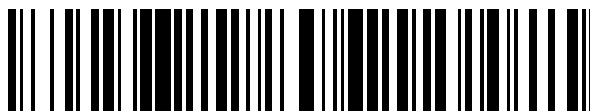


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 886**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/659 (2006.01)

C08F 110/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2014 PCT/EP2014/072837**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2014 E 14793055 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3060587**

54 Título: **Preparación de polietileno de peso molecular ultra alto**

30 Prioridad:

25.10.2013 EP 13190212

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

29.06.2020

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**SEVERN, JOHN RICHARD;
BERTHOUD, ROMAIN y
KIDD, TIMOTHY JAMES**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 769 886 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

Preparación de polietileno de peso molecular ultra alto

La invención se refiere a un método para la preparación de polietileno de peso molecular ultra alto particulado (pUHMWPE, por sus siglas en inglés). La invención se refiere, además, a un pUHMWPE obtenible mediante dicho proceso, a un pUHMWPE y al uso de dicho pUHMWPE.

Un proceso para la preparación de un UHMWPE se describe en la publicación internacional WO2009/063084. La publicación internacional WO2009/063084 describe un proceso para la preparación de polietileno de peso molecular ultra alto al preparar un catalizador de sitio único soportado por un portador que contiene magnesio, dicho catalizador comprende un compuesto organometálico y un activador, y polimerizar etileno en presencia del catalizador soportado de sitio único.

El proceso descrito en la publicación internacional WO2009/063084 proporciona polímeros de UHMWPE con buenas propiedades mecánicas y capacidad de procesamiento. Sin embargo, los procesos descritos en la publicación internacional WO2009/063084 muestran escasa productividad del catalizador soportado por un portador que contiene magnesio. La productividad de los catalizadores soportados de sitio único se conoce por ser una productividad baja especialmente cuando se compara con los sistemas Ziegler-Natta ya establecidos. Las desventajas de la baja productividad proporcionada por el proceso según se describe en la publicación internacional WO2009/063084 pueden ser procesos económicamente inviables, un UHMWPE particulado con alto contenido de ceniza, alto contenido de titanio residual y/o tamaños de partícula pequeños.

La patente estadounidense núm. US6 528 671 describe un sistema catalizador homogéneo para la producción de poliolefinas que comprende compuesto de metal de transición fosfinimina, un cocatalizador y opcionalmente un activador. Sin embargo, dicho proceso de polimerización catalítico homogéneo está sujeto a problemas de aglomeración, mientras que los polietilenos producidos están desprovistos de toda morfología, lo que hace que su uso en procesos comerciales sea difícil en el mejor de los casos.

La patente europea núm. EP0890581 describe la producción de polietileno particulado mediante el uso de un compuesto de metal fosfinimina ciclopentadienilo sobre una sílice. La productividad informada del sistema catalizador se logra en detrimento del tamaño de partícula y morfología del polvo de polietileno. La morfología no esférica y el tamaño de partícula alto del polvo de polietileno son negativos para el uso comercial en el campo del UHMWPE.

Además, se han publicado en las últimas décadas revisiones de la tecnología en el campo del catalizador de sitio único soportado, es decir, catalizador organometálico soportado por un portador. Dichas revisiones se divulgan, por ejemplo, como el capítulo 4 y el capítulo 6 del libro "Tailor-made polymers. Via immobilization of alpha-olefin polymerization catalysts" de John R. Severn y John C. Chadwick, 2008 WILEY-VCH, Weinheim o *Immobilizing single-site alpha-olefin polymerization catalysts* en Chem. Rev. 2005, 105, 4073-4147. Estas revisiones destacan el hecho de que, en el campo de la polimerización de la poliolefina, ninguna vía empírica es aplicable y cada proceso y producto necesita combinaciones específicas de soporte / catalizador / cocatalizador.

Por lo tanto, existe la necesidad de un proceso para preparar pUHMWPE que tenga buen equilibrio entre capacidad de procesamiento de UHMWPE y productividad del compuesto organometálico soportado empleado.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso de polimerización que tenga un buen equilibrio entre la capacidad de procesamiento de pUHMWPE y la productividad.

De manera sorprendente, el objetivo se logra mediante el proceso según la presente invención, que se describirá en mayor detalle a continuación.

En una realización de la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de un UHMWPE particulado con catalizadores de titanio de sitio único soportados en MgCl₂ según la reivindicación 1.

De manera sorprendente, con el proceso según la invención, se obtiene un UHMWPE particulado con buena capacidad de procesamiento con buena productividad del compuesto organometálico soportado empleado. El UHMWPE particulado exhibe una distribución de peso molecular estrecha combinada con un bajo contenido de ceniza y bajo contenido de titanio residual. Una ventaja adicional es que el UHMWPE particulado obtenido mediante el proceso de la presente invención puede tener un tamaño de partícula (D50) optimizado de entre 50 y 200 µm con una distribución de tamaño de partícula estrecha (SPAN). Esto da como resultado un UHMWPE particulado que puede ser beneficioso para el procesamiento adicional, tal como sinterización.

En particular, el proceso para la preparación de un polietileno de peso molecular ultra alto particulado de la presente invención comprende las etapas de

