

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 147**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.03.2013 PCT/KR2013/002618**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13147539**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2013 E 13767447 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2832753**

54 Título: **Resina de poliolefina multimodal y producto moldeado preparado a partir de la misma**

30 Prioridad:

30.03.2012 KR 20120033525

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

30.07.2018

73 Titular/es:

**DAELIM INDUSTRIAL CO., LTD. (100.0%)
36, Jongno 1-Gil Jongno-Gu
Seoul 110-732, KR**

72 Inventor/es:

**SOHN, BYUNG-KEEL;
YU, SEUNG-TACK;
YOO, SANG-WON;
JUN, YOUNG-JAE y
HONG, SAH-MUN**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 677 147 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

Resina de poliolefina multimodal y producto moldeado preparado a partir de la misma

5 [Campo técnico]

La presente invención se refiere a una resina de poliolefina multimodal y a un producto moldeado preparado con la misma, y más particularmente, a una resina de polietileno multimodal que tiene características tales como moldeabilidad, resistencia mecánica, apariencia externa, etc. superiores y a un producto moldeado de resina de poliolefina.

[Estado de la técnica]

15 Para usar una resina de poliolefina para una aplicación particular, la resina de poliolefina debe tener una tenacidad, una resistencia al estrés ambiental y a agrietamiento, etc. superiores. Tales características pueden mejorarse fácilmente aumentando el peso molecular de la resina de poliolefina (polímero). Sin embargo, la capacidad de moldeo de la resina de poliolefina se deteriora a medida que aumenta el peso molecular de la misma. Debido a tal desventaja de la resina de poliolefina, es preferible usar una resina de poliolefina que tenga una propiedad física uniforme mientras se ajusta la estructura del polímero o usando un adyuvante de procesamiento adecuado, en lugar de usar una mezcla de resinas de poliolefina que tengan propiedades físicas diferentes. Sin embargo, generalmente la resina de poliolefina preparada con Zeigler-Natta y catalizador de metaloceno tiene una distribución de peso molecular estrecha. Por lo tanto, si se usa sola, pueden ocurrir varios problemas. Cuando se usa el polímero que tiene distribución de pesos moleculares amplia o distribución de pesos moleculares multimodales, la capacidad de moldeo de la resina de poliolefina puede mejorarse manteniendo las características de tenacidad, resistencia, estrés ambiental y resistencia al agrietamiento, etc., resolviendo así la desventaja de que la resina de poliolefina tenga distribución estrecha del peso molecular.

30 La poliolefina que tiene una distribución de peso molecular multimodal es una poliolefina que contiene al menos dos componentes que tienen cada uno un peso molecular diferente y, por ejemplo, incluye un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular en proporciones relativamente adecuadas. Se han realizado muchos estudios para la preparación de una poliolefina que tiene una distribución de peso molecular amplia o una distribución de peso molecular multimodal. Un método entre ellos es un proceso posterior al reactor o un proceso de mezcla por fusión en el que la poliolefina que tiene al menos dos pesos moleculares diferentes se mezcla antes o durante el procesamiento de la poliolefina. Por ejemplo, la Patente US n°. 4.461.873 divulga un método de mezcla para mezclar físicamente dos tipos diferentes de polímeros para preparar una mezcla de polímero bimodal. Cuando se usa dicho método de mezcla física, es probable que se produzca una forma moldeada que tenga un alto componente de gel, el aspecto del producto se deteriora debido al componente de gel y, por lo tanto, la poliolefina no puede usarse para las películas. Además, el método de mezcla física requiere una uniformidad completa, por lo que existe una desventaja de que se aumente el coste de preparación.

40 Otro método para preparar poliolefina que tiene una distribución de peso molecular multimodal, por ejemplo, la distribución del peso molecular bimodal, es usar un reactor de etapas múltiples que incluye dos o más reactores. En el reactor multietapa, se prepara un primer componente polimérico que tiene una distribución de pesos moleculares entre dos distribuciones de pesos moleculares diferentes del polímero bimodal en una determinada condición en un primer reactor, el primer componente polimérico preparado se transfiere a un segundo reactor, y luego un segundo componente de polímero que tiene una distribución de peso molecular diferente del primer componente de polímero, se prepara en una condición diferente de la del primer reactor, en el segundo reactor. El método mencionado anteriormente resuelve los problemas relacionados con el componente de gel, pero utiliza el reactor de etapas múltiples, por lo que puede reducirse la eficacia de producción o puede aumentarse el coste de producción. Además, cuando los componentes de alto peso molecular se preparan en el primer reactor, los componentes de bajo peso molecular no se preparan en el segundo reactor y, por lo tanto, las partículas de poliolefina finalmente fabricadas solo pueden producirse mediante los componentes de alto peso molecular.

55 Todavía otro método para preparar poliolefina que tiene una distribución de peso molecular amplia o distribución de peso molecular multimodal es polimerizar la poliolefina usando una mezcla de catalizadores en un solo reactor. Recientemente, en el sector de la técnica pertinente, se han realizado diversos intentos para producir poliolefina que tiene una distribución de peso molecular amplia o distribución de peso molecular multimodal, usando dos o más catalizadores diferentes en un único reactor. En este método, las partículas de resina se mezclan uniformemente en un nivel de subpartículas, por lo tanto, los componentes de resina que tienen cada uno una distribución de peso molecular diferente existen en una sola fase. Por ejemplo, las Patentes US n°. 4.530.914 y n°. 4.935.474 divulgan un método para preparar poliolefina que tiene distribución de peso molecular amplia polimerizando etileno o alfa-olefinas superiores en presencia de un sistema catalítico que comprende dos o más metalocenos que tienen diferentes constantes de velocidad de propagación y terminación y alumoxano. Además, las Patentes US n°. 6.841.631 y n°. 6.894.128 divulgan un método para preparar polietileno que tiene distribución de peso molecular bimodal o multimodal utilizando un

5 catalizador de tipo metalloceno que comprende al menos dos compuestos metálicos y el uso del polietileno para fabricar películas, tubos, artículos moldeados huecos y demás. El polietileno producido de esta manera tiene una buena procesabilidad, pero el estado disperso del componente de polietileno en el peso molecular por partícula unitaria no es uniforme, por lo que existen desventajas de apariencia rugosa y propiedades físicas inestables incluso en condiciones de procesamiento relativamente buenas.

10 La Patente de US nº 4.937.299 describe un método para preparar poliolefina usando un sistema catalítico que comprende al menos dos clases de metallocenos que tienen cada uno una relación de reactividad diferente con respecto al monómero a polimerizar. La Patente US nº 4.808.561 divulga un método para preparar un catalizador apoyado por polimerización de olefina haciendo reaccionar metalloceno con alumoxano en presencia de un portador. El metalloceno está apoyado en el portador para formar un catalizador de polvo sólido. Como portador, se pueden emplear materiales de óxido inorgánico tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, magnesia, titania, zirconia y la mezcla de los mismos, y materiales resinosos tales como poliolefina (por ejemplo, polietileno finamente dividido), y los metallocenos y alumoxanos se depositan en el material portador deshidratado.

15 Generalmente, dado que el polímero preparado con el catalizador Zeigier-Natta solo o el sistema de catalizador de metalloceno tiene una distribución de peso molecular estrecha, no está hecho para preparar la poliolefina satisfactoria que tiene una distribución de peso molecular multimodal o distribución de peso molecular amplia. Por consiguiente, en la técnica relacionada, se ha conocido un método para preparar una resina bimodal usando un sistema de catalizador de mezcla que contiene catalizador de Zeigier-Natta y componentes de catalizador de metalloceno. El sistema de catalizador de mezcla normalmente incluye una combinación de catalizadores heterogéneos de Ziegler-Natta y un catalizador de metalloceno homogéneo. El sistema de catalizador de mezcla se usa para preparar la poliolefina que tiene una distribución de peso molecular ancha o distribución de peso molecular bimodal, para ajustar la distribución del peso molecular y la polidispersidad de la poliolefina.

20 La Patente US nº 5.539.076 describe un sistema catalizador de mezcla de metalloceno/no metalloceno para preparar un copolímero de alta densidad bimodal específico. El sistema catalizador es apoyado por un portador inorgánico. El portador tal como sílice, alúmina, cloruro de magnesio y el catalizador de mezcla de Zeigier-Natta y metalloceno se describen en la Patente US nº. 5.183.867, la Publicación Europea nº. 0676418A1, la Patente Europea nº. 0717755B1, la Patente US nº. 5.747.405, la Publicación europea Nº 0705848A2, la Patente US nº. 4.659.685, la Patente US nº. 5.395.810, la Publicación europea No 0747402A1, la Patente US nº. 5.266.544 y la WO 9613532A1, etc. El catalizador de mezcla de Zeigier-Natta y metalloceno apoyado tiene una actividad relativamente baja que un catalizador único uniforme, por lo tanto, es difícil preparar poliolefinas que tengan propiedades adecuadas para un uso específico. Además, dado que la poliolefina se prepara en un único reactor, se puede producir el gel que se genera en el método de mezcla, es difícil insertar comonómero en la parte de componentes de alto peso molecular, la forma del polímero producido puede ser mala y además dos polímeros los componentes pueden no estar uniformemente mezclados, por lo que el control de calidad de la poliolefina producida puede ser difícil.

25 [Divulgación]

30 [Problema técnico]

35 Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una resina de poliolefina multimodal que tenga pesos moleculares, distribución del peso molecular y respuesta al corte (SR) que sean adecuados para el procesamiento o el moldeo.

40 Es otro objeto de la presente invención proporcionar una resina de poliolefina multimodal en la que la carga de extrusión es relativamente baja y la cantidad de extrusión es relativamente alta en un proceso de conformación, de modo que la productividad del producto moldeado es superior.

45 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un producto moldeado de resina de poliolefina que tenga un excelente aspecto y resistencia mecánica.

50 [Solución técnica]

55 Para lograr estos objetos, la presente invención proporciona una resina de polietileno para formar una tubería y que satisface todos los requisitos siguientes (1) a (5);

60 (1) densidad (d): 0,934 a 0,963 g/cm³,

(2) índice de flujo de fusión (MIE, 190 °C, carga de 2,16 kg): 0,01 a 1,0 g/10 minutos,

(3) relación de peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio en número (Mn) medida por cromatografía de permeación en gel (GPC) (Mw/Mn, distribución del peso molecular (MWD)): 12 a 60,

(4) aparecen al menos dos picos cuando se mide el peso molecular de la resina de polietileno con GPC, y se prepara un gráfico que muestra la distribución del peso molecular,

(5) la cantidad de polietileno que tiene un peso molecular de 10.000 o menos excede del 15% en peso y la cantidad de polietileno que tiene un peso molecular de 1.000.000 o más excede del 1,5% en peso, cuando el peso molecular de la resina de poliolefina se mide con GPC.

Además, la presente invención proporciona un producto moldeado fabricado con la resina de polietileno mencionada anteriormente.

[Efecto de la invención]

El producto moldeado de resina de polietileno que tiene buena moldeabilidad, resistencia mecánica y apariencia externa se puede producir a partir de la resina de poliolefina multimodal de acuerdo con la presente invención. La resina de polietileno según la presente invención puede usarse no solo para fabricar diversos productos moldeados tales como un producto moldeado por soplado, un producto moldeado por inflado, un producto moldeado por fundición, un producto moldeado por laminación por extrusión, un producto moldeado por extrusión de tubos o liberación de molde, un producto moldeado por espuma, un producto moldeado por inyección, etc., pero también para la fabricación de fibras, monofilamentos, tela no tejida, etc.

[Breve descripción de los dibujos]

Las Figuras 1 a 3 muestran datos de CFC (cromatografía de fraccionamiento cruzado) de polietileno obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 de la presente invención, respectivamente.

Las Figuras 4 a 6 muestran datos de CFC (cromatografía de fraccionamiento cruzado) de polietileno obtenidos en el Ejemplo Comparativo 1 al Ejemplo Comparativo 3, respectivamente.

La Figura 7 muestra gráficos que ilustran la cantidad de elución acumulada (% en peso) de muestras según la temperatura, obteniéndose las muestras llevando a cabo el ensayo de elución TREF (fraccionamiento por elución con aumento de temperatura) en el polietileno de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos.

La Figura 8 muestra gráficos que ilustran la distribución de la cantidad de elución (% en peso) de muestras según la temperatura, obteniéndose las muestras llevando a cabo el ensayo de elución de TREF (fraccionamiento por elución de aumento de temperatura) en el polietileno de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos.

