependiendo del método de caracterización del compuesto en la disolución (por ejemplo, por RMN de estado sólido o de disolución). La fórmula empírica del compuesto de organomagnesio en la disolución de organomagnesio puede determinarse por RMN y análisis elemental (por ejemplo, ICP-AES).

La relación molar del compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi a Mg varía preferiblemente entre 0,02 y 1,0 y más preferiblemente entre 0,05 y 0,3. Una relación mayor da como resultado un tamaño de partícula de catalizador mayor y un polímero con peso molecular reducido, lo que generalmente es indeseado.

La relación molar del hidrocarbilo halurosilano a Mg es de 1 a 2,5 y más preferiblemente de 1,6 a 2,0. Una relación con estas variaciones preferidas produce mayor rendimiento.

Preferiblemente, la reacción del compuesto de organomagnesio con la mezcla de silicio llevada a cabo a una temperatura que varía entre $-10^\circ C$ y $60^\circ C$, y más preferiblemente entre $10^\circ C$ y $30^\circ C$. Las temperaturas dentro de esta variación tienden a producir un tamaño de partícula de catalizador pequeño (por ejemplo, $10\ \mu m$ o menor).

En una realización preferida, el catalizador se obtiene con la disolución de organomagnesio, como se describió previamente y una mezcla de silicio usando, como mezcla de silicio la mezcla obtenida mezclando $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3$ con tetraetóxido de silicio $Si(OEt)_4$, con relación molar $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3/Si(OEt)_4 = 6-40$, preferiblemente con relación molar $Si(OEt)_4/Mg$ de 0,05-0,3 y preferiblemente con relación molar $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3/Mg$ de 1,6-2,0 a una temperatura preferida de $10^\circ C$ a $30^\circ C$.

Usando métodos convencionales, se combina después el soporte de catalizador con el metal del grupo 4 o 5 halogenado. El metal del grupo 4 o 5 es preferiblemente Ti o V y más preferiblemente Ti . En una realización especial, el metal del grupo 4 o 5 halogenado incluye un grupo alcoxi o grupo ariloxi, como $Ti(OEt)_2Cl_2$ o $Ti(OEt)_3Cl$.

El soporte de catalizador después de tratamiento con el metal del grupo 4 o 5 halogenado (por ejemplo, $TiCl_4$) se lava con un disolvente adecuado (por ejemplo, heptano) para obtener el catalizador.

El método propuesto de producción de catalizador proporciona la producción de polietileno con alto rendimiento y con densidad aparente alta preferiblemente variando entre $0,38\ g/cm^3$ y $0,55\ g/cm^3$ y más preferiblemente entre $0,39\ g/cm^3$ y $0,45\ g/cm^3$. En una realización especial, la densidad aparente es preferiblemente mayor que $0,39\ g/cm^3$, más preferiblemente mayor que $0,42\ g/cm^3$ e incluso más preferiblemente mayor que $0,45\ g/cm^3$ y lo más preferiblemente mayor que $0,48\ g/cm^3$ (conseguido en ausencia de agentes auxiliares de elaboración de densidad volumétrica, como estearato de calcio).

El rendimiento de catalizador es preferiblemente al menos 6, más preferiblemente al menos 9, incluso más preferiblemente al menos 12 y lo más preferiblemente al menos 15 kilogramos de polímero por gramo de catalizador.

El catalizador de la invención es adecuado para la preparación de poliolefinas por polimerización de una olefina en presencia del catalizador y un compuesto organometálico que contiene un metal del grupo 1, 2, 12 o 13 del sistema periódico de los elementos (Handbook of Chemistry and Physics, 70ª edición, CRC Press, 1989-1990). Preferiblemente, el compuesto organometálico es un compuesto de organoaluminio. Como compuesto de organoaluminio se hace uso de compuestos que tienen la fórmula R_nAlX_{3-n} , donde X es un átomo de halógeno, un grupo alcoxi o un átomo de hidrógeno, R es un grupo alquilo o un grupo arilo y $1 < n < 3$. Los ejemplos de compuestos de organoaluminio son trietilaluminio (por ejemplo, triisobutilaluminio o trietilaluminio trimetilaluminio), cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, yoduro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio, dicloruro de metilaluminio, dicloruro de etilaluminio, dibromuro de etilaluminio, dicloruro de isobutilaluminio, sesquicloruro de etilaluminio, metóxido de dimetilaluminio, fenóxido de dietilaluminio, hidruro de dimetilaluminio e hidruro de dietilaluminio.