- 5 a) preparar un portador que contiene magnesio mediante la interacción de una disolución de un compuesto de organomagnesio que tiene la composición $MgR^{1}_{2n}MgCl_{2m}R^{2}_{2O}$ donde $n = 0,37-0,7$, $m = 1,1-3,5$, R^1 es cada uno un residuo hidrocarbilo aromático o alifático y R^{2}_{2O} es un éter alifático, con un agente de cloración en una relación molar Mg/Cl de como máximo 0,5, en donde Mg representa el Mg del compuesto de organomagnesio y Cl el Cl del agente de cloración;
- b) cargar el portador que contiene magnesio con un compuesto organometálico para formar un catalizador soportado,
- c) poner en contacto el catalizador soportado con al menos etileno en condiciones de polimerización, en donde el compuesto organometálico es un compuesto de la fórmula $R^3_3P=N-TiCpX_n$, en donde cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en
- 10 un átomo de hidrógeno,
un átomo de halógeno,
un radicales hidrocarbilo C_{1-20} opcionalmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno,
un radical alcoxi C_{1-8} ,
un radical arilo o ariloxi C_{6-10} ,
- 15 un radical amido,
un radical sililo de la fórmula $-Si-(R^4)_3$
y un radical germanilo de la fórmula $-Ge-(R^4)_3$
en donde cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ,
- 20 Cp es un ligando de ciclopentadienilo;
X es un ligando activable y n es 1 o 2, dependiendo de la valencia de Ti y la valencia de X, preferiblemente, X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, Me y Et si $n=2$ o X es un butadieno sustituido o insustituido si $n=1$.
- Se entiende por ligando activable, en el contexto de la presente invención, un ligando que se puede activar mediante un cocatalizador o "activador" (p. ej., un aluminóxano) para facilitar la polimerización de la olefina. Los ligandos activables pueden seleccionarse independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical hidrocarbilo C_{1-10} , un radical alcoxi C_{1-10} , un radical óxido de arilo C_{5-10} y; cada uno de dichos radicales hidrocarbilo, alcoxi y óxido de arilo puede estar insustituido por o sustituido adicionalmente por un átomo de halógeno, un radical alquilo C_{1-8} , un radical sililo, un radical alcoxi C_{1-8} , un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , un radical amido que está insustituido o sustituido por hasta dos radicales alquilo C_{1-8} ; un radical fosfuro que está insustituido o sustituido por hasta dos radicales alquilo C_{1-8} . Los catalizadores preferidos contienen un átomo de Ti en el estado de oxidación más alto (es decir, 4+). Por lo tanto, el catalizador preferido contiene dos ligandos activables. En algunos casos, el metal del componente catalizador puede no estar en el estado de oxidación más alto. Por ejemplo, un componente de titanio (III) contendría solo un ligando activable.
- 25 Dos ligandos X también se pueden unir entre sí y formar, por ejemplo, un ligando de dieno sustituido o insustituido (es decir, 1,3-dieno); o un heteroátomo deslocalizado que contiene un grupo tal como un grupo acetato o acetamidinato.
- 35 En una realización conveniente de la invención, cada X se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de haluro, un radical alquilo y un radical bencilo.
- La preparación del portador que contiene magnesio preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 80 °C. La preparación típicamente se lleva a cabo en un disolvente de hidrocarburo, seco aprótico.
- 40 El agente de cloración puede ser cualquier tipo de compuesto clorado capaz de proporcionar al menos un cloro al compuesto de organomagnesio, preferiblemente compuestos con cloro unido covalentemente tales como hidrocarburos alifáticos o aromáticos clorados. Preferiblemente, el agente de cloración es un compuesto que contiene cloro de composición Y_kACl_{4-k} , donde Y = grupo OR^5 o R^5 donde R^5 es un radicales hidrocarbilo C_{1-20} opcionalmente sustituido por al menos un átomo de halógeno, A es un átomo de Si o C y k = 0 a 2. Preferiblemente, el agente de cloración es un hidrocarbilo haluro silano con A = Si, k = 1 o 2 o fenil tricloro metano. Los portadores que contienen magnesio producidos mediante dichos agentes de cloración preferidos tienen la ventaja de obtenerse
- 45

con un rendimiento más alto o suministran catalizadores soportados con tamaño de partícula promedio, distribución de tamaño de partículas ajustables, y mayor productividad adicionalmente.

El compuesto de organomagnesio $MgR^1_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR^2_2O$ puede tener una composición molecular amplia definida por los intervalos de $n = 0,37-0,7$ y $m = 1,1-3,5$. Será evidente para el experto que dichos compuestos tendrán estructuras complejas que posibilitarán la naturaleza decimal de n y m . Preferiblemente $n = 0,4-0,65$, más preferiblemente, $0,45$ a $0,6$ y m es preferiblemente $1,5-2,5$, más preferiblemente, $1,8-2,1$ y lo más preferiblemente $m = 2$. Cada R^1 es un residuo hidrocarbilo aromático o alifático. Preferiblemente R^1 es y grupo arilo (Ar), en donde el grupo arilo preferiblemente comprende una estructura aromática con 6 a 10 átomos de carbono. Opcionalmente, la estructura aromática se sustituye por al menos un grupo alquilo C_1 a C_8 . Los residuos R^1 alifáticos se pueden seleccionar de residuos alquilo lineales o ramificados con 1 a 10 átomos de carbono tales como metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo o t-butilo. R^2_2O es un éter alifático. Se entiende por éter alifático que R^1 es un residuo hidrocarbilo unido al átomo de éter de oxígeno a través de un átomo de carbono alifático. Preferiblemente, R^2 es $R = i-Am, n-Bu$.

En una realización preferida, la relación molar entre el Mg del compuesto organomagnesio y el Cl del agente de cloración en la preparación del portador que contiene magnesio es como máximo 0,4, más preferiblemente, como máximo 0,3. La relación molar no está particularmente limitada, pero por motivos prácticos la relación puede ser de al menos 0,01, más preferiblemente, al menos 0,02 y lo más preferiblemente al menos 0,05.

Mediante el proceso de la invención, se obtiene un portador que contiene magnesio después de la etapa a). Dicho portador que contiene magnesio intermediario se puede aislar y almacenar para su uso posterior o someterse inmediatamente a las etapas adicionales del proceso. Preferiblemente, el portador que contiene magnesio tiene un tamaño de partícula, expresado como D50, de 2 a 30 μm . Se entiende por D50 en la presente solicitud, la mediana del diámetro del tamaño de partícula. Preferiblemente, la D50 es al menos 2 micrones, más preferiblemente, al menos 3 micrones y, lo más preferiblemente, al menos 5 micrones. Una D50 del portador que contiene magnesio dentro de los intervalos preferidos puede proporcionar una manipulación óptima del UHMWPE particulado obtenido en equipos comerciales. El portador que contiene magnesio preferiblemente tiene una distribución de tamaño de partícula estrecha (SPAN) de 0 a 10, más preferiblemente, de 0,1 a 5, incluso más preferiblemente, de 0,3 a 2 y, lo más preferiblemente, de 0,4 a 1. En una realización preferida adicional, la distribución de tamaño de partícula es como máximo 5, preferiblemente, como máximo 2 y, lo más preferiblemente, como máximo 1, teniendo en cuenta que una distribución de tamaño de partícula monomodal tiene el valor 0.

