

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 080**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 4/02** (2006.01)

**C08F 4/70** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2010 PCT/EP2010/066320**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11051371**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2010 E 10778604 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 2493938**

54 Título: **Polietileno preparado con sistemas catalíticos soportados de metal de transición tardía**

30 Prioridad:

**29.10.2009 EP 09174498**

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

**31.05.2019**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)**

**Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**SIROL, SABINE y  
LHOST, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 715 080 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**

Poliétileno preparado con sistemas catalíticos soportados de metal de transición tardía

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención se refiere a la preparación y caracterización de polietileno preparado con sistemas catalíticos soportados de metal de transición tardía.

**Breve descripción de la técnica relacionada**

10 DuPont ha desarrollado, bajo el nombre "Versipol", una nueva familia de catalizadores de polietileno, basados en metales de transición tardía. Los componentes del catalizador se describen en detalle en los documentos WO 96/23010, WO 98/27124, WO 98/37110 o en Johnson et al. (L. K. Johnson, C.M. Killian y M. Brookhart en el Journal of American Chemical Society, 117, 6414, 1995). Estos componentes del catalizador consisten principalmente en complejos a base de níquel, paladio o hierro que contienen ligandos de diimina. La polimerización del etileno llevada a cabo con ligandos de  $\alpha$ -diimina bidentados se describe en la literatura. Los polímeros muestran algunas características interesantes tales como:

15 - Tienen un gran contenido de ramificación de cadena corta, incluso en ausencia de comonomero en el reactor de polimerización. Esto se explica en términos del "mecanismo de desplazamiento de la cadena", debido a los reordenamientos internos continuos del complejo polímero-catalizador durante la polimerización. Dicha especificidad presenta una ventaja significativa, ya que suprime la necesidad de introducir comonomeros costosos durante la polimerización.

20 - Pueden incorporar comonomeros polares como el acrilato, dentro de la cadena de crecimiento de polietileno. Se espera que esta propiedad pueda conducir a la preparación de "grados de polietileno de barrera".

25 El documento US-A-5880241 divulga un procedimiento para polimerizar etileno, olefinas acíclicas, olefinas cíclicas, ésteres olefínicos o ácidos carboxílicos con compuestos de metales de transición tardía y cocatalizadores opcionales. Los polímeros producidos tienen una nueva microestructura, tienen un gran número de ramificaciones pequeñas, como metilo, etilo y propilo y ramificaciones superiores. Se pueden utilizar ventajosamente como elastómeros, resinas de moldeo o en adhesivos.

La actividad de estos sistemas catalizadores de polimerización permanece, sin embargo, a veces lejos de ser óptima. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar otras condiciones de polimerización y estudiar su influencia sobre las propiedades de los polímeros.

**Sumario de la invención**

30 Un objetivo de la presente invención es usar un componente catalítico de transición tardía soportado en la polimerización de etileno y alfa-olefinas.

También es un objetivo de la presente invención usar diversos activadores en combinación con los compuestos de transición tardía soportados para mejorar su actividad.

35 Otro objetivo de la presente invención es relacionar las propiedades de los polímeros resultantes con la naturaleza del componente catalítico y el activador.

De acuerdo con la presente invención, los objetivos anteriores se realizan como se describe en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

**Breve descripción de los dibujos**

40 La Figura 1 representa, para el ejemplo 1,  $\tan(\delta)$  en función de la frecuencia, expresada en rad/s a temperaturas de 170, 190 y 210 °C, después de aplicar un cambio horizontal a los valores de 170 y 210 °C para optimizar en las mediciones a 190 °C.

La Figura 2 representa, para el ejemplo 2,  $\tan(\delta)$  en función de la frecuencia, expresada en rad/ a temperaturas de 170, 190 y 210 °C, después de aplicar un cambio horizontal a los valores de 170 y 210 °C para optimizar en las mediciones a 190 °C.

45 La Figura 3 representa, para el ejemplo 3,  $\tan(\delta)$  en función de la frecuencia, expresada en rad/s a temperaturas de 170, 190 y 210 °C, después de aplicar un cambio horizontal a los valores de 170 y 210 °C para optimizar en las medidas a 190 °C.

**Descripción detallada de la invención**

La presente invención divulga un polietileno que se caracteriza por tener simultáneamente:

50 a) un contenido muy alto de ramificación de cadena corta de al menos 20 ramificaciones de cadena corta por

1000 grupos de metileno y

b) una energía de activación de menos de 50 kJ/mol, y

c) un índice de ramificación de cadena larga  $g_{rheo}$  de menos de 1.

5 El polietileno de la presente invención se caracteriza por tener simultáneamente un número bien definido de ramificación de cadena corta que consiste principalmente en grupos metilo, en ausencia de comonomero añadido en el reactor de polimerización y una energía de activación de menos de 50 kJ/mol.