En otra realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento de polimerización de etileno en condiciones de suspensión en un disolvente hidrocarbonado en presencia de un catalizador, cuya composición comprende un compuesto de metal del grupo 4 o 5 (por ejemplo, Ti), en un soporte que contiene magnesio, caracterizado por que el catalizador se prepara según uno cualquiera de los métodos descritos previamente y se usa en combinación con un cocatalizador de trialquilaluminio.

En una realización preferida, se lleva a cabo polimerización en condiciones de suspensión a una temperatura entre 30 °C y 85 °C y más preferiblemente entre 40 °C y 70 °C en un disolvente hidrocarbonado (por ejemplo, hexano, heptano), a presión de etileno mayor o igual que 0,1 MPa (1 bar), en presencia de un cocatalizador como trialquilaluminio (triisobutilaluminio o trietilaluminio).

El polietileno de peso molecular ultraalto producido según la presente invención comprende preferiblemente las siguientes propiedades:

- una densidad aparente mayor que 0,39 g/cm³, preferiblemente mayor que 0,42 g/cm³ y más preferiblemente mayor que 0,45 g/cm³ y lo más preferiblemente mayor que 0,48 g/cm³ (conseguida en ausencia de aditivos que aumenten la densidad aparente, tales como estearato de calcio);

- un tamaño de partícula menor que 200 μm, preferiblemente menor que 180 μm;

- un rango menor que 1,0; preferiblemente menor que 0,8 o

- un contenido de metal del grupo 4 o 5 residual menor que 5 ppm, preferiblemente menor que 2 ppm y lo más preferiblemente menor que 1 ppm.

Preferiblemente, el UHMWPE que comprende al menos 3 de las 4 propiedades ya mencionadas. Más preferiblemente, el UHMWPE comprende todas las propiedades ya mencionadas. Incluso más preferiblemente, el UHMWPE comprende todas las propiedades ya mencionadas en su variación más preferida.

La combinación de las propiedades anteriores proporciona un UHMWPE con un excelente equilibrio entre procesabilidad y propiedades mecánicas y como tal, puede usarse el UHMWPE en la producción de fibras y cintas. Asimismo, el bajo contenido de metal residual hace al material adecuado para aplicaciones especializadas, tales como aplicaciones biomédicas. No hay disponible un método comercial para retirar componentes traza, tales como restos de catalizador, del UHMWPE. Por lo tanto, el control y la reducción de niveles de impurezas depende particularmente del método de preparación.

En una realización especial, se resuelve el problema porque se obtiene un soporte para un catalizador de titanio-magnesio soportado por reacción de una disolución de un compuesto de organomagnesio de composición $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, donde: $n = 0,37-0,7$; $m = 2$, R_2O es éter con $R = i-Am$ (diisobutil éter), $n-Bu$ (di-n-butil éter), con un compuesto de silicio, usando como mezcla de silicio, la mezcla obtenida mezclando $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3$ con tetraetóxido de silicio $Si(OEt)_4$, en relación molar $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3/Si(OEt)_4 = 6-40$, en relación $Si(OEt)_4/Mg = 0,05-0,3$ y $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3/Mg = 1,6-2,0$; a una temperatura entre 10 °C y 30 °C.

En esta realización especial de la presente invención se proporciona un método para la producción de un catalizador soportado para la síntesis de polietileno de peso molecular ultraalto en condiciones de suspensión en un disolvente hidrocarbonado, que comprende un compuesto de titanio en un soporte que contiene magnesio, que se obtiene por reacción de una disolución de un compuesto de organomagnesio de composición: $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, donde: $n = 0,37-0,7$; $m = 2$, R_2O es éter con $R = i-Am$, $n-Bu$, con una mezcla de silicio caracterizada por que la mezcla de silicio usada es la mezcla obtenida mezclando $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3$ con tetraetóxido de silicio $Si(OEt)_4$, en relación molar $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3/Si(OEt)_4 = 6-40$.