Se prepara un catalizador soportado al cargar el portador que contiene magnesio con un compuesto organometálico. Esto generalmente se lleva a cabo mediante tratamiento de una suspensión del portador que contiene magnesio con una disolución del compuesto organometálico en un disolvente de hidrocarburo. La relación molar entre el compuesto organometálico y el Mg puede ser de 0,001 a 1, preferiblemente, de 0,005 a 0,5 y, lo más preferiblemente, de 0,01-0,1. La carga del portador que contiene magnesio preferiblemente se lleva a cabo a unas temperaturas entre 20 °C y 100 °C. Preferiblemente, el portador que contiene magnesio se suspende en el disolvente usado para la preparación de dicho portador en la etapa a) y puede contener, además, residuos de la etapa de preparación del portador. En una realización preferida, los reactivos de la síntesis se retiran del portador, por ejemplo, mediante lavado y filtración con disolventes adecuados antes de que el portador se aisle como un polvo o se ponga nuevamente en una suspensión. El disolvente de la suspensión y el disolvente del compuesto organometálico pueden ser iguales o diferentes. Los disolventes adecuados para la suspensión y/o disolución del compuesto organometálico son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, preferiblemente con un punto de ebullición entre 20 °C y 200 °C. Preferiblemente, los disolventes se seleccionan individualmente de la lista que consiste en pentano, hexano, heptano, mezcla de isoparafina, tolueno y xileno, así como sus isómeros.

El compuesto organometálico es de la fórmula general $R^3_3P=N-TiCpX_n$, en donde cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radicales hidrocarbilo C_{1-20} opcionalmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno, un radical alcoxi C_{1-8} , un radical arilo o ariloxi C_{6-10} , un radical amido, un radical sililo de la fórmula $-Si-(R^4)_3$ y un radical germanilo de la fórmula $-Ge-(R^4)_3$ en donde cada R^3 se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ,

Cp es un ligando de ciclopentadienilo; X es un ligando activable y n es 1 o 2, dependiendo de la valencia de Ti y la valencia de X, preferiblemente, X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, Me y Et si $n=2$ o X es un butadieno sustituido o insustituido si $n=1$.

El ligando de fosfinimina ($R^3_3P=N-$) preferido son aquellos en los que cada R^3 es un radical hidrocarbilo. Un ligando de fosfinimina particularmente preferido es tri-(butilo terciario) fosfinimina (es decir, donde cada R^3 es un grupo butilo terciario).

Según se usa en la presente memoria, el término ligando de ciclopentadienilo pretende expresar ampliamente su significado convencional, a saber, un ligando que tiene un anillo de cinco carbonos que está unido al metal a través de unión eta-5. Por lo tanto, el término "ciclopentadienilo" incluye ciclopentadienilo insustituido, ciclopentadienilo

sustituido, indenilo insustituido, indenilo sustituido, fluorenilo insustituido y fluorenilo sustituido. Una lista ilustrativa de sustituyentes para un ligando de ciclopentadienilo incluye el grupo que consiste en radical hidrocarbilo C₁₋₁₀ (cuyos sustituyentes de hidrocarbilo están insustituidos o sustituidos adicionalmente); un átomo de halógeno, radical alcoxi C₁₋₈, un radical arilo o ariloxi C₆₋₁₀; un radical de amido que está insustituido o sustituido por hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; un radical fosfido que está insustituido o sustituido por hasta dos radicales alquilo C₁₋₈; un radical sililo de la fórmula -Si-(R⁴)₃ y un radical germanilo de la fórmula -Ge-(R⁴)₃ en donde cada R⁴ se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₈, radicales arilo o ariloxi C₆₋₁₀. Preferiblemente, Cp es ciclopentadienilo insustituido o pentametilciclopentadienilo.

En una realización más preferida del proceso de la invención, el compuesto organometálico es de la fórmula $\text{Bu}_3\text{P}=\text{N}-\text{TiCp}^*\text{X}_2$, en donde Cp* es pentametilciclopentadienilo y X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, Me y Et. Se halló que el catalizador soportado preparado con dicho compuesto organometálico puede dar como resultado una mayor productividad del UHMWPE particulado.

En una realización preferida adicional, el proceso de la invención comprende la etapa de tratar el portador que contiene magnesio, el compuesto organometálico y/o el catalizador soportado con un activador seleccionado de la lista de alumoxanos, aluminios alquílicos, haluros de aluminio alquílico, compuestos aniónicos de boro o aluminio, boranos tales como compuestos de triarilborano y triarilborano, boratos, y mezclas de estos, preferiblemente el activador es alumoxanos o aluminios alquílicos. Se describen boranos y boratos conocidos usados como activador en la preparación de poliolefinas en Chem. Rev., 2000, 100, 1391 de E. Y-X. Chen y T.J. Marks que se incluyen en la presente memoria por referencia. Mediante dicho tratamiento se pueden obtener rendimientos incluso más altos de UHMWPE particulado.

El alumoxano puede ser de la fórmula general:

$(\text{R}^5)_2\text{AlO}(\text{R}^5\text{AlO})_p\text{Al}(\text{R}^5)_2$ en donde cada R⁵ se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales hidrocarbilo C₁₋₂₀ y p es de 0 a 50, preferiblemente R⁵ es un radical C₁₋₄ y p es de 5 a 30. Metilalumoxano (o "MAO"), en el que la mayoría de los grupos R en los compuestos de la mezcla son metilo es el alumoxano preferido. Los alumoxanos también son artículos comercializados que se obtienen sin inconvenientes, generalmente como una disolución en un disolvente de hidrocarburo.

El alumoxano, cuando se emplea, se agrega preferiblemente en una relación molar entre aluminio y titanio de 20:1 a 1000:1. Las relaciones preferidas son de 50:1 a 250:1.

En el contexto de la presente invención, aluminios alquílicos y haluros de aluminio alquílico se representan mediante la fórmula general AlR^6_qX_r , en donde Al es un átomo de aluminio en el estado de valencia trivalente, cada R⁶ es un residuo alquilo, X es un átomo de halógeno, q y r son números naturales de 1-3 con la condición de que q + r = 3. Los ejemplos típicos son aluminio triarilaluminio tal como trietilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y trioctilaluminio; hidruros de aluminio dialquílico tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de diisobutilaluminio; haluros de aluminio dialquílico tales como cloruro de dietilaluminio; mezclas de un aluminio triarilaluminio y un haluro de aluminio dialquílico tales como una mezcla de trietilaluminio y cloruro de dietilaluminio.

En el contexto de la solicitud, los compuestos de triarilborano y los compuestos de triarilborano son boranos representados por la fórmula general BR^7_3 , en donde B es un átomo de boro en el estado de valencia trivalente y cada R⁷ es respectivamente un residuo alquilo o arilo. Preferiblemente, los residuos alquilo o arilo están sustituidos con al menos un átomo de halógeno. Un compuesto de triaril boro más preferido es tris pentafluorofenil borano.