10 El polietileno de la presente invención se caracteriza por un número bien definido de ramificaciones de cadena corta, de al menos 20 ramificaciones de cadena corta por 1000 grupos metileno. Preferiblemente, el número de ramificaciones de cadena corta es a lo sumo de 80, más preferiblemente a lo sumo de 70 o 60, incluso más preferiblemente a lo sumo de 50, aún más preferiblemente a lo sumo de 40, y lo más preferiblemente a lo sumo de 30 ramificaciones de cadena corta por 1000 grupos metileno. Estas ramificaciones cortas comprenden al menos el 70 % de los grupos metilo, el 10 % de los grupos etilo, y el 20 % restante se divide entre los grupos propilo, butilo y amilo. Son sustancialmente lineales con una cantidad insignificante de ramificación de cadena larga. A los efectos de la presente solicitud, se considera que una ramificación de cadena corta comprende de 1 a 5 átomos de carbono. 15 Ejemplos representativos de ramificaciones de cadena corta son grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y amilo.

20 De manera interesante, el polietileno de la presente invención parece no tener la distribución de peso molecular muy estrecha observada típicamente para los polietilenos producidos con catalizadores de polimerización de un solo sitio. Preferiblemente, el polietileno de la presente invención se caracteriza por una distribución de peso molecular, como se define por la relación  $M_w/M_n$  del peso molecular promedio en peso  $M_w$  y el peso molecular promedio en número  $M_n$ , de al menos 2,5, más preferiblemente de al menos 3,0 y lo más preferiblemente de al menos 3,5. Preferiblemente, la distribución de peso molecular es a lo sumo 6,0, más preferiblemente a lo sumo 5,5, y lo más preferiblemente a lo sumo 5,0. Los pesos moleculares, y por lo tanto la distribución del peso molecular, pueden determinarse por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), tal como, por ejemplo, por cromatografía de permeación en gel (GPC), como se indica en los ejemplos. Se observa que en la presente solicitud, los términos 25 cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) y cromatografía de permeación en gel (GPC) se usan de manera sinónima.

30 El polietileno de la presente invención se caracteriza además por una baja energía de activación de menos de 50 kJ/mol, preferiblemente de menos de 40 kJ/mol y más preferiblemente de menos de 30 kJ/mol. Este tipo de energía de activación es del orden de, pero ligeramente mayor que la del polietileno completamente lineal, típicamente del orden de 25 kJ/mol, ya que tiene SCB. Estas energías de activación se calculan sobre la base del mejor cambio horizontal de  $\tan(\delta)$  para mediciones de RDA entre 0,1 rad/s y 100 rad/s a diversas temperaturas.

35 El polietileno de acuerdo con la presente invención se caracteriza adicionalmente por mediciones de análisis reológico dinámico (RDA) realizadas a frecuencias que varían entre 0,1 y 320 rad/s y a temperaturas de 170, 190 y 210 °C, respectivamente. Tales mediciones proporcionan una determinación independiente de la energía de activación horizontal. La energía de activación horizontal se determina por la superposición de las funciones  $\tan(\delta) = f(\omega)$ , medidas a diferentes temperaturas utilizando el procedimiento descrito en Mavridis y Shroft para la determinación de la "energía de activación horizontal" (H. Mavridis y RN Shroft, en Polymer Engineering and Science, 32, 1778, 1992).

Sin embargo, ciertas características de los nuevos polímeros necesitan una explicación.

40 - La superposición de las funciones  $\tan(\delta) = f(\omega)$ , medidas a diferentes temperaturas, se muestra en las Figuras 1 y 2. La superposición es perfecta a frecuencias de más de 1 rad/s, pero entre 0,1 y 1 rad/s, las curvas divergen.

- Los valores del índice de ramificación de cadena larga  $g_{rheo}$  son menores que 1, lo que indica que el polímero no es lineal y, por lo tanto, está en desacuerdo con las observaciones derivadas de la energía de activación horizontal. De hecho, los polímeros lineales tienen un valor de  $g_{rheo}$  cercano a 1.

45 Estas observaciones aparentemente contradictorias pueden reconciliarse mediante una estructura molecular específica en la que las pocas ramificaciones de cadena larga están ubicadas solo en las cadenas de alto peso molecular.

El espectro de relajación asociado con los polímeros que tienen tal distribución de ramificación de cadena larga se puede dividir en 2 zonas diferentes:

50 1. Una zona de tiempos de relajación lenta en la que los fenómenos dominantes son los asociados con la reptación de cadenas lineales.

2. Una zona de tiempos de relajación altos en la que los fenómenos dominantes son aquellos asociados con las ramificaciones de cadena larga.

Esa separación puede explicar el procedimiento de superposición tiempo-temperatura realizado con mediciones de

RDA por encima de 1 rad/s. También puede explicar que la energía de activación calculada en el intervalo de frecuencia por encima de 1 rad/s es cercana a la de las muestras de polietileno lineal.

Una estructura de este tipo es particularmente beneficiosa en términos de propiedades mecánicas.