La Figura 9 muestra gráficos que ilustran las distribuciones del peso molecular del polietileno de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, que se obtienen mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

[Descripción detallada de la invención]

Se hará una descripción más detallada de la invención por referencia a los dibujos adjuntos. En la siguiente descripción, si es necesario, la resina de poliolefina puede llamarse simplemente polímero o poliolefina, o polímero basado en etileno, polímero, polímero de olefina, etc.

La resina de polietileno multimodal de acuerdo con la presente invención, como la resina de polietileno que tiene una amplia distribución de pesos moleculares, por ejemplo, la distribución del peso molecular bimodal o multimodal, tiene buena moldeabilidad. Entonces, el producto moldeado producido a partir de la misma tiene una buena resistencia mecánica y apariencia. La resina de polietileno se prepara para satisfacer todos los requisitos siguientes (1) a (5), teniendo así una buena moldeabilidad.

(1) densidad (d): 0,934 a 0,963 g/cm³

(2) índice de flujo de fusión (MIE, 190 °C, condición de carga de 2,16 kg): de 0,01 a 1,0 g/10 minutos, preferiblemente de 0,03 a 0,8 g/10 minutos

(3) relación de peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio en número (Mn) medida por cromatografía de permeación en gel (GPC) (Mw/Mn, distribución del peso molecular (MWD)): 12 a 60, preferiblemente 13 a 50, más preferiblemente 15 a 30

(4) aparecen al menos dos picos cuando se mide el peso molecular de la resina de poliolefina con GPC

(5) la cantidad de polietileno que tiene un Mw de 10.000 o menos excede el 15 % en peso, preferiblemente más del 20 % en peso, y la cantidad de polietileno que tiene un Mw de 1.000.000 o más excede del 1,5 % en peso, preferiblemente más del 2,0 % en peso, cuando el peso molecular de la resina de poliolefina se mide con GPC.

Más particularmente, la resina de polietileno de acuerdo con la presente invención satisface todos los requisitos siguientes (1) a (5):

(1) la densidad (d) es de 0.934 a 0.954 g/cm³

(2) el índice de flujo de fusión (MIE, 190 °C, condición de carga de 2,16 kg) es de 0,03 a 0,8 g/10 minutos,

- (3) la relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) (M_w/M_n , distribución del peso molecular (MWD)) es de 13 a 50,
 (4) la cantidad de polietileno que tiene un peso molecular de 10.000 o menos excede el 20 % en peso y
 (5) la cantidad de polietileno que tiene un peso molecular de 1.000.000 o más excede el 2,0 % en peso.

5

El M_w de la resina de polietileno de acuerdo con la presente invención (medida por el método GPC) es preferiblemente de 100.000 a 400.000, más preferiblemente de 120.000 a 300.000. Cuando el peso molecular de la presente resina de polietileno se analiza con el método GPC, aparecen al menos dos picos, preferiblemente, un pico (MLp) que indica el peso molecular más pequeño aparece a 20.000 g/mol o menos, y el otro pico (MHP), que indica el peso molecular más grande, aparece entre 100.000 g/mol y 400.000 g/mol. La poliolefina que forma el pico (MHP) de mayor peso molecular mejora la propiedad física y la resistencia a la fusión de la resina de polímero, mientras que la poliolefina que forma el pico (MLp) de menor peso molecular mejora la moldeabilidad de la resina de polímero. Por lo tanto, cuando el peso molecular de la poliolefina está fuera del intervalo mencionado anteriormente, la moldeabilidad de la resina de poliolefina puede disminuir y las propiedades físicas del producto moldeado de la misma pueden degradarse.

15

Además, es preferible que la resina de polietileno de la presente invención satisfaga los siguientes requisitos (1) y/o (2) cuando se analiza con el método CFC (cromatografía de fraccionamiento cruzado). El CFC se llevó a cabo para analizar la estructura fina del polietileno. Se eluyó una cantidad de polietileno, se midió un peso molecular del polietileno eluido y una distribución del peso molecular del mismo en cada intervalo de temperatura mientras se aumentaba la temperatura de las muestras. La función y el funcionamiento del CFC se describieron detalladamente en Macromol. Symp. 2007, 207, 13-28.

20

- (1) Al menos dos picos aparecen en la prueba de elución TREF (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura).
 (2) La cantidad de componente eluido a 80 °C o menos es 8 % en peso o más, preferiblemente 10 % en peso o más, en ensayo de elución TREF (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura).

25

La resina de polietileno de acuerdo con la presente invención satisface los siguientes requisitos:

30

- (1) donde al menos dos picos aparecen en la prueba de elución de TREF (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura) cuando la resina de polietileno se analiza mediante CFC (cromatografía de fraccionamiento cruzado) y
 (2) se midió una cantidad, un M_w y una distribución del peso molecular del polietileno eluido en cada intervalo de temperatura mientras se aumentaba la temperatura del polietileno.

35

La resina de polietileno de acuerdo con la presente invención satisface los siguientes requisitos:

- (1) en la que la cantidad de polietileno eluido a 80 °C o menos es 10 % en peso o más en ensayo de elución de TREF (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura) cuando la resina de polietileno se analiza por CFC (cromatografía de fraccionamiento cruzado), y
 (2) se midió una cantidad, un P_w y una distribución del peso molecular del polietileno eluido en cada intervalo de temperatura mientras se aumentaba la temperatura del polietileno.

40

También, preferiblemente, la resina de polietileno de la presente invención tiene una respuesta de cizalladura (SR) de 50 a 300, energía de activación de flujo (E_a) de 25 a 30 kJ/mol y tensión de fusión de 3,0 a 10 gf medida a 230 °C.

45

Según la presente invención, la respuesta de cizalladura (SR) de la resina de polietileno es de 50 a 300, en la que la respuesta de cizalladura (SR) representa un índice de flujo de fundido de alta carga (MIF, 21,6 kg/10 minutos) / índice de flujo de fusión (MIE, 2,16 kg/10 minutos).

50

Como monómero de olefina que constituye la poliolefina, pueden usarse olefina alifática lineal de 2 a 12, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, olefinas cíclicas de 3 a 24, preferiblemente de 3 a 18 átomos de carbono, dienos, trienos, estirenos, y demás. Ejemplos de la olefina alifática lineal incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, 4,4-dimetil-1-penteno, 4,4-dietil-1-hexeno, 3,4-dimetil-1-hexeno, y demás. Ejemplos de olefinas cíclicas incluyen ciclopenteno, ciclobuteno, ciclohexeno, 3-metilciclohexeno, cicloocteno, tetraciclodeceno, octaciclodeceno, diciticlopentadieno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, 5-etil-2-norboneno, 5-isobutil-2-norborneno, 5,6-dimetil-2-norboneno, 5,5,6-trimetil-2-norborneno, etilen norborneno, y demás. Los dienos y trienos preferibles incluyen un polieno de 4 a 26 átomos de carbono que tiene dos o tres dobles enlaces. Ejemplos específicos de los dienos y los trienos incluyen 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,9-decadieno, 2-metil-1,3-butadieno, y demás. Los ejemplos preferidos de los estirenos incluyen estireno o estireno sustituido con un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo halógeno, un grupo amina, un grupo sililo, un grupo alquilo halogenado y demás. Los monómeros de olefina se

60

pueden polimerizar para formar un homopolímero, un copolímero alternante, un copolímero aleatorio o un copolímero de bloques.

5 La resina de poliolefina puede ser un homopolímero o copolímero seleccionado de un grupo de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-eitoceno, norborneno, norbonadieno, etiliden norborneno, norbonadieno, norborneno de etilideno, fenil norborneno, vinil norborneno, dicitlopentadieno, 1,4-butadieno, 1,5-butadieno, 1,5-pentadieno, 1,6-hexadieno, estireno, alfa-metilestireno, divinilbenceno y 3-clorometilestireno. Además, la resina de poliolefina de la presente invención incluye un componente principal que es propileno y una mezcla de los mismos y un componente auxiliar. Es preferible que contenga de 0,01 a 3,0 % en peso de la unidad estructural derivada de α -olefina de 4 a 10, por ejemplo, de 6 a 8 átomos de carbono, como componente auxiliar. Aquí, la cantidad de comonomero (α -olefina) se puede medir con ^{13}C -RMN.

15 La resina de polietileno según la presente invención puede usarse no solo para fabricar diversos productos moldeados tales como un producto moldeado por soplado, un producto moldeado por inflación, un producto moldeado por fundición, un producto moldeado por laminación por extrusión, un producto moldeado por extrusión de tubos o liberación de molde, un producto moldeado de espuma, un producto moldeado por inyección, láminas, películas, etc., sino también para la fabricación de fibras, monofilamentos, tela no tejida, etc. Específicamente, la presente resina de polietileno es útil para producir el producto moldeado por soplado, producto moldeado por extrusión de liberación de molde o película y es adecuado para la fabricación de tuberías, como una tubería de calefacción (una tubería por la que circula el agua de calefacción). El presente polietileno puede reticularse durante el proceso de moldeo, y el producto moldeado contiene un material compuesto moldeado (laminado) cuya una parte está hecha de polietileno de acuerdo con la presente invención y cuya otra parte está hecha de resina diferente. Para mejorar las propiedades físicas del producto moldeado, se pueden agregar aditivos convencionales, modificadores y demás.

25 Cuando se fabrica una tubería con el presente polietileno, es preferible que la tubería moldeada satisfaga los siguientes requisitos (1) y (2).

30 (1) el tiempo de falla del tubo debe ser superior a 200 horas en una prueba de resistencia a la presión hidráulica en la que se aplica un esfuerzo correspondiente a la presión de 3,7 Mpa en el tubo utilizando agua a 95 °C según KS M ISO 1167 y se mide el tiempo de falla del tubo.

(2) el tiempo de falla del tubo debe ser de más de 50 horas en una prueba de resistencia a la presión hidráulica en el que se aplica un esfuerzo correspondiente a la presión de 3,9 Mpa en el tubo utilizando aguas a 95 °C según KS M ISO 1167 y se mide el tiempo de falla del tubo.

35 La presente resina de polietileno se puede preparar mediante una combinación adecuada de componentes respectivos en una composición de catalizador. La composición de catalizador comprende al menos un compuesto organometálico y al menos un primer compuesto de metal de transición orgánico que son los catalizadores para expresar el polímero que tiene un peso molecular relativamente bajo, un segundo compuesto de metal de transición orgánico que es el catalizador para expresar el polímero que tiene un peso molecular relativamente medio y alto, y aluminoxano. El al menos un compuesto organometálico se representa por medio de la siguiente Fórmula 1, el primer al menos un compuesto orgánico de metal de transición se representa por medio de la siguiente Fórmula 2, y el segundo al menos un compuesto de metal de transición orgánico se representa por medio de la siguiente Fórmula 3

45 [Formula 1] $M^1R^1R^2_mR^3_n$

[Formula 2] $M^2R^4_pX_q$

[Formula 3] $[R^5-Q-R^6]M^2X_2$

50 En las Fórmulas 1, 2 y 3, M^1 es un elemento del Grupo 1, 2, 12, 13 o 14 en la Tabla Periódica, M^2 es titanio (Ti), zirconio (Zr) o hafnio. (Hf), R^1 , R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados, R^2 y R^3 son independientemente un grupo hidrocarbilo de 1 a 24 átomos de carbono, X es un átomo de halógeno, l es un número entero de 1 a la valencia de M^1 , m y n son independientemente un número entero de 0 a 2, y l + m + n es igual a la valencia de M^1 ; p es un número entero de 0 a 2, q es un número entero de 2 a 4, p + q es igual a la valencia de M^2 , Q es un grupo divalente seleccionado de $(CR^7_2)_b$, $(SiR^7_2)_b$, $(GeR^7_2)_b$, NR^7 o PR^7 que conecta R^5 y R^6 , donde los sustituyentes R^7 son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, b es un número entero de 1 a 4, cuando Q es $(CR^7_2)_b$, $(SiR^7_2)_b$, $(GeR^7_2)_b$, dos sustituyentes R^7 conectados a carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) se pueden conectar entre sí para formar un anillo de 2 a 7 átomos de carbono.