En el contexto de la presente solicitud, los boratos son compuestos que contienen boro de la fórmula $[\text{R}^8]^+[\text{B}(\text{R}^9)_4]^-$ en donde B es un átomo de boro, R⁸ es un catión aromático C₅₋₇ cíclico o un catión de trifenil metilo y cada R⁹ se selecciona independientemente del grupo que consiste en radicales fenilo que están insustituidos o sustituidos con de 1 a 5 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en un átomo de flúor, un radical alquilo o alcoxi C₁₋₄ que está insustituido o sustituido por átomos de flúor; y un radical sililo de la fórmula -Si-(R¹⁰)₃; en donde cada R¹⁰ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un radical alquilo C₁₋₄.

En la etapa c) del proceso de la presente invención, el catalizador soportado se pone en contacto con al menos etileno en condiciones de polimerización.

La polimerización puede llevarse a cabo en diversas condiciones tales como a temperaturas entre 20 °C y 100 °C en presencia de un disolvente de hidrocarburo inerte, tal como un hidrocarburo C₅₋₁₂ que puede estar insustituido o sustituido por un grupo alquilo C₁₋₄ tal como pentano, metil pentano, hexano, heptano, tolueno, octano, ciclohexano, metilciclohexano, pentametilheptano y nafta hidrogenado o en condiciones de fase gaseosa sin un diluyente de hidrocarburo a temperaturas de 20 a 160 °C, preferiblemente, de 40 °C a 100 °C. Las bajas temperaturas pueden dar como resultado una actividad de polimerización reducida, mientras que las temperaturas altas pueden resultar en la degradación del sistema catalizador, reducción del peso molecular y/o una pérdida de la morfología particulada del UHMWPE debido a la pérdida de cohesión del UHMWPE producido. El peso molecular del polímero se puede regular mediante el uso de agentes de transferencia de cadena e/o hidrógeno. Una presión de polimerización no

- está particularmente limitada, y se adopta una presión de normalmente presión ambiente a aproximadamente 10 MPa, preferiblemente, aproximadamente 50 kPa a 5 MPa y, lo más preferiblemente, de aproximadamente 100 kPa y 1,5 MPa, desde los puntos de vista industrial y económico. Como tipo de polimerización, se puede emplear un tipo en lotes o un tipo continuo. Preferiblemente, se puede emplear una polimerización en suspensión mediante el uso de un disolvente de hidrocarburo inerte tal como propano, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano y octano, o polimerización gaseosa. Generalmente, los reactores deberían operarse en condiciones para lograr una mezcla completa de los reactivos. Preferiblemente, se usa un proceso en lotes con la ventaja de que la distribución del tamaño de partícula, así como la distribución del peso molecular y las corrientes de alimentación del monómero se pueden controlar de manera ventajosa.
- Los monómeros usados en el proceso según la invención para la preparación del UHMWPE particulado se pueden disolver/dispersar en el disolvente antes de alimentarse en el reactor o para monómeros gaseosos, el monómero se puede alimentar en el reactor de manera de que se disuelva en la mezcla de reacción. Antes de la mezcla, el disolvente y los monómeros se purifican preferiblemente para retirar los posibles venenos para el catalizador tales como agua u oxígeno. La purificación de la materia prima se hace según prácticas estándares en la técnica, p. ej., se usan tamices moleculares, lechos de alúmina y catalizadores de extracción de oxígeno y CO(S) para la purificación de los monómeros. El propio disolvente también se trata preferiblemente de manera similar.
- La materia prima se puede calentar o enfriar antes de la alimentación en la polimerización y la reacción se puede calentar o enfriar mediante medios externos.
- Generalmente, los componentes del catalizador se pueden agregar como una suspensión aparte al reactor o premezclarse antes de la adición al reactor.
- Después de la polimerización, la polimerización se puede detener al agregar un terminador de polimerización tal como alcoholes, agua, oxígeno, monóxido de carbono o dióxido de carbono, retirar los monómeros, o detener la adición de los monómeros.
- En una realización todavía preferida de la invención, en la etapa c) etileno y al menos un comonómero olefínico, preferiblemente, una alfa-olefina se ponen en contacto con el catalizador soportado. En el contexto de la presente invención, una alfa-olefina se refiere a una alfa-olefina que tiene 3 o más átomos de carbono, preferiblemente, de 3 a 20 átomos de carbono. Las alfa-olefinas preferidas incluyen mono-olefinas lineales tales como propileno, buteno-1, penteno-1, hexeno-1, hepteno-1, octeno-1 y deceno-1; mono-olefinas ramificadas tales como 3-metil buteno-1, 3-metil penteno-1 y 4-metil penteno-1; ciclohexano vinílico y similares. Estas alfa-olefinas pueden usarse solas o en una combinación de dos o más. Además, se puede agregar durante la copolimerización una pequeña cantidad de un compuesto que tiene múltiples uniones insaturadas tales como dieno conjugado o dieno no conjugado.
- La invención también se refiere al polietileno de peso molecular ultra alto obtenible mediante el proceso según la invención.
- El UHMWPE particulado que se puede obtener mediante el proceso de la presente invención tiene buena capacidad de procesamiento mientras se polimeriza, con una buena productividad del compuesto organometálico soportado empleado. En la presente, por primera vez según consta a los inventores, se ha proporcionado un UHMWPE particulado con una combinación optimizada de capacidad de procesamiento y características de UHMWPE tales como distribución de peso molecular, tamaño de partículas y residuos de catalizador. Opcionalmente, se pueden optimizar la distribución del tamaño de partícula y la morfología de partícula.
- Por consiguiente, la presente solicitud también se refiere a un polietileno de peso molecular ultra alto particulado (pUHMWPE) que tiene una viscosidad intrínseca (IV, por sus siglas en inglés) de al menos 4 dl/g, una distribución de peso molecular M_w/M_n menor que 4, una mediana de tamaño de partícula D50 de entre 50 y 200 μm , un contenido de Ti residual menor que 10 ppm, un contenido de Si residual menor que 50 ppm, y un contenido de ceniza total menor que 1000 ppm. Preferiblemente, el contenido de Si del pUHMWPE según la invención es menor que 40, más preferiblemente, menor que 30, incluso más preferiblemente, menor que 25, incluso más preferiblemente, menor que 20 y, lo más preferiblemente, menor que 10 ppm.
- El polietileno de peso molar ultra alto según la invención tiene una viscosidad intrínseca (IV, según se mide en disolución en decalina a 135 °C), de al menos aproximadamente 4 dl/g, preferiblemente, al menos aproximadamente 8, más preferiblemente al menos aproximadamente 12 dl/g, para proporcionar artículos que comprenden el pUHMWPE con propiedades mecánicas óptimas. El pUHMWPE según la invención puede tener una IV de como máximo 50 dl/g, preferiblemente, como máximo 40 dl/g. La viscosidad intrínseca es una medida para el peso molecular (también llamado masa molar) que se puede determinar más fácilmente que los parámetros de peso molecular reales como M_n y M_w . Existen varias relaciones empíricas entre IV y M_w . Sobre la base de la ecuación $M_w = 5,37 * 10^4 [IV]^{1,37}$ (ver la patente europea EP 0504954 A1) una IV de 4 u 8 dl/g sería equivalente a M_w de aproximadamente 360 o 930 kg/mol, respectivamente. Cuando la viscosidad intrínseca es demasiado pequeña, a veces no se puede obtener la resistencia necesaria para usar diversos artículos moldeados a partir del polietileno de