Preferiblemente, la reacción de un compuesto de organomagnesio con la mezcla de silicio de la composición ya mencionada se lleva a cabo a una temperatura entre 10 °C y 30 °C.

Preferiblemente, la relación $Si(OEt)_4/Mg = 0,05-0,3$ y $PhSiCl_3$ o $MeSiCl_3/Mg = 1,6-2,0$.

La invención también se refiere a un procedimiento de polimerización de etileno en condiciones de suspensión en un disolvente hidrocarbonado en presencia de un catalizador, cuya composición comprende un compuesto de titanio en un soporte que contiene magnesio, caracterizado por que el catalizador se prepara como se describió previamente y se usa en combinación con un cocatalizador de trialquilaluminio.

Las características de la invención se ilustran por los siguientes ejemplos.

Métodos de ensayo

La densidad aparente se determina de acuerdo con ISO 60 a 23 °C / humedad relativa del 50 %.

El tamaño promedio de partícula del polímero se determina de acuerdo con ISO 13320-2, usando un analizador de tamaño de partícula LLD Malvern™.

El tamaño promedio del catalizador se determina usando un analizador de tamaño de partícula LLD Malvern™.

5 El rango del polímero se define como (D90-D10)/D50 y se determina usando un analizador de tamaño de partícula LLD Malvern™.

Ejemplo 1

(A) Preparación de una disolución de un compuesto de organomagnesio

10 Se carga un reactor de vidrio con una capacidad cúbica de 1 l, equipado con un agitador y un termostato, con 29,2 g de polvo de magnesio (1,2 mol) en 450 ml de clorobenceno (4,4 mol), 203 ml de dibutil éter (DBE) (1,2 mol) y un agente activante, que comprende una disolución de 0,05 g de yodo en 3 ml de cloruro de butilo. La reacción se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera de gas inerte (nitrógeno, argón) a una temperatura de 80 °C a 100 °C durante 10 h. Al final de la reacción, se deja reposar la mezcla de reacción obtenida y se separa la fase líquida del sedimento. La fase líquida es una disolución de clorobenceno de un compuesto de organomagnesio de composición $\text{MgPh}_2 \cdot 0,49\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{Bu})_2\text{O}$ a una concentración de 1,0 mol de Mg/l.

15 (B) Síntesis del soporte

Se ponen 200 ml de la disolución obtenida (0,2 mol de Mg) en un reactor con agitación y se alimenta al reactor una disolución de una mezcla de PhSiCl_3 (64 ml) y $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (2,2 ml) en una relación molar 40 : 1, ($\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg} = 0,05$; $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg} = 2,0$) a una temperatura de 15 °C en 2,3 h. Después se calienta la mezcla de reacción a 60 °C en 30 minutos y se mantiene a esta temperatura durante una hora. Después de retirar las aguas madres, se lavó el sedimento que se formó con heptano 4 veces, con 250 ml cada vez, a una temperatura de 20 °C. Se obtuvieron 33 g de soporte que contenía magnesio en polvo en forma de suspensión en heptano.

25 Se añadieron 22 ml de TiCl_4 a la suspensión de soporte que contenía magnesio en 150 ml de heptano ($\text{TiCl}_4/\text{Mg} = 1$), se calentó la mezcla de reacción a 60 °C y se mantuvo con agitación durante 2 h, después se dejó sedimentar el precipitado sólido y se lavó con heptano a una temperatura entre 60 °C y 70 °C, 5 x 200 ml. Se obtuvo un catalizador soportado con contenido de titanio del 1,2 % en peso.

30 Se llevó a cabo la polimerización de etileno en un reactor de acero con una capacidad cúbica de 0,8 l, equipado con agitador y una camisa para control termostático. El disolvente usado para polimerización fue heptano (250 ml) y el cocatalizador fue trietilaluminio (AlEt_3) a una concentración de 1,4 mmol/l. Se llevó a cabo polimerización a una temperatura de 60 °C, presión de etileno 4 atm, durante 3 h. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