60 En primer lugar, se explicará el compuesto organometálico de Fórmula 1. M^1 en la Fórmula 1 es un elemento del Grupo 1, 2, 12, 13 o 14 en la Tabla Periódica, y sus ejemplos incluyen litio (Li), sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg), zinc

(Zn), boro (B), aluminio (Al), galio (Ga), indio (In) o talio (Tl). Es preferible usar litio (Li), sodio (Na), magnesio (Mg) o aluminio (Al) como compuesto organometálico. R¹ es un grupo hidrocarbilo cíclico de 5 a 30 átomos de carbono que tiene al menos 2 dobles enlaces conjugados, los dobles enlaces conjugados son preferiblemente de 2 a 4, más preferiblemente de 2 a 3, los átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo cíclico son preferiblemente de 5 a 13. En detalle, los ejemplos de R¹ incluyen grupo ciclopentadienilo, grupo ciclopentadienilo sustituido, grupo indenilo, grupo indenilo sustituido, grupo azuleno, grupo azuleno sustituido, grupo fluorenilo, grupo fluorenilo sustituido y demás. Además, R¹ puede estar parcialmente sustituido con 1 a 6 sustituyentes, y el sustituyente puede seleccionarse de un grupo que consiste en un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo haloalquilo de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalquilo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilsililo de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilario de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilsiloxi de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxi de 6 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, un grupo amino y mezcla de los mismos. R² y R³ son cada uno independientemente un grupo hidrocarbonilo de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, en detalle, un grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, t-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, octilo y demás, un grupo cicloalquilo tal como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y demás, un grupo arilo tal como fenilo y demás, y un grupo arilalquilo tal como bencilo y demás. Además, l es un número entero de 1 o más y es la valencia de M¹ o menos, m y n cada uno es independientemente un número entero de 0 a 2, l + m + n es igual a la valencia de M¹.

Ejemplos no limitantes del compuesto organometálico representado por la Fórmula 1 incluyen ciclopentadienil litio, metilciclopentadienil litio, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil litio, etilciclopentadienil litio, propilciclopentadienil litio, butilciclopentadienil litio, isobutilciclopentadienil litio, octadecilciclopentadienil litio, ciclopentilciclopentadienil litio, ciclohexilciclopentadienil litio, 1,3-butilmetilciclopentadienil litio, indenil litio, 1-metilindenil litio, 2-metilindenil litio, 1-etildindenil litio, 2-etilindenil litio, 1-propilindenil litio, 2-propilindenil litio, 2-fenilindenil litio, 3-fenilindenil litio, fluorenil litio, ciclopentadienil sódico, metilciclopentadienil sódico, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil sódico, etilciclopentadienil sódico, propilciclopentadienil sódico, butilciclopentadienil sódico, isobutilciclopentadienil sódico, octadecilciclopentadienil sódico, ciclopentilciclopentadienil sódico, ciclohexilciclopentadienil sódico, 1,3-butilmetilciclopentadienil sódico, indenil sódico, 1-metilindenil sódico, 2-metilindenil sódico, 1-etildindenil sódico, 2-etilindenil sódico, 1-propilindenil sódico, 2-propilindenil sódico, 2-fenilindenil sódico, 3-fenilindenil sódico, fluorenil sódico, ciclopentadienil magnesio metilo, ciclopentadienil magnesio etilo, ciclopentadienil magnesio isobutilo, ciclopentadienil magnesio propilo, ciclopentadienil magnesio heptilo, ciclopentadienil magnesio octilo, metilciclopentadienil magnesio metilo, metilciclopentadienil magnesio etilo, metilciclopentadienil magnesio isobutilo, metilciclopentadienil magnesio propilo, metilciclopentadienil magnesio heptilo, metilciclopentadienil magnesio octilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil magnesio metilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil magnesio etilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil magnesio isobutilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil magnesio propilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil magnesio heptilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil magnesio octilo, etilciclopentadienil magnesio metilo, etilciclopentadienil magnesio etilo, etilciclopentadienil magnesio propilo, etilciclopentadienil magnesio heptilo, etilciclopentadienil magnesio octilo, propilciclopentadienil magnesio metilo, propilciclopentadienil magnesio etilo, propilciclopentadienil magnesio isobutilo, propilciclopentadienil magnesio propilo, propilciclopentadienil magnesio heptilo, propilciclopentadienil magnesio octilo, butilciclopentadienil magnesio metilo, butilciclopentadienil magnesio etilo, butilciclopentadienil magnesio isobutilo, butilciclopentadienil magnesio propilo, butilciclopentadienil magnesio heptilo, butilciclopentadienil magnesio octilo, isobutilciclopentadienil magnesio metilo, isobutilciclopentadienil magnesio etilo, isobutilciclopentadienil magnesio propilo, isobutilciclopentadienil magnesio heptilo, isobutilciclopentadienil magnesio octilo, octadecilciclopentadienil magnesio metilo, octadecilciclopentadienil magnesio etilo, octadecilciclopentadienil magnesio isobutilo, octadecilciclopentadienil magnesio propilo, octadecilciclopentadienil magnesio heptilo, octadecilciclopentadienil magnesio octilo, ciclopentilciclopentadienil magnesio metilo, ciclopentilciclopentadienil magnesio etilo, ciclopentilciclopentadienil magnesio isobutilo, ciclopentilciclopentadienil magnesio propilo, ciclopentilciclopentadienil magnesio heptilo, ciclopentilciclopentadienil magnesio octilo, ciclohexilciclopentadienil magnesio metilo, ciclohexilciclopentadienil magnesio etilo, ciclohexilciclopentadienil magnesio isobutilo, ciclohexilciclopentadienil magnesio propilo, ciclohexilciclopentadienil magnesio heptilo, ciclohexilciclopentadienil magnesio octilo, 1,3-butilmetilciclopentadienil magnesio metilo, 1,3-butilmetilciclopentadienil magnesio etilo, 1,3-butilmetilciclopentadienil magnesio isobutilo, 1,3-butilmetilciclopentadienil magnesio propilo, 1,3-butilmetilciclopentadienil magnesio heptilo, 1,3-butilmetilciclopentadienil magnesio octilo, bis (ciclopentadienil) magnesio, bis (alquil-ciclopentadienil) magnesio, bis (indenil) magnesio, bis (alquilindenil) magnesio, indenil magnesio metilo, indenil magnesio etilo, indenil magnesio isobutilo, indenil magnesio propilo, indenil magnesio heptilo, indenil magnesio octilo, 2-metilindenil magnesio metilo, 2-metilindenil magnesio etilo, 2-metilindenil magnesio isobutilo, 2-metilindenil magnesio propilo, 2-metilindenil magnesio heptilo, 2-metilindenil magnesio octilo, 2-metilindenil magnesio metilo, 3-metilindenil magnesio etilo, 3-metilindenil magnesio isobutilo, 3-metilindenil magnesio propilo, 3-metilindenil magnesio heptilo, 3-metilindenil magnesio octilo, 2-fenilindenil magnesio metilo, 2-fenilindenil magnesio etilo, 2-fenilindenil magnesio isobutilo, 2-fenilindenil magnesio propilo, 2-fenilindenil magnesio heptilo, 2-fenilindenil magnesio octilo, 3-fenilindenil magnesio metilo, 3-fenilindenil magnesio etilo, 3-fenilindenil magnesio isobutilo, 3-fenilindenil magnesio propilo, 3-fenilindenil magnesio heptilo, 3-fenilindenil magnesio octilo, fluorenil magnesio metilo, fluorenil magnesio etilo, fluorenil magnesio isobutilo, fluorenil magnesio propilo, fluorenil magnesio heptilo, fluorenil magnesio octilo,

5 ciclopentadienil aluminio dimetilo, ciclopentadienil aluminio dietilo, ciclopentadienil aluminio diisobutilo, ciclopentadienil aluminio dipropilo, ciclopentadienil aluminio diheptilo, ciclopentadienil aluminio dioctilo, metilciclopentadienil aluminio dimetilo, metilciclopentadienil aluminio dietilo, metilciclopentadienil aluminio diisobutilo, metilciclopentadienil aluminio dipropilo, metilciclopentadienil aluminio diheptilo, metilciclopentadienil aluminio dioctilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil aluminio dimetilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil aluminio dietilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil aluminio diisobutilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil aluminio dipropilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil aluminio diheptilo, 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienil aluminio dioctilo, etilciclopentadienil aluminio dimetilo, etilciclopentadienil aluminio dietilo, etilciclopentadienil aluminio diisobutilo, etilciclopentadienil aluminio dipropilo, etilciclopentadienil aluminio diheptilo, etilciclopentadienil aluminio dioctilo, propilciclopentadienil aluminio dimetilo, propilciclopentadienil aluminio dietilo, propilciclopentadienil aluminio diisobutilo, propilciclopentadienil aluminio dipropilo, propilciclopentadienil aluminio diheptilo, propilciclopentadienil aluminio dioctilo, butilciclopentadienil aluminio dimetilo, butilciclopentadienil aluminio dietilo, butilciclopentadienil aluminio diisobutilo, butilciclopentadienil aluminio diheptilo, butilciclopentadienil aluminio dioctilo, isobutilciclopentadienil aluminio dimetilo, isobutilciclopentadienil aluminio dietilo, isobutilciclopentadienil aluminio diisobutilo, isobutilciclopentadienil aluminio dipropilo, isobutilciclopentadienil aluminio diheptilo, isobutilciclopentadienil aluminio dioctilo, octadecilciclopentadienil aluminio dimetilo, octadecilciclopentadienil aluminio dietilo, octadecilciclopentadienil aluminio diisobutilo, octadecilciclopentadienil aluminio dipropilo, octadecilciclopentadienil aluminio diheptilo, octadecilciclopentadienil aluminio dioctilo, ciclopentilciclopentadienil aluminio dimetilo, ciclopentilciclopentadienil aluminio dietilo, ciclopentilciclopentadienil aluminio diisobutilo, ciclopentilciclopentadienil aluminio dipropilo, ciclopentilciclopentadienil aluminio diheptilo, ciclopentilciclopentadienil aluminio dioctilo, ciclohexilciclopentadienil aluminio dimetilo, ciclohexilciclopentadienil aluminio dietilo, ciclohexilciclopentadienil aluminio diisobutilo, ciclohexilciclopentadienil aluminio dipropilo, ciclohexilciclopentadienil aluminio diheptilo, ciclohexilciclopentadienil aluminio dioctilo, 1,3-butilmetil ciclopentadienil aluminio dimetilo, 1,3-butilmetil ciclopentadienil aluminio dietilo, 1,3-butilmetil ciclopentadienil aluminio diisobutilo, 1,3-butilmetil ciclopentadienil aluminio dipropilo, 1,3-butilmetil ciclopentadienil aluminio diheptilo, 1,3-butilmetil ciclopentadienil aluminio dioctilo, indenil aluminio dimetilo, indenil aluminio dietilo, indenil aluminio diisobutilo, indenil aluminio dipropilo, indenil aluminio diheptilo, indenil aluminio dioctilo, 2-metilindenil aluminio dimetilo, 2-metilindenil aluminio dietilo, 2-metilindenil aluminio diisobutilo, 2-metilindenil aluminio dipropilo, 2-metilindenil aluminio diheptilo, 2-metilindenil aluminio dioctilo, 3-metilindenil aluminio dimetilo, 3-metilindenil aluminio dietilo, 3-metilindenil aluminio diisobutilo, 3-metilindenil aluminio dipropilo, 3-metilindenil aluminio diheptilo, 3-metilindenil aluminio dioctilo, 2-fenilindenil aluminio dimetilo, 2-fenilindenil aluminio dietilo, 2-fenilindenil aluminio diisobutilo, 2-fenilindenil aluminio dipropilo, 2-fenilindenil aluminio diheptilo, 2-fenilindenil aluminio dioctilo, 3-fenilindenil aluminio dimetilo, 3-fenilindenil aluminio dietilo, 3-fenilindenil aluminio diisobutilo, 3-fenilindenil aluminio dipropilo, 3-fenilindenil aluminio diheptilo, 3-fenilindenil aluminio dioctilo, fluorenil aluminio dimetilo, fluorenil aluminio dietilo, fluorenil aluminio diisobutilo, fluorenil aluminio dipropilo, fluorenil aluminio diheptilo, fluorenil aluminio dioctilo, bis (ciclopentadienil) aluminio etilo, bis (ciclopentadienil) aluminio metilo, bis (metil-ciclopentadienil) aluminio etilo, tris (ciclopentadienil) aluminio etilo, tris (metilciclopentadienil) aluminio, bis (indenil) aluminio etilo, bis (metil-indenil) aluminio etilo, tris (indenil) aluminio, tris (metil-indenil) aluminio, y demás, que pueden usarse solos o como mezclas de dos o más de los mismos.

40 A continuación, se explicará en detalle el primer compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 2. M^2 en la Fórmula 2 es titanio (Ti), zirconio (Zr) o hafnio (Hf), R^4 se define igual que R^1 de Fórmula 1 y X es un átomo de halógeno. p es un número entero de 0, 1 o 2, q es un número entero de 2, 3 o 4, $p + q$ es igual a la valencia de M^2 . Cuando el compuesto de Fórmula 2 en el que $p = 2$ y $q = 2$ se usa como el primer compuesto de metal de transición orgánico, es preferible usar el compuesto de Fórmula 2 en el que $p = 0$ y $q = 4$, juntos.