Desde un punto de vista topológico, se sabe que una molécula con ramificación de cadena larga contiene al menos un punto de conexión que es un carbono ternario o cuaternario y ramificaciones laterales de longitudes variables por encima de la masa molecular mínima implicada. Sin desear estar limitado por una teoría, se cree que durante la cristalización del polímero, los puntos de conexión tienen una movilidad muy restringida y pueden estar en el origen de restricciones locales inducidas en el estado sólido. Esto es perjudicial para las propiedades mecánicas, ya que se considera que tales restricciones locales crean fisuras iniciales, que afectan gravemente las propiedades tales como la resistencia al agrietamiento por esfuerzo. Sin embargo, las ramificaciones laterales largas son muy ventajosas para otras propiedades mecánicas, ya que se encuentran en el origen de las moléculas de enlace. Además, cuanto más largas son las ramificaciones, mayor es el número de moléculas de enlace que pueden inducir por ramificación, y mayor es el número de laminillas conectadas. Esto es favorable para las propiedades de fluencia a largo plazo, o propiedades de impacto. El polietileno de la presente invención ofrece, por lo tanto, una estructura de ramificación de cadena larga muy atractiva, ya que tiene solo unas pocas ramificaciones largas ubicadas en cadenas de alto peso molecular.

En esta descripción, el índice de ramificación de cadena larga  $g_{rheo}$  se determina a partir de mediciones de cromatografía de permeación en gel (GPC) y RDA. Se describe completamente en el documento WO2008 /113680 y se resume en el presente documento.

La concentración de LCB se determina a través de su efecto sobre la mejora de la viscosidad de cizallamiento cero cuando la concentración de LCB es demasiado baja para ser detectada por técnicas convencionales. La mejora de la viscosidad de cizallamiento cero por LCB se cuantifica como sigue:

$$g_{rheo}(PE) = \frac{M_w(SEC)}{M_w(\eta_0, MWD, SCB)}$$

en la que SEC significa cromatografía de exclusión por tamaño.  $M_w(SEC)$  denota en consecuencia el peso molecular promedio en peso determinado por SEC. GPC separa las partículas en función de su tamaño o volumen hidrodinámico. La separación se produce mediante el uso de perlas porosas empaquetadas en una columna, en la que las pequeñas partículas ingresan a los poros fácilmente y, por lo tanto, pasan mucho tiempo en estos poros y, por el contrario, las partículas grandes pasan poco tiempo o ninguno en los poros y se eluyen rápidamente. Todas las columnas tienen un intervalo de pesos moleculares que se pueden separar. La GPC se usa a menudo para determinar el peso molecular relativo de las muestras de polímeros, así como la distribución de los pesos moleculares.

Los estándares de poliestireno con un índice de polidispersión de menos de 1,2 se utilizan normalmente para calibrar la GPC.  $M_w(\eta_0, MWD, SCB)$  denota el peso molecular promedio en peso determinado a partir de la viscosidad de cizallamiento cero  $\eta_0$ , que se estima ajustando la curva de flujo de Carreau-Yasuda ( $\eta$ -W) a una temperatura de 190 °C, obtenida por reología de cizallamiento oscilatorio en un equipo ARES (fabricado por TA Instruments) en el dominio de viscoelasticidad lineal, incluidos los efectos de la ramificación de cadena corta (SCB) y la distribución de peso molecular (MWD).

En el presente procedimiento,  $g_{rheo}$  es igual a 1 para PE lineal y disminuye al aumentar la cantidad de LCB.

Se puede obtener una mejora significativa en la predicción de la viscosidad de cizallamiento cero en función del peso molecular incluyendo los efectos de la ramificación de cadena corta (SCB) y la distribución de peso molecular (MWD), definida como la relación  $M_w/M_n$  del peso molecular promedio en peso  $M_w$ , sobre el peso molecular promedio en número  $M_n$ .

La presencia de LCB puede detectarse a una concentración de LCB muy baja. En la práctica, un  $g_{rheo}$  de 0,95 e inferior puede estar asociado con la presencia de LCB.

La presente invención divulga un procedimiento para homo o copolimerización de etileno caracterizado por tener simultáneamente:

a) un contenido muy alto de ramificación de cadena corta de al menos 20 ramificaciones de cadena corta por 1000 grupos metileno;

b) una energía de activación de menos de 50 kJ/mol; y

c) un índice de ramificación de cadena larga  $g_{rheo}$  menor que 1,

que comprende las etapas de:

a) soportar un componente catalítico de metal de transición tardía sobre un soporte de activación que comprende al menos un 10 % en peso de aluminio, basado en el peso de dicho soporte de activación, en el que el componente catalítico es  $\text{BIAcNp}(\text{Mes})\text{NiBr}_2$ ;

5 b) inyectar dicho sistema catalítico activado en el reactor de polimerización con monómero de etileno, en ausencia de comonómero añadido;

c) inyectar un depurador seleccionado de trialquilaluminio en el reactor de polimerización simultáneamente con o antes o después de la etapa b)

d) mantener a una temperatura de polimerización de al menos 70 °C; y

e) recuperar un producto de polietileno.