peso molecular ultra alto, y cuando es demasiado grande, la capacidad de procesamiento, etc. después del moldeo a veces empeora.

5 El pUHMWPE según la invención tiene una distribución de peso molecular M_w/M_n menor que 4,0, preferiblemente, menor que 3,5, preferiblemente, menor que 3 e incluso lo más preferiblemente menor que 2,8. Dicho pUHMWPE preferido puede demostrar propiedades mecánicas optimizadas. Se entiende por distribución de peso molecular (MWD, por sus siglas en inglés) en el contexto de la presente solicitud la relación de M_w/M_n . Dado que pueden existir enseñanzas en conflicto en la literatura sobre el modo de medir los valores de M_w y/o M_n para un UHMWPE particular, que dan como resultado una discrepancia de la MWD, la MWD entendida en la presente memoria es la medida mediante la técnica SEC, según se describe adicionalmente en la sección experimental. La MWD del UHMWPE particulado según la invención no tiene ningún límite bajo particularmente. El límite teórico es el de un polímero monodisperso con una MWD de 1, preferiblemente, la MWD es al menos 1,1.

15 Preferiblemente, el UHMWPE es un polietileno lineal con menos de una ramificación de cadena larga (LCB, por sus siglas en inglés) por 100 átomos de carbono totales, y preferiblemente, menos de una LCB por 300 átomos de carbono; una LCB se define en la presente memoria como una ramificación que contiene al menos 20 átomos de carbono.

20 El UHMWPE particulado de la invención tiene una mediana de diámetro de partícula (D50) de 50 a 200 micrones. Es preferiblemente de 60 a 180 micrones, más preferiblemente, de 65 a 150 micrones. Tamaños de partícula demasiado bajos conducen a polvo y problemas de seguridad en el proceso, mientras que tamaños de partícula demasiado altos impactan de manera negativa en la capacidad de procesamiento del pUHMWPE mediante, por ejemplo, una sinterización no uniforme.

25 En una realización preferida adicional, el UHMWPE particulado de la invención tiene un parámetro de distribución de tamaño de partícula (SPAN) de como máximo 3, preferiblemente, como máximo 2,5 e, incluso más preferiblemente, como máximo 2 y lo más preferiblemente como máximo 1. El SPAN se expresa mediante la ecuación $SPAN = (D_{90} - D_{10})/D_{50}$ en donde D90, D10 y D50 son tamaños de partícula con 90 %, 10 % y 50 % en una distribución acumulada de volumen, respectivamente, mientras que D50 también se denomina mediana de diámetro. Cuánto más pequeño es el valor, más estrecha es la distribución de tamaño de partícula.

30 La morfología del UHMWPE particulado de la invención puede verse afectada por el portador que contiene magnesio preparado durante el proceso de la invención. Se observó que el catalizador soportado puede proporcionar pUHMWPE de forma sustancialmente esférica. Se entiende por forma sustancialmente esférica en el contexto de la presente invención que el diámetro más grande de una partícula de UHMWPE individual es como máximo 1,5 veces el diámetro promedio de dicha partícula, preferiblemente, como máximo 1,4 veces el diámetro promedio y, lo más preferiblemente, como máximo 1,2 veces el diámetro promedio de dicha partícula. Se entiende por el diámetro mayor de una partícula, el diámetro de la esfera más pequeña posible que circunscribiría toda la partícula. Se entiende por el diámetro promedio de una partícula, el diámetro de la esfera que puede comprender la masa de la partícula en cuestión. Dicha morfología esférica se diferencia, por ejemplo, de partículas oblongas o granulares o partículas de forma irregular, como se obtienen frecuentemente a partir de la mayoría de los portadores basados en óxido tales como los portadores de sílice. La morfología esférica de las partículas de pUHMWPE proporciona productos con buena densidad aparente en polvo.

40 El UHMWPE particulado de la invención se caracteriza, además, por un contenido de Ti residual menor que 10 ppm, preferiblemente, menor que 7, más preferiblemente, menor que 5 y, lo más preferiblemente, menor que 2 ppm. Los niveles de Ti residual más bajos son el resultado de una mayor productividad del catalizador soportado y pueden posibilitar un pUHMWPE con mayor estabilidad.

45 En una realización preferida, el nivel de cualquier metal catalizador activo residual es menor que 10 ppm, preferiblemente, menor que 8 ppm, más preferiblemente, menor que 7 ppm y, lo más preferiblemente, menor que 5 ppm. En todavía una realización preferida, el nivel combinado de metales catalizadores activos residuales es menor que 25 ppm, preferiblemente, menor que 20 ppm, más preferiblemente, menor que 15 ppm y, lo más preferiblemente, menor que 10 ppm. Se entiende por metal catalizador activo, en la presente memoria, metales que se usan comúnmente para la producción de poliolefinas, especialmente los metales de grupos 4 a 7 de la tabla periódica de elementos, más especialmente, los metales del grupo 4, es decir, Ti, Zr y Hf. Los niveles respectivos de Ti, Zr y/o Hf se miden mediante Análisis de activación de neutrones (NAA, por sus siglas en inglés).