45 Los ejemplos no limitantes del primer compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 2 incluyen difluoruro de bis (ciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (metilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (n-propilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (n-butilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (ciclopentilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (ciclohexilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (1,3-dimetilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (isobutilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (indenil) zirconio, difluoruro de bis (fluorenil) zirconio, difluoruro de bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, difluoruro de bis (ciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (metilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (n-propilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (n-butilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (ciclopentilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (ciclohexilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (1,3-dimetilciclopentadienil) zirconio, difluoruro de bis (isobutilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis (indenil) zirconio, dicloruro de bis (fluorenil) zirconio, dicloruro de bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, dicloruro de bis (ciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis (metilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis (n-propilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis (n-butilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis (ciclopentilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis (ciclohexilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis (1,3-dimetilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis (isobutilciclopentadienil) zirconio, dibromuro de bis (indenil) zirconio, dibromuro de bis (fluorenil) zirconio, dibromuro de bis (4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, dibromuro de bis (ciclopentadienil) zirconio, dibromuro de bis (metilciclopentadienil) zirconio, dibromuro de bis (n-propilciclopentadienil) zirconio, dibromuro de bis (n-butilciclopentadienil) zirconio, dibromuro de bis (ciclopentilciclopentadienil) zirconio, dibromuro de bis (ciclohexilciclopentadienil) zirconio, dibromuro de bis (1,3-dimetilciclopentadienil) zirconio, dibromuro de bis (isobutilciclopentadienil) zirconio, trifluoruro de ciclopentadienilo de titanio, tricloruro de ciclopentadienilo de titanio,

tribromuro de ciclopentadienilo de titanio, triyoduro de ciclopentadienilo de titanio, trifluoruro de ciclopentadienilo de zirconio, tricloruro de ciclopentadienilo de zirconio, tribromuro de ciclopentadienilo de zirconio, triyoduro de ciclopentadienilo de zirconio, trifluoruro de ciclopentadienilo de hafnio, tricloruro de ciclopentadienilo de hafnio, tribromuro de ciclopentadienilo de hafnio, triyoduro de ciclopentadienilo de hafnio, trifluoruro de metilciclopentadienilo de titanio, tricloruro de metilciclopentadienilo de titanio, tribromuro de metilciclopentadienilo de titanio, triyoduro de metilciclopentadienilo de titanio, trifluoruro de metilciclopentadienilo de zirconio, tricloruro de metilciclopentadienilo de zirconio, tribromuro de metilciclopentadienilo de zirconio, triyoduro de metilciclopentadienilo de zirconio, trifluoruro de metilciclopentadienilo de hafnio, tricloruro de metilciclopentadienilo de hafnio, tribromuro de metilciclopentadienilo de hafnio, triyoduro de metilciclopentadienilo de hafnio, trifluoruro de butilciclopentadienilo de titanio, tricloruro de butilciclopentadienilo de titanio, tribromuro de butilciclopentadienilo de titanio, triyoduro de butilciclopentadienilo de titanio, trifluoruro de butilciclopentadienilo de zirconio, tricloruro de butilciclopentadienilo de zirconio, tribromuro de butilciclopentadienilo de zirconio, triyoduro de butilciclopentadienilo de zirconio, trifluoruro de butilciclopentadienilo de hafnio, tricloruro de butilciclopentadienilo de hafnio, tribromuro de butilciclopentadienilo de hafnio, triyoduro de butilciclopentadienilo de hafnio, trifluoruro de pentametilciclopentadienilo de titanio, tricloruro de pentametilciclopentadienilo de titanio, tribromuro de pentametilciclopentadienilo de titanio, triyoduro de pentametilciclopentadienilo de titanio, trifluoruro de pentametilciclopentadienilo de zirconio, tricloruro de pentametilciclopentadienilo de zirconio, tribromuro de pentametilciclopentadienilo de zirconio, triyoduro de pentametilciclopentadienilo de zirconio, trifluoruro de pentametilciclopentadienilo de hafnio, tricloruro de pentametilciclopentadienilo de hafnio, tribromuro de pentametilciclopentadienilo de hafnio, triyoduro de pentametilciclopentadienilo de hafnio, trifluoruro de indenilo de titanio, tricloruro de indenilo de titanio, tribromuro de indenilo de titanio, triyoduro de indenilo de titanio, trifluoruro de indenilo de zirconio, tricloruro de indenilo de zirconio, tribromuro de indenilo de zirconio, triyoduro de indenilo de zirconio, trifluoruro de indenilo de hafnio, tricloruro de indenilo de hafnio, tribromuro de indenilo de hafnio, triyoduro de indenilo de hafnio, trifluoruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de titanio, tricloruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de titanio, tribromuro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de titanio, triyoduro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de titanio, trifluoruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de zirconio, tricloruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de zirconio, tribromuro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de zirconio, triyoduro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de zirconio, trifluoruro de 4,5, 6,7-tetrahidroindenilo de hafnio, tricloruro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de hafnio, tribromuro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de hafnio, triyoduro de 4,5,6,7-tetrahidroindenilo de hafnio, trifluoruro de metilindenilo de titanio, tricloruro de metilindenilo de titanio, tribromuro de metilindenilo de titanio, triyoduro de metilindenilo de titanio, trifluoruro de metilindenilo de zirconio, tricloruro de metilindenilo de zirconio, tribromuro de metilindenilo de zirconio, triyoduro de metilindenilo de zirconio, trifluoruro de metilindenilo de hafnio, tricloruro de metilindenilo de hafnio, tribromuro de metilindenilo de hafnio, triyoduro de metilindenilo de hafnio, trifluoruro de penilindenilo de titanio, tricloruro de penilindenilo de titanio, tribromuro de penilindenilo de titanio, triyoduro de penilindenilo de titanio, trifluoruro de penilindenilo de zirconio, tricloruro de penilindenilo de zirconio, tribromuro de penilindenilo de zirconio, triyoduro de penilindenilo de zirconio, trifluoruro de penilindenilo de hafnio, tricloruro de penilindenilo de hafnio, tribromuro de penilindenilo de hafnio, triyoduro de penilindenilo de hafnio, trifluoruro de fluorenilindenilo de titanio, tricloruro de fluorenilindenilo de titanio, tribromuro de fluorenilindenilo de titanio, triyoduro de fluorenilindenilo de titanio, trifluoruro de fluorenilindenilo de zirconio, tricloruro de fluorenilindenilo de zirconio, tribromuro de fluorenilindenilo de zirconio, triyoduro de fluorenilindenilo de zirconio, trifluoruro de fluorenilindenilo de hafnio, tricloruro de fluorenilindenilo de hafnio, tribromuro de fluorenilindenilo de hafnio, triyoduro de fluorenilindenilo de hafnio, y demás. Específicamente, ejemplos del primer compuesto de metal de transición orgánico representado por la Fórmula 2 en la que $p = 1$ y $q = 4$ incluyen fluoruro de titanio, cloruro de titanio, bromuro de titanio, yoduro de titanio, fluoruro de zirconio, cloruro de zirconio, bromuro de zirconio, yoduro de zirconio, fluoruro de hafnio, cloruro de hafnio, bromuro de hafnio, yoduro de hafnio, y demás, que pueden usarse solos o como mezclas de dos o más de los mismos

A continuación, se explicará en detalle el segundo compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3. M^2 en la Fórmula 3 se define igual que M^2 en la Fórmula 2, R^5 y R^6 se definen igual que R^1 en la Fórmula 1 y X es un átomo de halógeno. Q es un grupo divalente seleccionado entre $(CR^7_2)_b$, $(SiR^7_2)_b$, $(GeR^7_2)_b$, NR^7 o PR^7 que conecta R^5 y R^6 , en donde los sustituyentes R^7 son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonilo de 1 a 20 átomos de carbono, b es un número entero de 1 a 4, cuando Q es $(CR^7_2)_b$, $(SiR^7_2)_b$, $(GeR^7_2)_b$, dos sustituyentes R^7 conectados al carbono (C), silicio (Si), germanio (Ge) se pueden conectar entre sí para formar un anillo de 2 a 7 átomos de carbono.

El segundo compuesto de metal de transición orgánico es un componente catalizador que puede producir un peso molecular relativamente medio (por ejemplo, peso molecular promedio en peso de 50.000 a 200.000) de polímero y alto peso molecular (por ejemplo, peso molecular promedio en peso de 300.000 a 650.000) de polímero. El segundo compuesto de metal de transición orgánico puede producir establemente polímero de relativo alto peso molecular a alta temperatura (aproximadamente 80 °C o más) y puede aumentar la cantidad de comonomero en polímero en comparación con los componentes del catalizador (el compuesto organometálico y el primer compuesto de metal de transición orgánico) que producen el polímero de bajo peso molecular. Los segundos compuestos orgánicos de metales de transición (metaloceno) pueden incluir ansa-metalocenos puenteados rígidamente en los que uno o dos grupos arilo, específicamente uno o dos grupos fenilo, están unidos a un átomo puente que une ligandos, pero no están limitados por los anteriores.

Ejemplos no limitativos del segundo compuesto de metal de transición orgánico de Fórmula 3 incluyen dicloruro de rac-etilenbis (1-indenil) zirconio, dicloruro de rac-etilenbis (1-indenil) hafnio, dicloruro de rac-etilenbis (1-tetrahidro-indenil) zirconio, dicloruro de rac-etilenbis (1-tetrahidro-indenil) hafnio, dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis (2-metil-tetrahidrobenzoindenil) zirconio, dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis (2-metil-tetrahidrobenzoindenil) hafnio, dicloruro de rac-difenilsilanodiilbis (2-metil-tetrahidrobenzoindenil) zirconio, dicloruro de rac-difenilsilanodiilbis (2-metil-tetrahidrobenzoindenil) hafnio, dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis (2-metil-4,5-benzoindenil) zirconio, dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis (2-metil-4,5-benzoindenil) hafnio, dicloruro de rac-difenilsilanodiilbis (2-metil-4,5-benzoindenil) zirconio, dicloruro de rac-difenilsilanodiilbis (2-metil-5,6-ciclopentadienil indenil) zirconio, dicloruro de rac-dimetilsilanodiilbis (2-metil-5,6-ciclopentadienil indenil) hafnio, dicloruro de rac-difenilsilanodiilbis (2-metil-5,6-ciclopentadienil indenil) zirconio, dicloruro de rac-difenilsilanodiilbis (2-metil-5,6-ciclopentadienil indenil) hafnio, dicloruro de rac-dimetilsililbis (2-metil-4-fenilindenil) zirconio, dicloruro de rac-dimetilsililbis (2-metil-4-fenilindenil) hafnio, dicloruro de rac-difenilsililbis (2-metil-4-fenilindenil) zirconio, dicloruro de rac-difenilsililbis (2-metil-4-fenilindenil) hafnio, dicloruro de iso-propilideno (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio, dicloruro de iso-propilideno (ciclopentadienil) (9-fluorenil) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio, dicloruro de difenilmetilideno (ciclopentadienil) (9-fluorenil) hafnio, dicloruro de iso-propilideno (3-metilciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio, dicloruro de iso-propilideno (3-metilciclopentadienil) (9-fluorenil) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno de (3-metilciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio, dicloruro de difenilmetilideno (3-metilciclopentadienil) (9-fluorenil) hafnio, dicloruro de difenilsilil (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio, dicloruro de difenilsilil (ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio, dicloruro de difenilmetilideno (ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) zirconio, dicloruro de difenilmetilideno (ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (3-terc-butilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) zirconio, dicloruro de difenilmetilideno (3-terc-butilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) zirconio, dicloruro de difenilmetilideno (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) hafnio, dicloruro de 1,2-etilenbis (9-fluorenil) zirconio, dicloruro de 1,2-etilenbis (9-fluorenil) hafnio, dicloruro de rac-[1,2-bis (9-fluorenil)-1-fenil-etano] zirconio, dicloruro de rac-[1,2-bis (9-fluorenil)-1-fenil-etano] hafnio, dicloruro de [1-(9-fluorenil)-2-(5,6-ciclopenta-2-metil-1-indenil)-etano] zirconio, dicloruro de [1-(9-fluorenil)-2-(5,6-ciclopenta-2-metil-1-indenil)-etano] hafnio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-tremetil-2-fenil-tetrahidropenterin] zirconio, dicloruro [4-(fluorenil)-4,6,6-tremetil-2-fenil-tetrahidropenterina] hafnio, dicloruro de iso-propilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio, dicloruro de iso-propilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) zirconio, dicloruro de difenilmetilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) hafnio, dicloruro de isopropilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) zirconio, dicloruro de isopropilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) zirconio, dicloruro de difenilmetilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) hafnio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(p-tolil) -tetrahidropentaleno] zirconio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(p-tolil)-tetrahidropentaleno] hafnio, dicloruro de [isopropilideno-(2-(p-tolil)-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)] zirconio, dicloruro de [isopropilideno-(2-(p-tolil)-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)] hafnio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(m-tolil)-tetrahidropentaleno] zirconio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(m-tolil)-tetrahidropentaleno] hafnio, dicloruro de [isopropilideno (2-(m-tolil)-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)] zirconio, dicloruro de [isopropilideno (2-(m-tolil)-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)] hafnio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(m-molil)-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)] zirconio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(m-molil)-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)] hafnio, dicloruro de [isopropilideno (2-(m-molil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] zirconio, dicloruro de [isopropilideno (2-(m-molil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] hafnio, dicloruro de [difenilideno (2-(m-tolil) -ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] zirconio, dicloruro de [difenilideno (2-(m-tolil) -ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] hafnio, dicloruro de [4-(fluorenil) -4,6,6-trimetil-2-(o-tolil) -tetrahidropentareno] zirconio, dicloruro de [4-(fluorenil) -4,6,6-trimetil-2-(o-tolil) -tetrahidropentareno] hafnio, dicloruro de [isopropilideno (2-(o-tolil) -ciclopentadienil) (9-fluorenil)] zirconio, dicloruro de [isopropilideno (2-(o-tolil) -ciclopentadienil) (9-fluorenil)] hafnio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(2,3-dimetil) -tetrahidropentareno] zirconio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(2,3-dimetil)-tetrahidropentareno] hafnio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(2,4-difenil)-tetrahidropentareno] zirconio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] zirconio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] hafnio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] zirconio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] hafnio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] zirconio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] hafnio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] zirconio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] hafnio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] zirconio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] hafnio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] zirconio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] hafnio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] zirconio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] hafnio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] zirconio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il)] hafnio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(2,6-dimetilfenil)-tetrahidropentareno] zirconio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(2,6-dimetilfenil)-tetrahidropentareno] hafnio, dicloruro de [4-(fluorenil) -4,6,6-trimetil-2-(3,5-dipmetil) -tetrahidropentareno],