10 El complejo de metal de transición tardía es un compuesto de fórmula  $\text{LMX}_n$  en el que L es un ligando bidentado neutro, M un metal del grupo 8 a 10 de la Tabla Periódica, X es igual o diferente y puede ser un halógeno, alcoholato o hidrocarbilo y n es la valencia de M.

El metal preferido se selecciona de Ni, Pd, Fe y Co, más preferiblemente, es Ni.

15 El componente catalítico preferido de acuerdo con la presente invención es un compuesto a base de níquel preparado a partir de un ligando de alfa-diimina bidentado. Lo más preferiblemente es  $\text{BIAcNp}(\text{Mes})\text{NiBr}_2$ , cuya fórmula química se proporciona en los ejemplos.

El soporte es preferiblemente sílice tratada por un agente de activación.

20 Preferiblemente, dicha sílice se caracteriza por un área superficial de al menos 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente de al menos 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente de al menos 250  $\text{m}^2/\text{g}$ . Preferiblemente, el área superficial de la sílice es a lo sumo de 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente a lo sumo de 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , incluso más preferiblemente a lo sumo de 500  $\text{m}^2/\text{g}$  o de 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , aún más preferiblemente a lo sumo de 350  $\text{m}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente a lo sumo de 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

25 Preferiblemente, dicha sílice se caracteriza por un diámetro promedio de poro de al menos 100 Å, más preferiblemente de al menos 150 Å, incluso más preferiblemente de al menos 200 Å, y lo más preferiblemente de al menos 220 Å. Preferiblemente, el diámetro promedio de los poros es a lo sumo de 500 Å, más preferiblemente a lo sumo de 400 Å, incluso más preferiblemente a lo sumo de 350 Å, aún más preferiblemente a lo sumo de 300 Å y lo más preferiblemente a lo sumo de 280 Å.

30 El área superficial y el diámetro promedio de poro se determinan usando nitrógeno como adsorbato para la medición de isotermas de adsorción y desorción. Los datos se utilizan luego para el cálculo, de acuerdo con el modelo BET, del área superficial y del diámetro de poro. Los procedimientos de prueba respectivos se dan en los ejemplos.

El agente de activación preferido es un compuesto que contiene aluminio o boro. Preferiblemente es un aluminoxano de fórmula.



o



35

Más preferiblemente, es metilaluminoxano (MAO).

Preferiblemente, el soporte de activación tiene un contenido de aluminio que varía entre el 10 y el 20 % en peso.

40 El disolvente para soportar el complejo de metal de transición depende de la elección del agente de activación. Si el agente de activación es MAO, el disolvente preferido es tolueno y si es un borato, el disolvente puede seleccionarse entre tolueno o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Los trialquilaluminios utilizados como depuradores en la presente solicitud tienen preferiblemente grupos alquilo con 1 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de trialquilaluminios adecuados son trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio y triisobutilaluminio (TIBAL). El depurador es preferiblemente triisobutilaluminio (TIBAL).

La cantidad de componente catalítico varía entre 1 y 4 % en peso en función del peso del sistema catalítico soportado, preferiblemente es de a lo sumo 2 % en peso.

La polimerización se puede llevar a cabo en fase gaseosa o en condiciones de suspensión.

5 La presión en el reactor puede variar típicamente entre 8 y 50 bares. Para la polimerización en suspensión, varía preferiblemente entre 20 y 25 bares.

La temperatura de polimerización puede variar entre 70 y 90 °C, preferiblemente entre 75 y 85 °C.

La cantidad de depurador puede variar entre 5 y 500 ppm, en función del peso del diluyente en el reactor.

10 El diluyente para la polimerización es generalmente un alcano, preferiblemente un alcano con 1 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente un alcano seleccionado de los grupos que consisten en propano, butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, octano e isooctano. Aún más preferiblemente, el alcano es isobutano o heptano. Lo más preferiblemente, el alcano es isobutano.

### Ejemplos

15 Los pesos moleculares se determinan por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) a alta temperatura (145 °C). Una muestra de 10 mg de polipropileno o polietileno se disuelve a 160 °C en 10 ml de triclorobenceno (calidad de grado técnico) durante 1 hora. Las condiciones analíticas para el GPCV 2000 de WATERS son:

- Volumen de inyección: +/- 400 µl

- Preparación automática de la muestra y temperatura del inyector: 160 °C.

- Temperatura de la columna: 145 °C

- Temperatura del detector: 160 °C

20 - Conjunto de columnas: 2 Shodex AT-806MS y 1 Styragel HT6E

- Caudal: 1 ml/min

- Detector: detector de infrarrojos (2800-3000 cm<sup>-1</sup>)

- Calibración: estándares estrechos de poliestireno (disponible comercialmente)

25 - Cálculo para el polietileno: basado en la relación de Mark-Houwink ( $\log_{10}(M_{PE}) = 0,965909 \cdot \log_{10}(M_{PS}) - 0,28264$ ); con corte en el extremo de bajo peso molecular a  $M_{PE} = 1000$ .