50 El UHMWPE particulado de la invención se caracteriza, además, por un contenido de ceniza residual menor que 1000 ppm, preferiblemente, menor que 600 ppm, más preferiblemente, menor que 300 ppm y, lo más preferiblemente, menor que 100 ppm. Los niveles de ceniza residual más bajos son un resultado adicional de una mayor productividad del catalizador soportado y pueden proporcionar pUHMWPE con mejor neutralidad de color. El contenido de ceniza residual del UHMWPE particulado se calcula sobre la base de la cantidad de catalizador soportado en mg y el rendimiento de polietileno respectivo de dicho catalizador en kg durante la polimerización. El experto sabrá que el contenido de ceniza residual también se puede estimar por la suma de los elementos

identificados por el Análisis de activación de neutrones (NAA) o fluorescencia de rayos X (XRF) u otros medios analíticos disponibles en la técnica.

5 El UHMWPE particulado se puede preparar mediante un catalizador soportado por un portador que contiene magnesio, según se describió anteriormente. Dicho portador, así como el UHMWPE preparado a partir de él está sustancialmente libre de sílice, aunque puede haber pequeñas cantidades de silicio presentes en el pUHMWPE dependiendo del agente de cloración usado. Por consiguiente, el pUHMWPE de la presente invención tiene un contenido de Si residual menor que 50 ppm, preferiblemente, menor que 40 ppm, más preferiblemente, menor que 30 ppm y, lo más preferiblemente, menor que 20 ppm. El contenido de Si residual del UHMWPE particulado se calcula sobre la base de la cantidad de Silicio (en mg) presente en el catalizador soportado y el rendimiento de polietileno respectivo de dicho catalizador en kg durante la polimerización. Según se indicó anteriormente, NAA y XRF son métodos adecuados para confirmar los niveles de Si residuales.

10 En todavía una realización adicional preferida, el pUHMWPE de la invención tiene una densidad aparente de al menos 300 kg/m³. Es preferiblemente de 350 a 550 kg/m³, más preferiblemente, de 380 a 530 kg/m³, adicionalmente, más preferiblemente, de 390 a 520 kg/m³. Se halló que pUHMWPE con densidades aparentes en los intervalos mencionados puede proporcionar buenas características de manipulación.

15 El polietileno de peso molecular ultra alto particulado de la presente invención es eminentemente adecuado para la fabricación de artículos moldeados tales como cintas, películas y fibras. Por consiguiente, la presente invención también se refiere a un proceso para la fabricación de artículos de UHMWPE moldeados, preferiblemente cintas, películas y fibras a partir del pUHMWPE de la invención.

20 Un método adecuado para producir un artículo moldeado a partir del pUHMWPE según la invención es un proceso de hilado en gel según se describe en, por ejemplo, las patentes británicas GB-A-2042414, GB-A-2051667, la patente europea EP 0205960 A y la publicación internacional WO 01/73173 A1, y en "Advanced Fibre Spinning Technology", Ed. T. Nakajima, Woodhead Publ. Ltd (1994), ISBN 185573 182 7. De manera resumida, el proceso de hilado en gel comprende preparar una disolución de un polímero con viscosidad intrínseca alta, extraer la disolución en una cinta, película o fibra a una temperatura por encima de la temperatura de disolución, enfriar la cinta, película o fibra por debajo de la temperatura de gelificación, para gelificar al menos parcialmente la cinta, película o fibra y extraer la película, cinta o fibra antes, durante y/o después de retirar al menos parcialmente el disolvente.

25 La presente solicitud también se refiere a productos que contienen un artículo moldeado de la invención, tal como cuerdas, cables, redes, telas y aparatos protectores tales como artículos resistentes a balística.

30 La presente invención se esclarecerá mediante los siguientes ejemplos, sin estar limitada a estos o por estos.

Sección experimental

El compuesto organometálico Cp*Ti[(t-Bu)₃PN]Cl₂ (I) se produjo según el método descrito en Douglas W. Stephan et al en *Organometallics*, 2003, 22, 1937-1947, que se incluye en la presente memoria por referencia.

Preparación de portador que contiene magnesio y catalizador soportado.

35 **Ejemplo 1: Preparación del portador que contiene magnesio.**

En un reactor de 1L equipado con un termostato, control de temperatura interna y un agitador mecánico. Se agitaron 130 mL de PhMgCl en dibutiléter (0,53 mol Mg/L) a 500 rpm a 10 °C. Se agregaron 75 mL de una disolución 3,7 M de PhSiCl₃ en PhCl por goteo a una velocidad de 75 ml/hora. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a 10 °C, después se calentó a una velocidad de 1 °C/min hasta 60 °C, y finalmente se agitó durante 30 minutos adicionales a 60 °C. A continuación, se llevaron a cabo lavados con heptano hasta que el sobrenadante quedó limpio. El soporte obtenido tiene una mediana de tamaño de partícula de 10,2 μm y un span de 0,96 según se midieron mediante dispersión de luz láser Malvern.

Ejemplo 2: Pretratamiento del portador que contiene magnesio mediante un compuesto de aluminio alquílico.

45 Se agitó una suspensión en tolueno del soporte de MgCl₂ del Ejemplo 1 y MAO_{10 %D} (0,138 mol en tolueno) a 300 rpm y 60 °C durante 1 hora. El sólido resultante se lavó exhaustivamente con tolueno a 60 °C hasta que el sobrenadante quedó limpio.

Ejemplo 3: Soporte del compuesto organometálico

50 En un reactor de 1 L, se agitaron ~5 g de sólido del Ejemplo 2 en tolueno a 300 rpm y a temperatura ambiente. Se agregaron 40 mL de solución 0,02 M en tolueno de compuesto (I) y se dejó que la mezcla hiciera reacción durante 1 hora. A continuación, se llevaron a cabo lavados con tolueno hasta que el sobrenadante quedó incoloro. El sólido finalmente se suspendió en 250 mL de heptano.

Ejemplo 4:

5 En un reactor de 100 mL, se ponen en contacto ~250 mg de sólido del Ejemplo 2 en tolueno a temperatura ambiente con 20 mL de disolución 0,015 M en tolueno del compuesto (I) durante 1 hora. A continuación, se llevaron a cabo lavados con tolueno hasta que el sobrenadante quedó incoloro. El sólido finalmente se suspendió en 2 mL de heptano.

Ejemplo 5:

Se prepara el catalizador soportado según se describe en el ejemplo 3 a partir de un soporte con una d_{50} de 5,5 μm obtenido mediante el proceso del ejemplo 1 a una velocidad de agitación más alta.

Ejemplo 6:

10 Se prepara el catalizador soportado según se describe en el ejemplo 3 a partir de un soporte con una d_{50} de 3,2 μm .

Ejemplo 7: Preparación del portador que contiene magnesio.