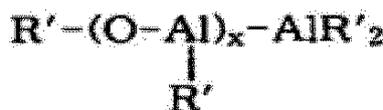
naftil-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-tetrametilfenil-ciclopentadienil (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(2,6-dimetilfenil) -ciclopentadienil (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(3,5-dimetilfenil)- ciclopentadienil (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(2,4-dimetoxifenil)-ciclopentadienil (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(3,5-dimetoxifenil)-ciclopentadienil (2,7-di-terc-butillfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(2,3-dimetoxifenil) -ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(2,6-dimetoxifenil) -ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (clorofenil) - ciclopentadienil (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (diclorofenil) - ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (triclorofenil) -ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (fluorofenil) -ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (difluorofenil) -ciclopentadienilo (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (pentafluorofenil) -ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (3,5-trifluorometilfenil)-ciclopentadienilo) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(terc-butilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(3,5-di-terc-butilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(bifenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(3,5-difenil-fenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio, dicloruro de difenilmetilideno (2-naftil-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoren-9-il) hafnio y demás, que pueden usarse solo o como mezclas de dos o más de los mismos.

El aluminoxano es para activar el componente del catalizador y las impurezas eliminadas, y, por ejemplo, se puede usar un aluminoxano representado por la siguiente Fórmula 4. El aluminoxano puede tener una estructura lineal, cíclica o de red, y, por ejemplo, un aluminoxano lineal puede representarse mediante la siguiente fórmula 5, y un aluminoxano cíclico puede representarse mediante la siguiente fórmula 6.

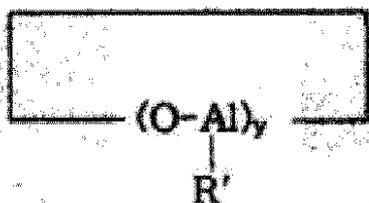
[Fórmula 4]



[Fórmula 5]



[Fórmula 6]



En las Fórmulas 4, 5 y 6, R' es un radical hidrocarbilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de carbono. Más preferiblemente, la mayoría de R' son grupos metilo, x es un número entero de 1 a 70, preferiblemente 1 a 50, más preferiblemente 10 a 40. y es un número entero de 3 a 50, preferiblemente de 10 a 40.

En la presente invención, como aluminoxano, puede usarse un alquil aluminoxano que esté disponible comercialmente. Los ejemplos no limitativos del alquil aluminoxano incluyen metilaluminoxano, etilaluminoxano, butilaluminoxano, isobutilaluminoxano, hexilaluminoxano, octilaluminoxano, decilaluminoxano, y demás. El aluminoxano está disponible

5 comercialmente en diversas formas de soluciones de hidrocarburos. El aluminóxano preferido es una solución de hidrocarburo aromático de aluminóxano, y el aluminóxano más preferible es un aluminóxano disuelto en tolueno. En la presente invención, se puede usar un solo aluminóxano o mezclas de más de un aluminóxano. El alquil aluminóxano se puede preparar mediante diversos métodos convencionales tales como la adición de una cantidad apropiada de agua a trialquilaluminio, o la reacción de un compuesto hidrocarbilo que tiene agua o una sal hidratada inorgánica con trialquilaluminio. Convencionalmente, se obtiene una mezcla de aluminóxano lineal y aluminóxano cíclico.

10 En la composición de catalizador de polimerización de olefina según la presente invención, con respecto a 1 mol de los primeros compuestos orgánicos de metal de transición de Fórmula 2, la cantidad del compuesto organometálico representado por la Fórmula 1 es de 0,2 a 20 moles, preferiblemente de 0,5 a 10 moles, más preferiblemente 1 a 7 moles. Con respecto a 1 mol de los primeros compuestos de metal de transición orgánico de Fórmula 2, la cantidad de los segundos compuestos orgánicos de metal de transición de Fórmula 3 es de 0,01 a 100 moles, preferiblemente de 0,1 a 21 moles, más preferiblemente de 1 a 10 moles. Cuando la cantidad del compuesto organometálico representado por la Fórmula 1 es demasiado pequeña, la poliolefina producida puede estar compuesta principalmente por componentes de polímero (poliolefina) que tienen alto peso molecular, y cuando es demasiado grande, la poliolefina producida puede estar compuesta principalmente por componentes de polímero (poliolefina) que tienen bajo peso molecular. Además, en los primeros compuestos de metales de transición orgánicos representados por la Fórmula 2, cuando se usan tanto el compuesto de Fórmula 2 en el que $p=2$ y $q=2$ como el compuesto de Fórmula 2 en el que $p=0$ y $q=4$, con respecto a 1 mol del compuesto de fórmula 2 en la que $p=2$ y $q=2$, la cantidad del compuesto de Fórmula 2 en la que $p=0$ y $q=4$ es de 0,5 a 1,5 moles, preferiblemente de 0,8 a 1,2 moles. Cuando la cantidad del compuesto de Fórmula 2 en la que $p=0$ y $q=4$, está fuera del intervalo mencionado anteriormente, puede no obtenerse la poliolefina que tiene una distribución de peso molecular amplia o distribución de peso molecular multimodal.

25 La cantidad de aluminio del aluminóxano es de 1 a 100.000 moles, preferiblemente de 1 a 5.000 moles, más preferiblemente de 1 a 2.500 moles con respecto a 1 mol de la suma de los primeros compuestos orgánicos de metales de transición de Fórmula 2 y el segundo orgánico compuestos de metal de transición de Fórmula 3. Por ejemplo, se prepara una mezcla del primer compuesto de metal de transición orgánico, el compuesto organometálico representado por la Fórmula 1 y el aluminóxano en el que con respecto a 1 mol del primer compuesto de metal de transición orgánico, la cantidad de aluminio es de 1 a 100.000 moles, preferiblemente de 1 a 5.000 moles, y luego se prepara otra mezcla que incluye el aluminóxano en la que con respecto a 1 mol del segundo compuesto de metal de transición orgánico, la cantidad de aluminio es de 1 a 100.000 moles, preferiblemente de 1 a 5.000 moles. Luego se mezclan las dos mezclas para preparar la composición de catalizador de polimerización de olefina de acuerdo con la presente invención.

35 La mezcla de la composición del componente catalizador puede prepararse sin limitaciones específicas. Por ejemplo, el compuesto organometálico, el primer y el segundo compuesto de metal de transición orgánico y el aluminóxano se pueden mezclar de 5 minutos a 24 horas, preferiblemente de 15 minutos a 16 horas simultáneamente. Alternativamente, el compuesto organometálico y el aluminóxano se mezclan primero de 5 minutos a 10 horas, preferiblemente de 15 minutos a 4 horas, luego, se agrega una mezcla de los primeros compuestos orgánicos de metales de transición y el aluminóxano y se mezclan de 5 minutos a 24 horas, preferiblemente de 15 minutos a 16 horas, y finalmente se agrega a esto otra mezcla de los segundos compuestos orgánicos de metales de transición y el aluminóxano y se mezcla de nuevo de 5 minutos a 10 horas, preferiblemente de 15 minutos a 4 horas. Es deseable que los compuestos se mezclen en una atmósfera inerte de nitrógeno o argón, sin un disolvente, o en presencia de un disolvente de hidrocarburo inerte tal como heptano, hexano, benceno, tolueno, xileno o mezclas de los mismos. La temperatura del proceso de mezcla es de 0 a 150 °C, preferiblemente de 10 a 100 °C. La solución de catalizador en la que el catalizador se disuelve uniformemente en el disolvente de hidrocarburo se puede usar tal como está, o se puede usar el catalizador en un estado de polvo sólido después de que se haya eliminado el disolvente. El catalizador en estado de polvo sólido se puede preparar llevando a cabo una reacción de precipitación de la solución de catalizador y solidificando el precipitado de la reacción.

50 La composición de catalizador de polimerización de olefina de acuerdo con la presente invención puede comprender además un portador orgánico o inorgánico que apoya la mezcla del compuesto organometálico, el primer y el segundo compuesto de metal de transición orgánico y el aluminóxano. Por lo tanto, la composición de catalizador de la presente invención puede existir en una forma apoyada por un portador orgánico o inorgánico o forma de una partícula insoluble del portador, así como en forma de un polvo sólido o una solución homogénea. Se explicará el método para poner en contacto la composición de catalizador de la presente invención con el portador, pero la presente invención no se limita a los siguientes métodos. Al principio, se prepara un catalizador en estado de solución mezclando el compuesto organometálico representado, el primer y el segundo compuesto de metal de transición orgánico y el aluminóxano y se pone en contacto con un portador poroso (por ejemplo, un portador de sílice que tiene tamaños de poro de 50 a 500 Å y volumen de poro de 0,1 a 5,0 cm³/g) para formar una suspensión. A continuación, el catalizador en estado de suspensión se trata con una onda acústica u onda oscilante que tiene la frecuencia de 1 a 10.000 kHz, preferiblemente de 20 a 500 kHz de 0 °C a 120 °C, preferiblemente de 0 °C a 80 °C de 0,1 a 6 horas, preferiblemente de 0,5 a 3 horas, para infiltrar uniformemente los componentes del catalizador en los poros del portador. Y luego, la suspensión de catalizador se seca al vacío o flujo de nitrógeno para formar un catalizador de un estado de polvo sólido. La onda

acústica u onda oscilante son preferiblemente ondas ultrasónicas. Después de aplicar la onda acústica o la onda oscilante al catalizador, la etapa de apoyar el catalizador sobre un portador también puede incluir la etapa de lavar el catalizador apoyado con un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en pentano, hexano, heptano, isoparafina, tolueno, xileno y mezclas de los mismos.