La distribución de peso molecular (MWD) se calcula entonces como  $M_w/M_n$ .

El área superficial y el diámetro de poro de la sílice se determinan de acuerdo con las normas ASTM D 4365, ASTM D 4222 y ASTM D 4641.

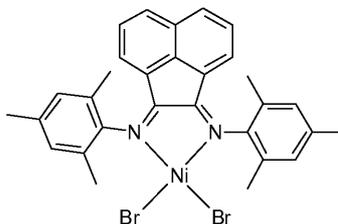
30 Determinación de las ramificaciones: el análisis de RMN <sup>13</sup>C se realiza utilizando un espectrómetro de RMN Bruker de 400 MHz en condiciones tales que la intensidad de la señal en el espectro es directamente proporcional al número total de átomos de carbono contribuyentes en la muestra. Tales condiciones son bien conocidas por los expertos e incluyen, por ejemplo, un tiempo de relajación suficiente, etc. En la práctica, la intensidad de una señal se obtiene de su integral, es decir, el área correspondiente. Los datos se obtienen mediante el desacoplamiento de protones, 4.000 barridos por espectro, un retardo de repetición de pulso de 20 segundos y un ancho espectral de 26.000 Hz. La muestra se prepara disolviendo una cantidad suficiente de polímero en 1,2,4-triclorobenceno (TCB, 99 %  
35 %, grado espectroscópico) a 130 °C y agitación ocasional para homogeneizar la muestra, seguido de la adición de hexadeuterobenceno (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, grado espectroscópico) y una cantidad menor de hexametildisiloxano (HMDS, más del 99,5 %), con HMDS como estándar interno. Para dar un ejemplo, aproximadamente 200 mg de polímero se disuelven en 2,0 ml de TCB, seguido de la adición de 0,5 ml de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> y 2 a 3 gotas de HMDS.

40 Después de la adquisición de datos, los cambios químicos se refieren a la señal del estándar interno HMDS, al cual se le asigna un valor de 2,03 ppm. La asignación de los cambios químicos respectivos se realiza luego con base en las referencias bibliográficas.

45 Determinación de la energía de activación: las mediciones de RDA se llevaron a cabo en un equipo ARES (fabricado por TA Instruments) a frecuencias que varían entre 0,1 y 320 rad/s y a temperaturas de 170, 190 y 210 °C, respectivamente. Tales mediciones proporcionan una determinación independiente de la energía de activación horizontal. La energía de activación horizontal se determina por la superposición de las funciones  $\tan(\delta) = f(\omega)$ , medidas a diferentes temperaturas utilizando el procedimiento descrito en Mavridis y Shroft para la determinación de la "energía de activación horizontal" (H. Mavridis y RN Shroft, en Polymer Engineering and Science, 32, 1778, 1992).

**Ejemplo 1**

El compuesto de metal de transición tardía fue  $\text{BIACp}(\text{Mes})\text{NiBr}_2$  representado por la fórmula



5 Se apoyó en un soporte de sílice Sylopol 952 x 1836 disponible comercialmente a través de Grace. Dicho soporte tiene un área superficial de  $317 \text{ m}^2/\text{g}$ , un  $d_{50}$  de  $40 \mu\text{m}$  y un diámetro de poro de  $247 \text{ \AA}$ .

El soporte se activó en tolueno con metil aluminoxano (MAO) en una relación en peso de soporte /MAO de 1:0,6.

El componente catalítico se impregnó sobre el soporte de activación, con una carga del 2 % en peso, basado en el peso del sistema catalítico soportado cargado.

El depurador fue TIBAL y el disolvente de polimerización fue isobutano.

10 Los parámetros de polimerización se resumen en la Tabla I que muestra la carga del catalizador en el soporte en % en peso del componente catalítico basado en el peso del sistema catalítico soportado cargado, la cantidad de depurador en ppm, la presión en bares, la temperatura en  $^{\circ}\text{C}$  y la actividad expresada en gramos de polímero por gramo de sistema catalítico soportado por hora.

Las propiedades del polímero se muestran en las Tablas II y III.

15 **Ejemplo 2**

Ese ejemplo se llevó a cabo utilizando las mismas condiciones que las del ejemplo 1, excepto que se usó una cantidad menor de depurador, como se muestra en la Tabla I, 60 ppm en lugar de 300 ppm.

**Ejemplo 3** (comparativo).

20 Este ejemplo reproduce las condiciones utilizadas en el Ejemplo 1 del documento de la técnica anterior US-2006/0199727, utilizando un soporte de sílice XPO 2113 con un área superficial de  $524 \text{ m}^2/\text{g}$ , un  $d_{50}$  de  $55,9 \mu\text{m}$  y un diámetro medio de poro de  $114 \text{ \AA}$ .