El proceso del Ejemplo 1 se repite con la diferencia de que el PhMgCl estaba a un índice molar de 1,0 mol Mg/L. El soporte obtenido tiene una mediana de tamaño de partícula de 6,5 μm y un span de 0,92 según se midieron mediante dispersión de luz láser Malvern.

Ejemplo 8:

Se prepara un catalizador soportado según se describe en el Ejemplo 3 a partir de un soporte preparado según se describe en el Ejemplo 7.

Ejemplo 9:

20 Se prepara un catalizador soportado según se describe en el Ejemplo 3 a partir de un soporte con una d_{50} de 11,9 μm obtenido mediante el proceso del Ejemplo 7, donde la velocidad de agitación es 250 rpm.

Ejemplo 10:

Se prepara un catalizador soportado según se describe en el Ejemplo 3 a partir de un soporte con una d_{50} de $<2 \mu\text{m}$ obtenido mediante el proceso del Ejemplo 7, donde la velocidad de agitación es 1400 rpm.

Experimento comparativo A:

25 Se prepara catalizador según se describe en el ejemplo 4 excepto que la disolución de compuesto (I) se reemplaza por 20 mL de una disolución 0,0125 M en tolueno de CpTiCl_3 .

Experimento comparativo B:

30 Se prepara catalizador según se describe en el ejemplo 4 excepto que la disolución de compuesto (I) se reemplaza por 20 mL de una disolución 0,015 M en tolueno de $\text{Me}_5\text{CpTiCl}_2(\text{NC}(2,6\text{-F}_2\text{Ph})(i\text{Pr}_2\text{N}))$ preparado según se describe en la publicación internacional WO2005/090418.

Experimento comparativo C:

35 Se prepara un soporte de MgCl_2 según se describe en el ejemplo 18 de la patente estadounidense US 7 528 091B2. La d_{50} resultante fue de 12,5 μm . Se ponen en contacto 250 mg del sólido resultante en tolueno a temperatura ambiente con 20 mL de disolución 0,015 M en tolueno del compuesto (I) durante 1 hora. A continuación, se llevaron a cabo lavados con tolueno hasta que el sobrenadante quedó incoloro. El sólido finalmente se suspende en heptano.

Experimento comparativo D:

Se pone en contacto un soporte de MgCl_2 preparado según se describe en el Ejemplo 1 suspendido en heptano a 60 °C con 0,09 mol de TiCl_4 durante 1 h. A continuación, se llevaron a cabo lavados con heptano hasta que el sobrenadante quedó limpio.

40 Procedimiento de polimerización general:

45 A menos que se especifique de cualquier otra manera, las polimerizaciones en lotes se llevaron a cabo en un reactor de 2L o 10L con agitación. La temperatura de reacción se fijó en la temperatura requerida y se controló mediante un termostato Lauda. Las corrientes de alimentación (disolvente y etileno) se purificaron con diversos medios de absorción para retirar las impurezas que destruyen el catalizador tales como agua, oxígeno y compuestos polares, como lo sabe un experto en la técnica. En una atmósfera inerte, el reactor secado anteriormente se carga con 1L de

5 heptano (o 4,5 L para los Experimentos IV y VI). Después de que el disolvente ha alcanzado la temperatura deseada, se agregan los componentes depuradores y después de 5 minutos se agrega el catalizador soportado. A continuación, se alimenta la corriente de etileno en el reactor hasta alcanzar y mantener una presión total de 0,5 o 1,0 MPa. Después del tiempo de polimerización deseado, el contenido del reactor se recoge, se filtra y se seca al vacío a 50 °C durante al menos 12 horas. El polímero se pesa y se analizan las muestras.

Reacción de polimerización	Catalizador	Cat [mg]	Depurador TEA [mmol/L]	Temperatura [°C]	Presión [MPa]	Tiempo de reacción [h:m]	Rendimiento [g]	Rendimiento de Cat [gpol/gcat]	Productividad [gpol/gcat*h*barg]	D50 [µm]	SPAN	Densidad aparente [g/L]	Contenido de Ti [ppm]	Contenido de ceniza calculado [ppm]	DF [s]	ES [N/mm ²]	IV [dl/g]	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	Mw/Mn [-]
A	Exp. C. A	250	1,00	60	0,5	2:04	196	787	76	105,9	0,74	284		1271	45	0,379		360	3000	8,2
B	Exp. C. B	250	1,00	60	0,5	2:00	35	140	14			193		7143				380	2400	6,3
C	Exp. C. C	250	1,00	60	0,5	2:00	55	220	22	618,0	1,94			4545				430	2400	5,7
D	Exp. C. D	15	0,92	60	0,5	2:00	98	6528	653	171,9	1,12	321		153	30	0,423		470	3000	6,3
I	Ej. 3	100	1,00	60	0,5	2:00	259	2589	259	165,4	0,8	340		386	28		20,8	960	3100	3,2
II	Ej. 4	250	1,00	60	0,5	1:34	358	1437	184	129,2	0,73	346	4,5	696	31	0,433		1100	2800	2,5
III	Ej. 5	100	0,92	60	0,5	2:00	301	3009	301	89,2	0,82	360		332	35		-	-	-	-
IV	Ej. 5	110	4,6	70	1,0	3:53	1720	15686		145,1	0,83	456		64	25	0,488	-	-	-	-
V	Ej. 6	15	0,92	60	0,5	1:00	266	17686	3537	57,6	0,98	298		57	45			1100	3400	2,9
VI	Ej. 6	50	4,6	60	0,5	7:00	1325	26225		93,5	0,92	418		38	32			3800	1500	2,5
VII	Ej. 8	15	0,92	60	0,5	2:00	147	9737	974	101,6	0,90	370	<1,7	103	38					
VIII	Ej. 9	15	0,92	60	0,5	2:00	79	5204	520	166,4	0,82	362	1,9	192	22					
IX	Ej. 10	15	0,92	60	0,5	2:00	340	22603	2260	41,5	1,04	320	0,4	44		0,469				

Métodos de prueba

SEC-MALS:

- 5 Las distribuciones de masa molecular (M_n , M_w , M_z , M_w/M_n) se miden mediante el uso de un cromatógrafo de exclusión por tamaño PL-210 acoplado a un detector de índice de refracción (PL) y un detector de dispersión de luz multiángulo (MALS, por sus siglas en inglés) (longitud de onda láser 690 nm) de Wyatt (tipo DAWN EOS). Se usaron dos columnas PL-Mixed A. Se usó 1,2,4-triclorobenceno como el disolvente, la velocidad de flujo fue 0,5 ml/min y la temperatura de medición fue 160°C. La adquisición de los datos y los cálculos se llevaron a cabo a través del programa informático Wyatt (Astra). El UHMWPE debería estar completamente disuelto en tales condiciones en las que se evita la degradación polimérica mediante métodos conocidos por un experto en la técnica.
- 10 La densidad aparente se determina según DIN 53466;ISO 60 a 23 °C y humedad relativa al 50 %.
- Tamaño de partícula y span:
- El tamaño de partícula promedio (d_{50}) del polímero se determina según ISO 13320-2, mediante el uso de un analizador de tamaño de partícula Malvern™ LLD. El span definido como $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ también se determinó mediante el uso de analizador de tamaño de partícula Malvern™ LLD.
- 15 El tamaño promedio del catalizador se determina mediante el uso de un analizador de tamaño de partícula Malvern™ LLD.
- Flujo seco (DF, por sus siglas en inglés):
- El flujo seco en segundos se midió según el método descrito en ASTM D 1895-69, Método A; 23 °C y humedad relativa al 50 %.
- 20 Viscosidad intrínseca (IV):
- La viscosidad intrínseca se determina según el método PTC-179 (Hercules Inc. Rev. Abr. 29, 1982) a 135 °C en decalina, el tiempo de disolución es de 16 horas, con BHT (hidroxi tolueno butilado) como antioxidante en una cantidad de 2 g/l de disolución, al extrapolar la viscosidad según se mide en diferentes concentraciones hasta concentración cero;
- 25 El esfuerzo de alargamiento (ES, por sus siglas en inglés) de UHMWPE se mide según la ISO 11542-2A.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un polietileno de peso molecular ultra alto particulado (pUHMWPE), que comprende las etapas de
- 5 a) preparar un portador que contiene magnesio mediante la interacción de una disolución de un compuesto de organomagnesio que tiene la composición $MgR^{1}_{2}.nMgCl_{2}.mR^{2}_{2}O$ donde $n = 0,37-0,7$, $m = 1,1-3,5$, R^{1} es cada uno un residuo hidrocarbilo aromático o alifático y $R^{2}_{2}O$ es un éter alifático, con un agente de cloración en una relación molar Mg/Cl de como máximo 0,5, en donde Mg representa el Mg del compuesto de organomagnesio y Cl el Cl del agente de cloración;
- b) cargar el portador que contiene magnesio con un compuesto organometálico para formar un catalizador soportado,
- 10 c) poner en contacto el catalizador soportado con al menos etileno en condiciones de polimerización, en donde el compuesto organometálico es un compuesto de la fórmula
- $$R^{3}_{3}P=N-TiCpX_{n}, \text{ en donde}$$
- cada R^{3} se selecciona independientemente del grupo que consiste en
- un átomo de hidrógeno,
- 15 un átomo de halógeno,
- un radicales hidrocarbilo C_{1-20} opcionalmente sustituidos por al menos un átomo de halógeno,
- un radical alcoxi C_{1-8} ,
- un radical arilo o ariloxi C_{6-10} ,
- un radical amido,
- 20 un radical sililo de la fórmula $-Si-(R^{4})_{3}$
- y un radical germanilo de la fórmula $-Ge-(R^{4})_{3}$
- en donde cada R^{4} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, un radical alquilo o alcoxi C_{1-8} , radicales arilo o ariloxi C_{6-10} ,
- Cp es un ligando de ciclopentadienilo;
- 25 X es un ligando activable y n es 1 o 2, dependiendo de la valencia de Ti y la valencia de X, preferiblemente, X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, Me y Et si $n=2$ o X es un butadieno sustituido o insustituido si $n=1$.
2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende la etapa de tratar el portador que contiene magnesio o el compuesto organometálico con un activador seleccionado de la lista de alumoxanos, aluminos alquílicos, haluros de aluminio alquílico, compuestos aniónicos de boro o aluminio, compuestos de trialquilboro, compuestos de triarilboro, boratos, y mezclas de estos, preferiblemente el activador es alumoxanos o aluminos alquílicos.
- 30 3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde el portador que contiene magnesio tiene una D50 de 2 a 30 μm .
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde en la etapa c) etileno y al menos una alfa-olefina se ponen en contacto con el catalizador soportado.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el agente de cloración es un compuesto que
- 35 contiene cloro de composición $Y_{k}ACl_{4-k}$, donde Y = grupo OR^{5} o R^{5} donde R^{5} es un radicales hidrocarbilo C_{1-20} opcionalmente sustituido por al menos un átomo de halógeno, A es un átomo de Si o C y $k = 0$ a 2.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el compuesto organometálico es de la fórmula ${}^{t}Bu_{3}P=N-TiCp^{*}X_{2}$, en donde Cp^{*} es pentametilciclopentadienilo y X se selecciona del grupo que consiste en Cl, Br, Me y Et.
- 40 7. Polietileno de peso molecular ultra alto particulado (pUHMWPE) que tiene
- una viscosidad intrínseca (IV) de al menos 4 dl/g,
- una distribución de peso molecular M_{w}/M_{n} menor que 4,0,

una mediana de tamaño de partícula D50 de entre 50 y 200 μm ,

un contenido de Ti residual menor que 10 ppm,

un contenido de Si residual menor que 50 ppm, y

un contenido de ceniza total menor que 1000 ppm.

5 8. pUHMWPE según la reivindicación 7, en donde el polímero tiene una M_w/M_n menor que 3,5, preferiblemente, menor que 3, lo más preferiblemente, menor que 2,8.

9. pUHMWPE según la reivindicación 7 u 8, en donde el polímero tiene una IV de al menos aproximadamente 8 dl/g, más preferiblemente, al menos aproximadamente 12 dl/g.

10 10. pUHMWPE según cualquiera de las reivindicaciones 7-9 en donde el UHMWPE particulado tiene una SPAN de como máximo 3.

11. pUHMWPE según cualquiera de las reivindicaciones 7-10 en donde el UHMWPE particulado tiene una densidad aparente de al menos 300 kg/m^3 .

12. Proceso para la fabricación de un artículo de UHMWPE moldeados que comprenden el pUHMWPE de cualquiera de las reivindicaciones 7-11.

15 13. El proceso según la reivindicación 12, en donde el artículo moldeado es una fibra, cinta o película.

14. Un producto que comprende los artículos moldeados según la reivindicación 12 o 13, preferiblemente, el artículo se selecciona del grupo que consiste en cuerdas, cables, redes, telas y aparatos protectores tales como artículos resistentes a balística.