Como portador poroso, se pueden usar sin restricciones compuestos inorgánicos porosos, sales inorgánicas y compuestos orgánicos con microporos y una gran área superficial. La forma del portador inorgánico no está limitada si la forma se puede mantener durante el proceso de preparación de los catalizadores soportados, y puede tener cualquier forma tal como polvo, partículas, escamas, hoja, fibra, y similares. Independientemente de la forma del portador inorgánico, la longitud máxima del portador inorgánico es generalmente de 5 a 200 μm , preferiblemente de 10 a 100 μm , el área de superficie preferible del portador inorgánico es de 50 a 1.000 m^2/g y el volumen del poro preferible es de 0,05 a 5 cm^3/g . En general, el portador inorgánico debe tratarse para eliminar el agua o el grupo hidroxilo del mismo antes de su uso. El tratamiento se puede llevar a cabo calcinando el portador a una temperatura de 200 °C a 900 °C bajo una atmósfera inerte tal como aire, nitrógeno, argón y similares. Ejemplos no limitativos del portador de sal inorgánica o el portador inorgánico incluyen sílice, alúmina, bauxita, zeolita, cloruro de magnesio (MgCl_2), cloruro de calcio (CaCl_2), óxido de magnesio (MgO), dióxido de zirconio (ZrO_2), dióxido de titanio (TiO_2), trióxido de boro (B_2O_3), óxido de calcio (CaO), óxido de zinc (ZnO), óxido de bario (BaO), óxido de torio (ThO_2) y mezclas de los mismos como óxido de sílice-magnesio ($\text{SiO}_2\text{-MgO}$), sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), dióxido de sílice-titanio ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$), pentóxido de sílice-vanadio ($\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$) trióxido de sílice-cromo ($\text{SiO}_2\text{-CrO}_3$), dióxido de sílice-titanio-óxido de magnesio ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$) y demás. Se puede agregar una pequeña cantidad de carbonato, sulfato o nitrato a estos compuestos. Los ejemplos no limitativos del portador orgánico incluyen almidón, ciclodextrina, polímero sintético, y demás. Los ejemplos del disolvente, que se usa para poner el catalizador de la presente invención en contacto con el portador, incluyen un disolvente de hidrocarburo alifático tal como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, etc., un disolvente de hidrocarburo aromático tal como benceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, tolueno, etc., un disolvente de hidrocarburo alifático halogenado tal como diclorometano, triclorometano, dicloroetano, tricloroetano, y similares. Cuando la composición de catalizador de polimerización de olefina de acuerdo con la presente invención se apoya en el portador, cada componente de la composición de catalizador de polimerización de olefina es el mismo en la solución o en estado sólido. La cantidad de portador de aluminio en la composición de catalizador de polimerización de olefina es de 5 a 30 partes en peso, preferiblemente de 7 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del portador, y la cantidad de portador de compuesto de metal de transición en la composición de catalizador de polimerización de olefina es de 0,01 a 2 partes en peso, preferiblemente 0,05 a 1,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del portador.

A continuación, se describirá el presente proceso de polimerización de olefina. La composición de catalizador de polimerización de olefina de la presente invención puede existir en una forma apoyada por un portador inorgánico u orgánico (sílice, alúmina, mezcla de sílice-alúmina, etc.) o en forma de una partícula insoluble del portador, así como en forma de una solución homogénea. Por lo tanto, la composición de catalizador de polimerización de olefina puede usarse para una fase de solución, una fase de suspensión, una fase en masa o una reacción de polimerización en fase gaseosa. Las condiciones para las reacciones de polimerización pueden variar según el estado del catalizador (fase homogénea o heterogénea (fase apoyada)), el método de polimerización (polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa), las propiedades del polímero objetivo o la forma del polímero. Cuando la polimerización se lleva a cabo en una fase en solución o en una fase en suspensión, un disolvente o la olefina en sí misma pueden funcionar como un medio de reacción. Los ejemplos del disolvente incluyen propano, butano, pentano, hexano, octano, decano, dodecano, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, diclorometano, cloroetano, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, y demás y, si es necesario, se pueden usar mezclas de los disolventes. En la polimerización o copolimerización de olefina según la presente invención, la cantidad de la composición de catalizador utilizada no está especialmente limitada. Sin embargo, la concentración del metal central del primer y segundo compuesto de metal de transición orgánico es preferiblemente de 10^{-8} a 10^1 mol/l, y más preferiblemente de 10^{-7} a 10^{-2} mol/l en un sistema de reacción de polimerización.

En la polimerización o copolimerización de olefina de la presente invención, la temperatura de polimerización es generalmente de 70 a 110 °C, no estando especialmente limitada porque puede variarse según los reactivos, las condiciones de reacción, etc. Sin embargo, la temperatura de polimerización es generalmente de 0 a 250 °C, y más preferiblemente de 10 a 200 °C en una polimerización en solución, y generalmente de 0 a 120 °C, y más preferiblemente de 20 a 110 °C en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. La presión de polimerización es generalmente presión atmosférica a 500 kg/cm^2 , preferiblemente presión atmosférica a 60 kg/cm^2 , más preferiblemente presión atmosférica a 10 a 60 kg/cm^2 . La reacción de polimerización puede llevarse a cabo en un tipo discontinuo, un tipo semicontinuo o una reacción de tipo continuo. La polimerización puede llevarse a cabo mediante dos o más etapas con diferentes condiciones de reacción. El peso molecular y la distribución del peso molecular del polímero resultante se pueden controlar cambiando la temperatura de polimerización, o inyectando hidrógeno en un reactor. La polimerización de la resina de poliolefina de la presente invención se puede llevar a cabo utilizando un reactor de bucle único convencional, reactor de fase gaseosa, reactor ICFB (lecho fluidizado de circulación interna) (Con referencia a las patentes coreanas números 10-981612, 10-999543 y 10-999551 etc.).

- La composición de catalizador de polimerización de olefina de la presente invención puede usarse no solo en una polimerización principal de monómeros de olefina sino también en una prepolimerización de monómeros de olefina. En el proceso de prepolimerización, el polímero o copolímero de olefina se produce en la cantidad de 0,05 a 500 g, preferiblemente de 0,1 a 300 g, y más preferiblemente de 0,2 a 100 g con respecto a 1 g del catalizador. Los ejemplos de la olefina adecuada para la prepolimerización incluyen α -olefina de 2 a 20 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, y similares. Y es preferible que la olefina para la prepolimerización sea la misma que para la polimerización principal.
- En lo sucesivo, se proporcionan los ejemplos preferidos para una mejor comprensión de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no está limitada a los siguientes ejemplos. En los siguientes ejemplos, el catalizador de polimerización de olefina se fabricó con el método de Schlenk en el que el aire y la humedad se bloquearon completamente, y se usó nitrógeno purificado y seco como gas inerte. El disolvente se secó con metal de sodio en atmósfera de nitrógeno inerte. En la memoria descriptiva y en los Ejemplos, se midieron varias propiedades de la siguiente manera.
- (1) Densidad: La densidad se midió de acuerdo con ASTM 1505 y ASTM D 1928
 - (2) Índice de flujo de fusión (MIE, 2,16 kg/10 minutos): se midió el MIE de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C.
 - (3) MIE de alta carga (MIF, 21,6 kg/10 minutos): se midió el MIF de acuerdo con ASTM D1238 a 190 °C.
 - (4) Respuesta de corte (SR): MIF / MIE
 - (5) Peso molecular y distribución del peso molecular. Se midieron usando GPC (sistema Polymer Laboratory Inc. 220) de la siguiente manera. Como columnas de separación, se usaron dos Olexis y un Guard, y la temperatura de la columna se mantuvo a 160 °C. Como calibración, se usó un juego de poliestireno estándar proporcionado por Polymer Laboratory Inc., y como eluyente, se utilizó triclorobenceno que contenía 0,0125 % en peso de BHT (antioxidante). Las muestras se prepararon en una proporción de 0,1~1 mg/ml, la cantidad de inyección fue de 0,2 ml, el tiempo de inyección fue de 30 minutos, el caudal de la bomba se mantuvo a 1,0 ml/min, el tiempo de medición fue de 30 a 60 minutos. Después de que la calibración Universal se realizó utilizando materiales estándar de poliestireno de Easical A y Easical B (Fabricados por tecnologías Agilent), la conversión a polietileno se llevó a cabo para medir el peso molecular promedio numérico (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw) y z peso molecular promedio (Mz). Como detector, se usó un detector RI (índice de refracción). La distribución del peso molecular (Mw/Mn) representa la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio numérico.
 - (6) Medición de la cantidad de etileno y α -olefina: El número de ramificaciones de metilo por 1000 átomos de carbono en la cadena de polímero de etileno se midió mediante ¹³C-RMN. Al medir con ¹³C-RMN, se usó un dispositivo de resonancia magnética nuclear 500 (1H: 500) de Bruker Corporation (Alemania), la medición se llevó a cabo de 1000 a 3000 veces en acumulativo y el pico de metileno de la cadena principal (29,97 ppm) se usó como un estándar de cambio químico. La medición de RMN se aplicó a la solución que se preparó añadiendo 100 a 200 mg de muestra y 2 ml de 1,1,2,2-tetracloroetileno en un tubo de vidrio de cuarzo de medición de RMN comercialmente disponible con un diámetro de 5 mm, y luego calentando y con dispersión uniforme a 120 °C.
 - (7) Cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC): la medición de CFC (producto PolymerChar) se llevó a cabo de la siguiente manera. Como columnas de separación, se usaron dos Olexis, un Guard, la temperatura de la columna se mantuvo a 150 °C y, como calibración, se usó un juego de poliestireno estándar proporcionado por Polymer Laboratory Inc. Como eluyente, se usó triclorobenceno, la concentración de las muestras fue de 70 a 80 mg/ml, la cantidad de inyección fue de 0,5 ml y el caudal de la bomba se mantuvo a 1,0 ml/min. Después de inyectar las muestras, la temperatura del horno aumentó en 40 °C/minuto, por lo que la temperatura de la muestra aumentó hasta 150 °C. Después de mantener la temperatura a 150 °C durante 60 minutos, el horno se enfrió a 40 °C/minuto, por lo que la temperatura de la muestra se enfrió a 95 °C. Después de mantener la temperatura a 95 °C durante 45 minutos, el horno se calentó a 0,5 °C/minuto, la temperatura de la muestra se enfrió a 30 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Luego, la temperatura de la muestra se elevó de 35 °C a 120 °C, en donde el rango de temperatura se dividió en 22 partes con un intervalo de 4 °C, se inyectaron 0,5 ml de muestra a cada parte del rango de temperatura para eluir fracciones para pasar la columna TREF y columna Olexis, y luego se midieron el valor de TREF y el peso molecular. Luego se calculó el peso molecular de conversión de PE usando una curva de calibración usando un juego de poliestireno estándar. El procesamiento de datos se realizó utilizando la "calibración de CFC", que es un programa analizador de piezas, y el tiempo para el analizador fue de aproximadamente 600 minutos, y como detector se utilizó una espectroscopía infrarroja.
 - (8) Energía de activación de flujo (Ea): Se preparó una muestra de prueba de 24 mm de diámetro perforando una lámina de presión con un grosor de 2 mm utilizando una presión hidráulica térmica Wabash ajustada a 190 °C, con una presión de 100 kg/cm². La medición se realizó de la siguiente manera usando RMS 800 (producido por RHEOMETRICS). La medición se realizó a 150 °C, 170 °C y 190 °C, en una tensión del 10 %, y en 0,1 rad/s ~ 100 rad/s. Ea se midió mediante el uso de un software de desplazamiento de curva TTS TAI-Orchestrator.
 - (9) Rama de cadena larga (LCB): se midió LCB usando Ea y Ecuación de flujo.

$$LCB = [Ea/4,186)-6,24 / (7,93 \times 10^5)] \times (1,4 \times 10^4)$$

(10) Tensión de fusión: La tensión de fusión se midió de la siguiente manera usando Capirograph 1B (producido por Toyoseiki Kogyo Co., Ltd.). La tensión de fusión de 5 a 10 g de la muestra de sedimento se midió utilizando un capilar que tenía una longitud de 10 mm y un diámetro de 1,0 mm, a una temperatura de 230 °C, con una velocidad de 10 mm/min, a una distancia de 30 m/min, y la medición se realizó tres veces en relación con una muestra y se determinó el promedio de las mediciones.

(11) Resistencia a la tracción en el rendimiento: La resistencia a la tracción en el rendimiento se midió de acuerdo con ASTM D638. La tasa de prueba fue de 50 mm/min, la medición se realizó cinco veces por muestra y se determinó el promedio de las mediciones.

(12) Elongación: El alargamiento se midió de acuerdo con ASTM D638. La tasa de prueba fue de 50 mm/min, la medición se realizó cinco veces por muestra y se determinó el promedio de las mediciones.

(13) Módulo de flexión: El módulo de flexión se midió de acuerdo con ASTM D790. La medición se realizó hasta una deformación del 5 % y se realizó cinco veces por muestra y se determinó el promedio de las mediciones.