25 El componente catalizador era el mismo que el de la presente invención, pero el soporte activado era diferente, contenía menos aluminio que el de la presente invención, 5 % en peso frente a 15 % en peso, y la carga de catalizador en el soporte era de 10 % en peso por lo tanto mayor que en los ejemplos de acuerdo con la invención donde era de 2 % en peso.

El agente de activación usado para preparar el soporte era trimetilaluminio.

El disolvente utilizado para soporte era diclorometano y el disolvente de polimerización era heptano.

Las condiciones de polimerización se presentan en la Tabla I y los resultados se resumen en las Tablas II y III.

30 Debe observarse que la temperatura de polimerización y la presión eran más pequeñas que las de la presente invención para el mismo porcentaje de etileno en el disolvente.

**TABLA I**

Ejemplo	% en peso de carga de catalizador	depurador ppm	presión bar	temperatura $^{\circ}\text{C}$	actividad* g/g/h
1	2	300	22	80	42
2	2	60	22	80	61
3	10	1500	16	60	485

La distribución de la ramificación de la cadena corta y larga determinada por RMN  $^{13}\text{C}$  en cada ejemplo era la siguiente.

## ES 2 715 080 T3

En el ejemplo 1.

Ramificación/1000 de CH <sub>2</sub>	
Ramificación total	24,8
ramificaciones de metilo aisladas	14,9
ramificaciones de metilo 1,4	1,5
ramificaciones de metilo 1,5	0,2
ramificaciones de metilo 1,6	1,2
Ramificaciones totales de metilo	17,8
Ramificaciones de etilo	2,6
Ramificaciones de propilo	1,4
Ramificaciones de butilo	1,0
Ramificaciones de amilo	0,9
Ramificaciones de NL (1,4)	0,3
Ramificaciones de NL aisladas	0,7
Ramificaciones totales con longitud igual o superior a 6 átomos de carbono	1,0

En el ejemplo 2.

Ramificación/1000 de CH <sub>2</sub>	
Ramificación total	24,5
ramificaciones de metilo aisladas	14,4
ramificaciones de metilo 1,4	1,6
ramificaciones de metilo 1,5	0,5
ramificaciones de metilo 1,6	1,3
Ramificaciones totales de metilo	17,7
Ramificaciones de etilo	2,7
Ramificaciones de propilo	1,5
Ramificaciones de butilo	1,2
Ramificaciones de amilo	0,8
Ramificaciones de NL (1,4)	0,3
Ramificaciones de NL aisladas	0,3
Ramificaciones totales con longitud igual o superior a 6 átomos de carbono	0,6

En el ejemplo comparativo 3.

Ramificación/1000 de CH <sub>2</sub>	
Ramificación total	25,1
ramificaciones de metilo aisladas	12,3
ramificaciones de metilo 1,4	1,3
ramificaciones de metilo 1,5	0,4
ramificaciones de metilo 1,6	2,1
Ramificaciones totales de metilo	16,1
Ramificaciones de etilo	2,4
Ramificaciones de propilo	1,7
Ramificaciones de butilo	1,6
Ramificaciones de amilo	1,1
Ramificaciones de NL (1,4)	0,4
Ramificaciones de NL aisladas	1,8
Ramificaciones totales con longitud igual o superior a 6 átomos de carbono	2,2

5 Como se discutió en la descripción, se puede ver que la cantidad y distribución de la ramificación de cadena corta es muy similar en los tres ejemplos, pero la cantidad de ramificaciones con una longitud igual o superior a 6 átomos de carbono es significativamente menor en los ejemplos 1 y 2, de acuerdo con la presente invención, que en el ejemplo comparativo 3.

**TABLA II**

Ejemplo	Mn Da	Mw Da	Mz Da	Mw/Mn	Mz/Mw	T <sub>fusión</sub> °C	densidad g/cm <sup>3</sup>
1	18200	75000	444000	4,1	5,9	101,4/119,6	0,910
2	17600	71700	402000	4,1	5,6	100,9/118,8	0,909
3	21800	66900	398000	3,1	6,0	99,2/121,8	0,914

**TABLA III.**

Ejemplo	Ea kJ/mol	170°C		190°C		210°C		g <sub>rheo</sub>
		η <sub>0,1ra/s</sub>	η <sub>100ra/s</sub>	η <sub>0,1ra/s</sub>	η <sub>100ra/s</sub>	η <sub>0,1ra/s</sub>	η <sub>100ra/s</sub>	
1	37,4	7156	489	5581	399	5259	394	0,797
2	28,5	5270	609	4004	492	2814	372	0,674
3	108,6	2911	594	1281	329	1529	356	0,783