Ejemplo 2

35 Se obtuvo catalizador en las condiciones del ejemplo 1, excepto por el uso de una mezcla de PhSiCl_3 y $\text{Si}(\text{OEt})_4$ en una relación molar 18 : 1, ($\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg} = 0,1$; $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg} = 1,8$). El catalizador contenía un 1,2 % en peso de titanio. Se llevó a cabo polimerización de etileno en las condiciones del ejemplo 1, excepto que la temperatura de la polimerización fue de 70 °C y el tiempo de polimerización fue 3,5 h. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

Ejemplo 3

40 Se obtuvo el catalizador de las condiciones del ejemplo 2, excepto que la temperatura de la reacción de la mezcla de PhSiCl_3 y $\text{Si}(\text{OEt})_4$ con el compuesto de organomagnesio fue 10 °C. El catalizador contuvo un 1,6 % en peso de titanio. Se llevó a cabo polimerización de etileno en las condiciones del ejemplo 2, excepto que en primer lugar se usó una mezcla de etileno y propileno al 5 % en volumen para la polimerización durante 5 minutos a una presión de 1 atm y después se llevó a cabo polimerización a una presión de etileno de 3 atm durante 3 h. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

Ejemplo 4

45 Se obtuvo catalizador en las condiciones del ejemplo 1, excepto por el uso de una mezcla de PhSiCl_3 y $\text{Si}(\text{OEt})_4$ en una relación molar 6 : 1, ($\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg} = 0,3$; $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg} = 1,8$). El catalizador contenía un 2,1 % en peso de titanio. Se llevó a cabo polimerización de etileno en las condiciones del ejemplo 3 durante 4 h. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

50

Ejemplo 5

Se llevó a cabo la síntesis del catalizador como en el ejemplo 2, excepto que se usó un compuesto de organomagnesio de composición $\text{MgPh}_2 \cdot 0,49\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{i-Am})_2\text{O}$ a una concentración de 0,9 mol de Mg/l. El catalizador contenía un 1,8 % en peso de titanio. Se llevó a cabo polimerización de etileno en las condiciones del ejemplo 3, excepto que la temperatura de la polimerización fue de 60 °C. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

Ejemplo 6

Se llevó a cabo la síntesis del catalizador como en el ejemplo 5, excepto que se usó MeSiCl_3 en vez de PhSiCl_3 y se llevó a cabo la reacción de un compuesto de organomagnesio con mezcla $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$ a una temperatura de 20 °C. El catalizador contenía un 2,4 % en peso de titanio. Se llevó a cabo polimerización de etileno en las condiciones del ejemplo 3 durante 1,2 h. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

Ejemplo 7

Se llevó a cabo la síntesis del catalizador como en el ejemplo 2, excepto que se llevó a cabo la reacción de un compuesto de organomagnesio con mezcla de $\text{PhSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$ a una temperatura de 30 °C y se usó una mezcla de PhSiCl_3 y $\text{Si}(\text{OEt})_4$ en una relación molar de 16 : 1, ($\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg} = 0,1$; $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg} = 1,6$). El catalizador contenía un 2,0 % en peso de titanio. Se llevó a cabo polimerización de etileno en las condiciones del ejemplo 3 durante 3,3 h. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

Ejemplos 8 y 9

Se llevó a cabo la síntesis del catalizador como en el ejemplo 5. Los catalizadores de los ejemplos 8 y 9 contenían un 2,5 % en peso y un 1,7 % en peso de titanio, respectivamente. Se llevó a cabo la polimerización de etileno en las condiciones del ejemplo 5, excepto que la presión de etileno fue 4 atm y la polimerización se llevó a cabo en un reactor de acero con una capacidad cúbica de 10 l, equipado con agitador y una camisa para control termostático. El disolvente usado para polimerización fue heptano (4,5 l) y el cocatalizador fue trietilaluminio (AlEt_3) a una concentración de 1,02 mmol/l. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

Ejemplo 10

Se llevó a cabo la síntesis del catalizador como en el ejemplo 2, excepto que se llevó a cabo la reacción de un compuesto de organomagnesio con mezcla de $\text{PhSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$ a una temperatura de 10 °C y se usó una mezcla de PhSiCl_3 y $\text{Si}(\text{OEt})_4$ en una relación molar de 59 : 1. El catalizador contenía un 5,0 % en peso de titanio. La polimerización se realizó según el ejemplo 9. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