(14) Impacto Izod: El impacto Izod se midió de acuerdo con ASTM D256. El ancho y el grosor del chip de prueba se midieron de manera que se midió la resistencia al impacto, y la medición se realizó al menos cinco veces por cada muestra y se determinó el promedio de las mediciones.

(15) PENT: PENT se midió de acuerdo con ASTM D1473. El chip de prueba se preparó a partir de una lámina de prensado que tenía un grosor de 6 mm utilizando una presión hidráulica térmica ajustada a 190 °C (producida por Shindong Metal Industrial Co., Ltd.), con una presión de 100 kg/cm³. Se formaron muescas en tres lados del chip de prueba (la muesca en el lado ancho tiene una profundidad de 2,5 mm, y la muesca en el lado poco profundo tiene una profundidad de 1 mm). Los chips de prueba se colocaron en una cámara de 95 en la que se fijaron la parte superior y la parte inferior del chip de prueba y se aplicó una presión de 3,7 MPa para medir el tiempo de falla del chip de prueba.

(16) Prueba de resistencia a la presión hidráulica: la prueba de resistencia a la presión hidráulica se realizó de acuerdo con KS M ISO 1167. La tubería que tenía 16 mm de diámetro exterior y 1,4 mm de espesor se colocó en agua a 95 °C. El esfuerzo circunferencial de 3,9 MPa, 3,7 MPa se aplicó al interior de la tubería para medir el tiempo de falla de la tubería.

(17) Aspecto de la tubería: la apariencia de la tubería se midió a simple vista y se determinó como buena, regular y deficiente.

(18) Ensayo de moldeabilidad del producto: Se extruyeron las películas (ancho: 45 cm, espesor: 25 µm) utilizando una extrusora M/C soplada Shin Hwa HDPE (Diámetro: 50Φ, Diámetro del tornillo: 40Φ) a 200 °C (temperatura del troquel y temperatura del adaptador). Las tuberías que tenían 16 mm de diámetro exterior y 1,4 mm de espesor se extruyeron mediante una extrusora de tubos (fabricada por Wonil Engineering Co., Ltd, 16Φ Diámetro del troquel, 41Φ Diámetro del tornillo) a 200 °C (temperatura del troquel) (Velocidad de línea: 10 m/min).

(18a) Presión de fusión de la resina (bares): cuando se extruyeron las películas y las tuberías en las condiciones mencionadas anteriormente, se midió la presión de fusión generada en la pieza de extrusión.

(18b) capacidad de extrusión (g/min): cuando se extruyeron las películas y los tubos en las condiciones mencionadas anteriormente, se midió el peso de la resina extruida por minuto.

[Ejemplo de fabricación 1] Preparación de la composición del catalizador

En un matraz de 150 ml de atmósfera de nitrógeno, bis (indenil) aluminio, etilo ((Ind)₂AlEt) (componente 1) como el compuesto organometálico, dicloruro de bis (isobutilciclopentadienil) zirconio/cloruro de zirconio ((iBuCp)₂ZrCl₂/ZrCl₄) como el primer compuesto de metal de transición orgánico (componente 2), dicloruro de difenilmetilideno (n-butilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilflupren-9-il) zirconio (Ph₂C (2,7-t-BuFlu))(nBu-Cp)ZrCl₂) como el segundo compuesto de metal de transición orgánico (componente 3) y metil aluminoxano (MAO, compañía Albemarle, solución al 10 % de tolueno) se mezclaron y se agitaron a 60 °C durante 60 minutos para obtener una solución de catalizador. Se añadió sílice calcinada (SiO₂) a la solución de catalizador a 250 °C y se aplicó una onda de ultrasonido durante 1 hora y luego se eliminó el sobrenadante. A continuación, las partículas sólidas restantes se lavaron dos veces con hexano y se secaron al vacío para preparar un catalizador apoyado de polvo sólido que fluye libremente. La cantidad de aluminio en el catalizador apoyado fue del 12,5 % en peso y la cantidad de zirconio en el catalizador apoyado fue del 0,2 % en peso.

[Ejemplos 1 a 3] Copolimerización de etileno/1-hexano y prueba de procesabilidad y propiedades físicas del copolímero

Según un método de bucle continuo único, la mezcla de catalizador de metalloceno apoyado obtenida del Ejemplo de fabricación 1 se inyectó continuamente en un proceso de polimerización en suspensión de bucle único a una velocidad de 1,5 g/h, y se utilizó 1-hexano como comonomero, para preparar polietileno. En detalle, el etileno, 1-hexano y el catalizador se inyectaron continuamente en un reactor de bucle único de 53 l lleno de isobutano, al tiempo que se

satisficían las condiciones mencionadas en la siguiente Tabla 1, preparando de ese modo continuamente el polietileno. 1000 ppm de un primer antioxidante (Ethanox 330, Albemarle Corporation), 3000 ppm de la primera y segunda mezcla de antioxidantes (S12B, Songwon Industrial Co., Ltd.) y 1500 ppm de agente de ayuda al procesamiento (Zn-St, Songwon Industrial Co., Ltd.) se añadieron al polietileno obtenido, y la mezcla se granuló utilizando una extrusora de doble tornillo (extrusora de doble tornillo W & P, 75 Φ, L/D = 36) a 170~220 °C. Las propiedades físicas ((Mw/1000 (peso molecular promedio en peso/1000), índice de flujo de fusión (MIE, MIF), SR (MIF/MIE) y densidad) de la materia prima de polietileno y del producto de la misma se evaluaron de acuerdo con los anteriormente mencionados métodos de prueba, y los resultados de los mismos se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

| | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 |
|--|-----------|-----------|-----------|
| Temperatura de polimerización (°C) | 88 | 86 | 84 |
| etileno mol% | 13 | 13 | 13 |
| 1-hexano (% en peso) | 4 | 4.4 | 4.8 |
| hidrógeno (mg/kgC2) | 180 | 200 | 250 |
| Activación del catalizador (gPE/gCat-hr) | 10.000 | 9.000 | 8.000 |
| Cantidad de 1-hexano | 0,96 | 1,26 | 2,77 |
| Mw/1000 | 181 | 164 | 154 |
| MWD | 13,7 | 16,2 | 20,9 |
| Distribución de peso molecular | bimodal | bimodal | bimodal |
| Cantidad de peso molecular de 10.000 o menos, % en peso | 18,75 | 24,81 | 28,44 |
| Cantidad de peso molecular de 1.000.000 o más, % en peso | 2,50 | 2,17 | 1,97 |
| Fracción de elución de TREF a 80 °C o menos, % en peso | 9,01 | 16,19 | 19,76 |
| MIE | 0,11 | 0,20 | 0,28 |
| MIF | 8,54 | 17,5 | 21,1 |
| SR (F/E) | 77,6 | 87,5 | 78,9 |
| Densidad | 0,9393 | 0,9415 | 0,9412 |

[Ejemplos comparativos 1 ~ 3] Prueba de las propiedades físicas del copolímero disponible comercialmente

Las propiedades físicas y moldeabilidad de tres tipos de productos de polietileno comercialmente disponibles (Ejemplos Comparativos 1 a 3) se evaluaron y se compararon con el Ejemplo 2 en la misma condición aplicada al polietileno del Ejemplo 2, y los resultados de los mismos se muestran en la Tabla 2, Tabla 3 y Tabla 4.

Las propiedades físicas, las propiedades de la lámina y la moldeabilidad del tubo de los productos del polímero en el Ejemplo 2 y el polietileno comercialmente disponible se muestran en la Tabla 2 y la Tabla 3. Para comparar propiedades a largo plazo de la resina, las propiedades PENT de láminas y las tolerancias de presión hidráulica de los tubos fabricados con el polímero en el Ejemplo 2 y el polietileno comercialmente disponible se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 2]

| | Artículo | Ejemplo 2 | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo Comparativo 3 |
|----------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Propiedades físicas de la resina | MIE, g/10 minutos | 0,2 | 0,6 | 0,82 | 0,14 |
| | SR (F/E) | 87,5 | 30 | 33 | 67 |
| | densidad, g/cm ³ | 0,9415 | 0,9345 | 0,941 | 0,9487 |
| | Distribución de peso molecular | bimodal | monomodal | monomodal | monomodal |

(continuación)

| | Artículo | Ejemplo 2 | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo Comparativo 3 |
|----------------------------------|--|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | MWD(Mw/Mn) | 16,19 | 5,40 | 4,74 | 27,39 |
| | Cantidad de peso molecular de 10.000 o menos, % en peso | 24,81 | 11,08 | 7,49 | 17,68 |
| | Cantidad de peso molecular de 1.000.000 o más, % en peso | 2,17 | 0,28 | 0,79 | 7,49 |
| | Fracción de elución de TREF a 80 °C o menos, % en peso | 16,19 | 3,10 | 1,83 | 10,7 |
| Propiedades físicas de la lámina | Resistencia a la tracción en rendimiento, kg/cm ² | 212 | 180 | 210 | 222 |
| | elongación, % | 773 | 850 | 780 | 675 |
| | Módulo de flexión, kg/cm ² | 6690 | 5570 | 6390 | 7840 |
| | Impacto Izod, (muesca, -20 °C), kgcm/cm | 9,7 | 8 | 6,2 | 6,9 |

[Tabla 3]

| | Artículo | Ejemplo 2 | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo Comparativo 3 |
|--------------------------------------|--|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Propiedades físicas de la resina | MIE | 0,2 | 0,58 | 0,82 | 0,12 |
| | SR (F/E) | 87,5 | 29,3 | 33,2 | 82,8 |
| | densidad, g/cm ³ | 0,9415 | 0,9345 | 0,941 | 0,9487 |
| Moldeabilidad de la tubería (200 °C) | Presión de fusión de la resina (Bares) | 96-97 | 124-126 | 97-101 | 120-122 |
| | amperio (A) | 63-65 | 65-66 | 64-67 | 79-81 |
| | Número de rotaciones del tornillo, rpm | 58,3 | 70,6 | 58,3 | 58,3 |
| | Número de rotaciones del motor, rpm | 880 | 1065 | 880 | 880 |
| | Capacidad de extrusión, g/minuto | 694 | 565 | 682 | 688 |
| | Superficie de la tubería | buena | buena | buena | buena |

[Tabla 4]

| | Artículo | Ejemplo 2 | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo Comparativo 3 |
|----------------------------------|---------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Propiedades físicas de la resina | MIE, g/10min. | 0,2 | 0,6 | 0,82 | 0,14 |
| | SR (MIF/MIE) | 87,5 | 30 | 33 | 67 |

(continuación)

| | Artículo | Ejemplo 2 | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo Comparativo 3 |
|---|-----------------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | densidad, g/cm ³ | 0,9415 | 0,9345 | 0,941 | 0,9487 |
| | Ea(kJ/mol) | 28,023 | 24,823 | 23,891 | 22,224 |
| | LCB | 0,008 | -0,005 | -0,009 | -0,016 |
| | Tensión de fusión (230 °C) | 4,74 | 4,64 | 1,32 | 8,31 |
| PENT de la lámina (Horas) | 3,6 MPa a 95 °C | 1370 (| 136 | 49 | Alrededor de 1100 |
| | 3,7 MPa a 95 °C | 1370 (| - | 72 | Alrededor de 600 |
| Prueba de resistencia a la presión hidráulica | 3,9 MPa a 95 °C | 1500 (| Alrededor de 1500 | Alrededor de 1060 | Alrededor de 600- |
| | 3,7 MPa a 95 °C | 1300 (| - | - | - |

5 A partir de los ensayos de GPC (Cromatografía de Permeación en Gel) mostrados en las Tablas 1 y 2, el polietileno obtenido en los Ejemplos 1 a 3 son todos polietileno bimodal, mientras que el polietileno obtenido en los Ejemplos Comparativos 1 a 3 son todos polietileno monomodal. En las propiedades físicas de las láminas, la resistencia al impacto Izod del polietileno de la presente invención es la mejor (Ejemplo 2 en la Tabla 2). En la moldeabilidad de la tubería, el polietileno de la presente invención, en comparación con el polietileno del Ejemplo Comparativo 1, tiene una cantidad de extrusión superior en más del 20 %, a bajo número de revoluciones del tornillo y del motor, por lo que la moldeabilidad del polietileno del presente la invención es excelente (Tabla 3). Además, al comparar el polietileno del Ejemplo 2 y los polietilenos de los Ejemplos Comparativos 2 y 3, el polietileno del Ejemplo 2 tiene la mayor cantidad de extrusión en las mismas condiciones de número de revoluciones del tornillo y del motor, y ha utilizado una menor presión de fusión de resina y amperio. Por lo tanto, mediante la presente invención, es posible obtener un resultado de moldeo satisfactorio con un uso bajo de energía. Además de tal moldeabilidad superior, el polietileno de la presente invención mostró un resultado superior o equivalente en las propiedades de la lámina y la prueba de presión hidráulica en comparación con los de los ejemplos comparativos.