10 tan (δ) en función de la frecuencia ω se reporta en las Figuras 1, 2 y 3 respectivamente para los ejemplos 1, 2 y 3. Se debe tener en cuenta que estas cifras incluyen un desplazamiento horizontal para las mediciones realizadas a 170 y 210 °C para alinearlas con los realizadas a 190 °C. Se puede observar que las curvas del ejemplo 3 no muestran la misma excelente superposición en frecuencias superiores a 1 rad/s que las de los ejemplos 1 y 2. Sin desear estar limitados por una teoría, se cree que tal problema de superposición en las mediciones de RDA que describen el polímero del ejemplo 3 es la evidencia de la influencia, además de las cadenas lineales, del efecto de ramificación de cadena larga en el intervalo de frecuencia superior a 1 rad/s. En el intervalo de frecuencia superior a 15 rad/s, la ausencia de problemas de superposición en las mediciones de RDA que describen los ejemplos 1 y 2 se asocia a la ausencia del efecto de ramificación de cadena larga en el intervalo de alta frecuencia.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un polietileno **caracterizado por** tener simultáneamente:

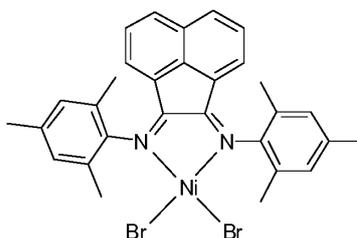
a) un contenido muy alto de ramificación de cadena corta de al menos 20 ramificaciones de cadena corta por 1000 grupos metileno;

5 b) una energía de activación de menos de 50 kJ/mol; y

c) un índice de ramificación de cadena larga  $g_{rheo}$  de menos de 1;

que comprende las etapas de:

10 a) soportar un componente catalizador de metal de transición tardía sobre un soporte de activación que tiene un contenido de aluminio que varía entre 10 y 20 % en peso, basado en el peso total del soporte de activación, en el que el componente catalizador es BIAcNp(Mes)NiBr<sub>2</sub> representado por la fórmula



b) inyectar dicho sistema catalítico activado en el reactor de polimerización con monómero de etileno, en ausencia de comonómero añadido;

15 c) inyectar un depurador seleccionado de trialquilaluminio en el reactor de polimerización simultáneamente con o antes o después de la etapa b);

d) mantener a una temperatura de polimerización de al menos 70 °C; y

e) recuperar un producto de polietileno.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el soporte es sílice.

20 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la sílice se **caracteriza por** un área superficial de al menos 150 m<sup>2</sup>/g y de a lo sumo 700 m<sup>2</sup>/g.

4. El procedimiento de la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que la sílice se **caracteriza por** un diámetro promedio de poro de al menos 100 Å y de a lo sumo 500 Å.

25 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente de activación sobre el soporte es un aluminóxano.

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el trialquilaluminio es triisobutilaluminio.