Ejemplo 11

Se preparó el compuesto de metal del grupo 4 o 5 halogenado por interacción de TiCl_4 y $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (relación molar 1 : 1) para producir $\text{Ti}(\text{OEt})_2\text{Cl}_2$ como se determinó por RMN. Se preparó el soporte según el ejemplo 9 y con posterioridad se trató con cloruro de dietilaluminio (DEAC) ($\text{Al}/\text{Mg}=1,5$; 50 °C, 1 h) y después de lavar este soporte mediante heptano, se añadió al soporte $\text{Ti}(\text{OEt})_2\text{Cl}_2$ (la cantidad de este componente correspondía a un 2,5 % en peso de Ti del peso del soporte) (60 °C, 1 h). Se realizó la polimerización según el ejemplo 9, excepto que el tiempo de polimerización se redujo a 3 horas.

Ejemplo 12

Se llevó a cabo la síntesis del catalizador como en el ejemplo 9, salvo que DBE es el éter en el COM. Se realizó la polimerización según el ejemplo 9, excepto que el tiempo de polimerización aumentó a 4,5 h, se usó etileno a 5 atm y se añadió un comonomero de propileno (0,3 % en peso) al reactor durante la polimerización.

Ejemplo 13

Se llevó a cabo la síntesis del catalizador como en el ejemplo 12, excepto que el DIAE fue el éter en el COM, se usó una temperatura mayor (71 °C), un tiempo de polimerización más corto (4 h) y una presión de etileno mayor en la etapa de polimerización.

Experimento comparativo A

Se obtuvo catalizador de acuerdo con la patente RF n.º 2257263 en las condiciones del ejemplo 5, excepto que se usó PhSiCl_3 en una relación $\text{Si}/\text{Mg} = 1,8$ para la reacción con el compuesto de organomagnesio durante la producción del soporte. El catalizador contenía un 1,0 % en peso de titanio. Se llevó a cabo polimerización de etileno en las condiciones del ejemplo 5 durante 2 h. Los resultados de la polimerización se muestran en la tabla.

El contenido de Ti residual en los ejemplos se determinó que era generalmente menor que 2 ppm, siendo en algunos ejemplos menor que 1 ppm.

- 5 Se puede observar de los ejemplos anteriores y de la tabla que con el catalizador preparado según el método propuesto en la invención, es posible obtener UHMPE con una densidad aparente elevada $PE \geq 0,39 \text{ g/cm}^3$ en comparación con un catalizador preparado según la técnica anterior (PhSiCl_3 como el agente clorante sin adiciones de tetraetoxisilano; experimento comparativo A). En el último caso, el polímero obtenido tenía una densidad aparente menor (comparar el ejemplo 5 y el experimento comparativo A, llevado a cabo en condiciones de polimerización idénticas).

Tabla 1

Ej. n.º	éter (COM)	$\frac{RSiCl_3}{Si(OEt)_4}$	Si(OEt) ₄ /Mg	RSiCl ₃ /Mg	T ₁ ¹⁾ °C	T ₁ , % en peso	PC ₂ H ₄ atm	T ₂ ²⁾ °C	Tiempo, h	Rendimiento, kg de PE/g de cat.	Densidad de PE, g/cm ³	D ₅₀ PE, µm	d ₅₀ cat., µm	Rango de PE
1	DBE	40	0,05	2,0	15	1,2	4	60	3	11,7	0,39	120	5,3	0,61
2	DBE	18	0,1	1,8	15	1,2	4	70	3,5	12,1	0,40	150	6,7	0,84
3	DBE	20	0,1	2,0	10	1,6	3	70	3	10,0	0,44	122	5,7	0,52
4	DBE	6	0,3	1,8	15	2,1	3	70	4	9,0	0,41	130	6,3	0,73
5	DIAE	18	0,1	1,8	15	1,8	3	60	4	29,8	0,45	122	4,0	0,90
6	DIAE	18	0,1	1,8	20	2,4	3	70	1,2	14,0	0,40	85	3,5	0,95
7	DBE	16	0,1	1,6	30	20	3	70	3,3	12,0	0,44	162	7,1	0,95
8	DIAE	18	0,1	1,8	15	2,5	4	60	4	35,8	0,43	147	4,6	0,64
9	DIAE	18	0,1	1,8	15	1,7	4	60	4	26,2	0,42	151	4,9	0,65
10	DIAE	59	0,1	1,8	10	5,0	4	60	4	6,2	0,41	192	10	0,97
11	DIAE	18	0,1	1,8	15	0,66	4	60	3	11,1	0,41	110	5,0	0,60
12	DBE	18	0,1	1,8	15	1,2	5	60	4,5	15,0	0,46	143	5,7	0,85
13	DIAE	18	0,1	1,8	15	1,8	5	71	4	52,4	0,49	138	4,2	0,63
A	DIAE	-	-	1,8	15	1,0	3	60	2	14,4	0,33	150	5,6	0,61
¹⁾ temperatura de reacción del COM con la mezcla de silicio/compuesto														
²⁾ temperatura de polimerización (Proporciones basadas en porcentaje molar de los componentes)														