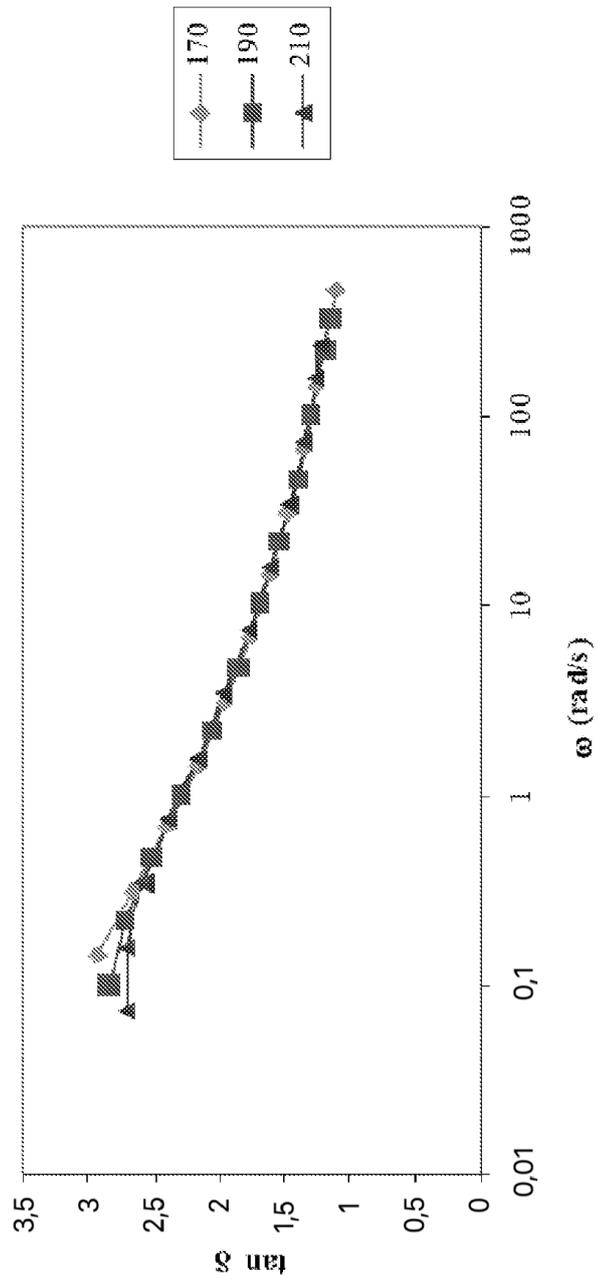


FIGURA 1

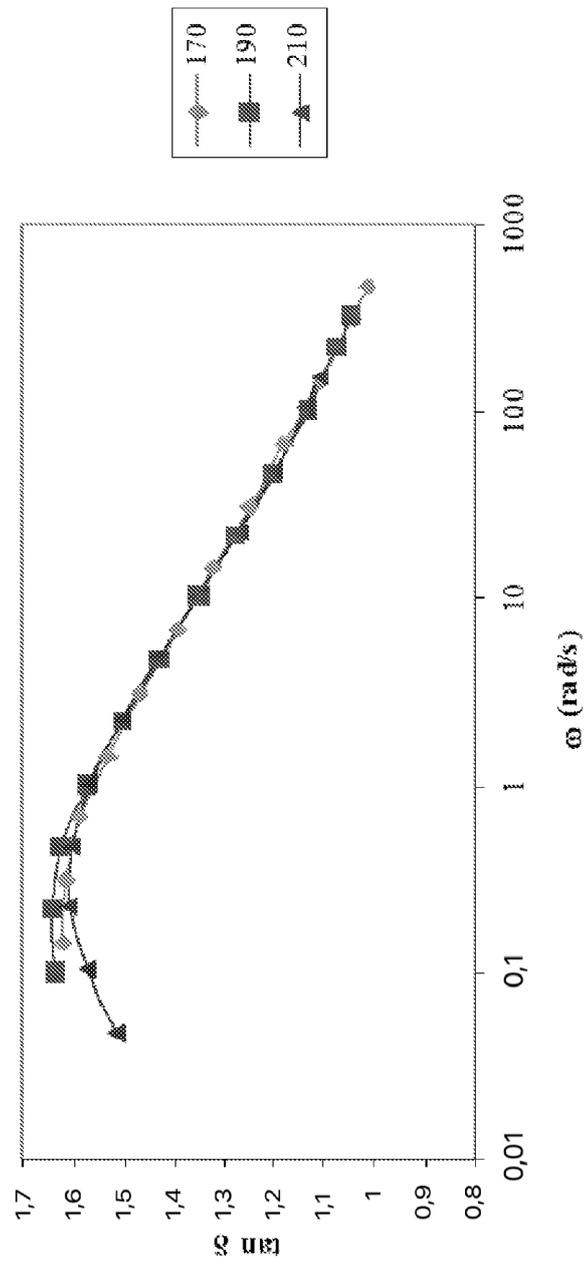


FIGURA 2

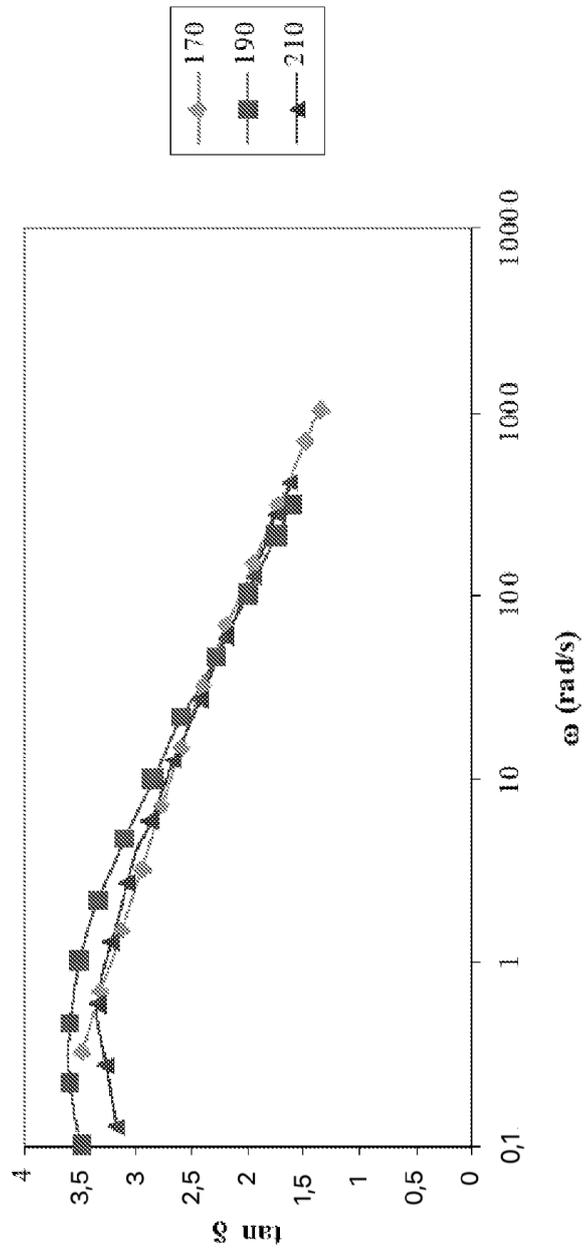


FIGURA 3