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de un catalizador adecuado para la polimerización de una olefina poniendo en contacto un compuesto de magnesio con un compuesto de metal del grupo 4 o 5 halogenado, en donde se hace reaccionar una disolución de un compuesto de organomagnesio con una mezcla de silicio, obteniéndose el compuesto de magnesio, en donde:
 - (a) se pone en contacto el magnesio metálico Mg con un haluro aromático RX y un éter, en donde R es un grupo aromático que contiene de 6 a 20 carbonos y X es un haluro, obteniéndose la disolución del compuesto de organomagnesio y
 - (b) mezclándose un hidrocarbilo halurosilano con un compuesto de silano que contiene un grupo alcoxi o grupo ariloxi obteniéndose la mezcla de silicio,
 en donde el hidrocarbilo halurosilano es PhSiCl_3 o MeSiCl_3 , caracterizado por que la relación molar del hidrocarbilo halurosilano a compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi está entre 5 y 100.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi es tetraetoxisilano $\text{Si}(\text{OEt})_4$.
3. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la reacción del compuesto de organomagnesio con la mezcla de silicio se lleva a cabo a una temperatura que varía entre -10°C y 60°C .
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación molar del compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi / Mg varía entre 0,02 y 1,0.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la relación molar del hidrocarbilo halurosilano / Mg varía entre 1,0 y 2,5.
6. El método según la reivindicación 1, en donde la olefina es etileno, el compuesto de metal del grupo 4 halogenado es tetracloruro de titanio, el haluro aromático es clorobenceno, el éter es di-n-butil éter o diisooamil éter, el hidrocarbilo halurosilano es PhSiCl_3 o MeSiCl_3 ; el compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi es tetraetoxisilano $\text{Si}(\text{OEt})_4$ y la relación molar del hidrocarbilo halurosilano a compuesto de silano que contiene grupo alcoxi o grupo ariloxi varía entre 5 y 60.
7. Método según la reivindicación 1, en donde el catalizador es un catalizador soportado para la síntesis de polietileno de peso molecular ultraalto en condiciones de suspensión en un disolvente hidrocarbonado, que comprende un compuesto de titanio en un soporte que contiene magnesio, por lo cual una disolución de un compuesto de organomagnesio de composición $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, donde: $n = 0,37-0,7$; $m = 2$, R_2O es éter con $\text{R} = i\text{-Am}$, $n\text{-Bu}$, se hace reaccionar con una mezcla de PhSiCl_3 o MeSiCl_3 y tetraetóxido de silicio $\text{Si}(\text{OEt})_4$ en una relación molar PhSiCl_3 o $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4 = 6 - 40$.
8. Método según la reivindicación 13, caracterizado por que la reacción de un compuesto de organomagnesio con el compuesto de silicio de la composición ya mencionada se lleva a cabo a una temperatura entre 10°C y 30°C .
9. Método según la reivindicación 13, caracterizado por que la proporción $\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg} = 0,05-0,3$ y PhSiCl_3 o $\text{MeSiCl}_3/\text{Mg} = 1,6-2,0$.
10. Procedimiento de polimerización de etileno en condiciones de suspensión en un disolvente hidrocarbonado en presencia de un catalizador, cuya composición comprende un compuesto de titanio en un soporte que contiene magnesio, caracterizado por que un catalizador preparado según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 se usa en combinación con un cocatalizador de trialkilaluminio.