15 También, en el ensayo de resistencia a la presión hidráulica de la tubería, el polietileno de los Ejemplos Comparativos es igual o inferior al del Ejemplo 2. Pero, en las propiedades de la lámina, el polietileno de los Ejemplos Comparativos es inferior al del Ejemplo 2. Esto significa que la tubería fabricada con el polietileno de Ejemplos Comparativos puede romperse en un tiempo más corto que la tubería fabricada con el polietileno de la presente invención, cuando se forman muescas durante el transporte y la instalación, después de fabricarse las tuberías. Por consiguiente, es deseable que el polietileno perdure 200 horas o más, preferiblemente 600 horas, y más preferiblemente 1000 horas en una prueba de resistencia a la presión hidráulica (KS M ISO 1167) a 95 °C y 3,7 Mpa y en una prueba PENT de lámina (ASTM D1473).

25 En consecuencia, en comparación con el polietileno convencional, el presente polietileno tiene buena moldeabilidad y tiene propiedades físicas iguales o superiores. Con el presente polietileno, se puede reducir la cantidad de energía para procesar el polietileno y aumentar la productividad del producto moldeado. Más específicamente, el presente polietileno tiene propiedades físicas adecuadas como materia prima de tuberías usadas a alta temperatura y alta presión de calentamiento. Comparado con el polietileno convencional para tuberías, el presente polietileno tiene moldeabilidad superior debido a su estructura bimodal, a pesar de su alto peso molecular.

30 Las Figuras 1 a 3 muestran datos de CFC de polietilenos obtenidos en los Ejemplos 1 a 3, respectivamente, y las Figuras 4 a 6 muestran datos de CFC de polietilenos obtenidos en los Ejemplos Comparativos 1 a 3, respectivamente. En las Figuras 1 a 6, el eje horizontal representa el valor logarítmico del peso molecular medido por espectroscopía infrarroja CFC y el eje vertical representa una temperatura de elusión. Por lo tanto, el polietileno que tiene alto valor en el eje horizontal y bajo valor (temperatura) en el eje vertical es un material que tiene un alto peso molecular e incluye una mayor cantidad de comónómeros. De las Figuras 1 a 6, se puede esperar que el polietileno de los Ejemplos tenga

superiores propiedades mecánicas y de resistencia a la presión hidráulica a largo plazo en comparación con el polietileno de los Ejemplos Comparativos. Además, después de realizar el ensayo de elución TREF sobre los polietilenos de los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3, se calculó la cantidad de elución acumulada (% en peso) de las muestras de acuerdo con la temperatura, y el resultado se mostró en la Figura 7, y la distribución TREF de la cantidad de elución (% en peso) de las muestras de acuerdo con la temperatura se muestra en la Figura 8. La distribución del peso molecular obtenida por cromatografía de permeación en gel (GPC) para los polietilenos de los Ejemplos 1 a 3 y los Ejemplos Comparativos 1 a 3 se mostró en la Figura 9.

5

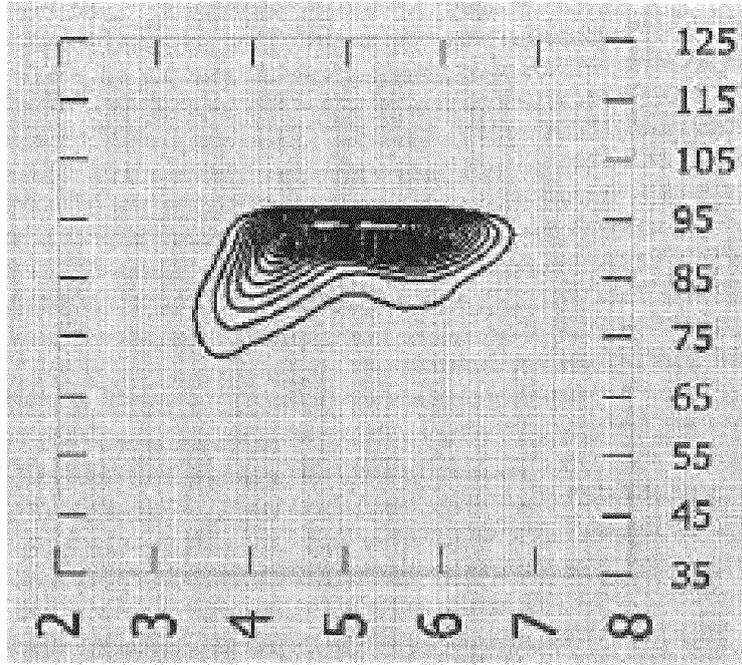
10

15

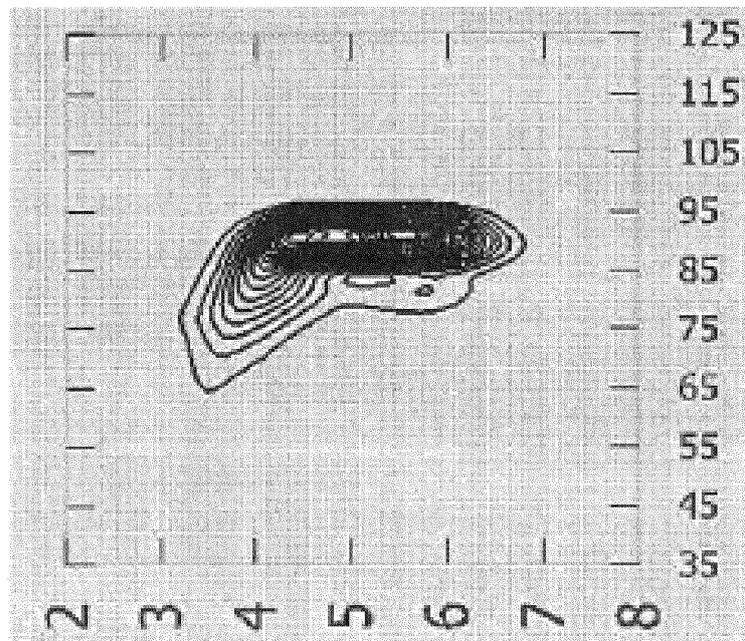
REIVINDICACIONES

- 5 1. Una resina de polietileno para formar una tubería y que satisfaga todos los requisitos de los siguientes (1) a (5),
- 10 (1) densidad (d): 0,934 a 0,963 g/cm³,
(2) índice de flujo de fusión (MIE, 190 °C, carga de 2,16 kg): 0,01 a 1,0 g/10 minutos,
(3) relación de peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio en número (Mn) medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) (Mw/Mn, distribución del peso molecular (MWD)): 12 a 60,
(4) aparecen al menos dos picos cuando se mide el peso molecular de la resina de polietileno con GPC, y se prepara un gráfico que muestra la distribución del peso molecular,
(5) la cantidad de polietileno que tiene un peso molecular de 10.000 o menos excede del 15 % en peso y la cantidad de polietileno que tiene un peso molecular de 1.000.000 o más excede del 1,5 % en peso, cuando se mide el peso molecular de la resina de polietileno con GPC.
- 15
- 20 2. La resina de polietileno según la reivindicación 1, en la que la densidad (d) es de 0,934 a 0,954 g/cm³, el índice de flujo de fusión (MIE, 190 °C, condición de carga de 2,16 kg) es de 0,03 a 0,8 g/10 minutos, la relación entre el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) (Mw/Mn, distribución del peso molecular (MWD)) es de 13 a 50, la cantidad del polietileno que tiene un peso molecular de 10.000 o menos excede el 20 % en peso y la cantidad de polietileno que tiene un peso molecular de 1.000.000 o más excede el 2,0 % en peso.
- 25
- 30 3. La resina de polietileno según la reivindicación 1, en la que el peso molecular promedio en peso (Mw, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC)) de la resina de polietileno es de 100.000 a 400.000.
- 35 4. La resina de polietileno según la reivindicación 1, en la que al menos dos picos aparecen en la prueba de elución TREF (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura) cuando la resina de polietileno se analiza mediante CFC (cromatografía de fraccionamiento cruzado) y una cantidad, un Mw y una distribución del peso molecular del polietileno eluido se midieron en cada intervalo de temperatura mientras se aumentaba la temperatura del polietileno.
- 40 5. La resina de polietileno según la reivindicación 1, en la que la cantidad de polietileno eluido a 80 °C o menos es 10 % en peso o más en ensayo de elución TREF (fraccionamiento de elución por aumento de temperatura) cuando la resina de polietileno se analiza por CFC (cromatografía de fraccionamiento cruzado), y una cantidad, un Mw y una distribución del peso molecular del polietileno eluido se midieron en cada intervalo de temperatura mientras se aumentaba la temperatura del polietileno.
- 45
- 50 6. La resina de polietileno según la reivindicación 1, en la que la respuesta de cizalladura (SR) de la resina de polietileno es de 50 a 300, donde la respuesta de cizalladura (SR) representa un índice de flujo de fusión de alta carga (MIF, 21,6 kg/10 minutos)/índice de flujo de fusión (MIE, 2,16 kg/10 minutos).

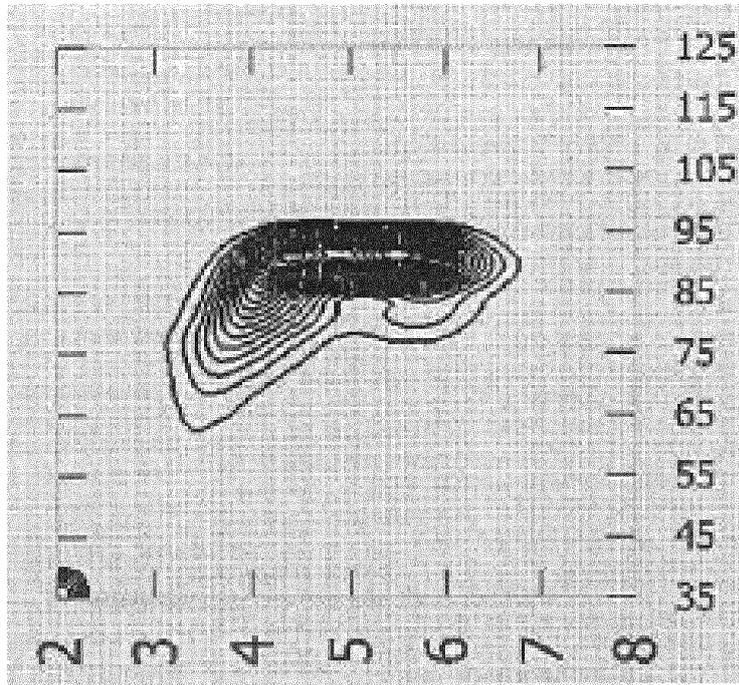
【Fig.1】



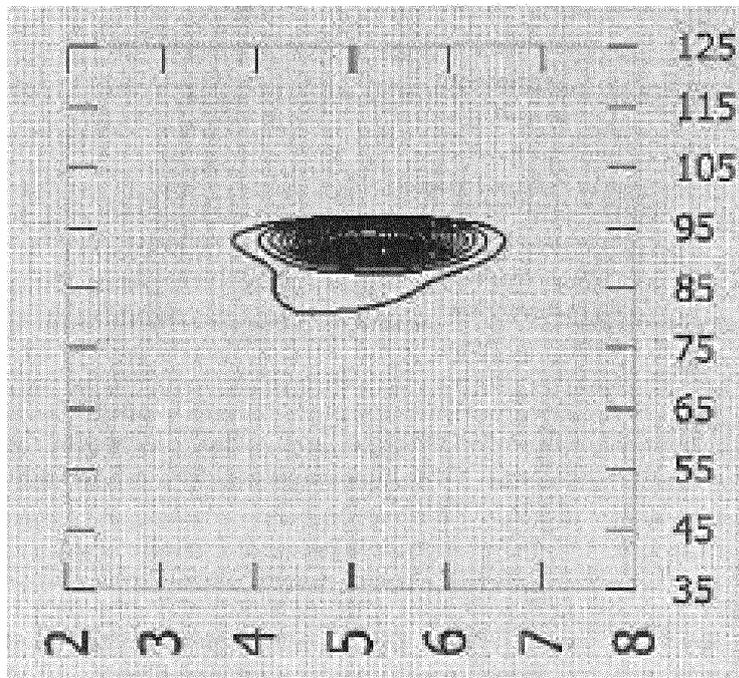
【Fig.2】



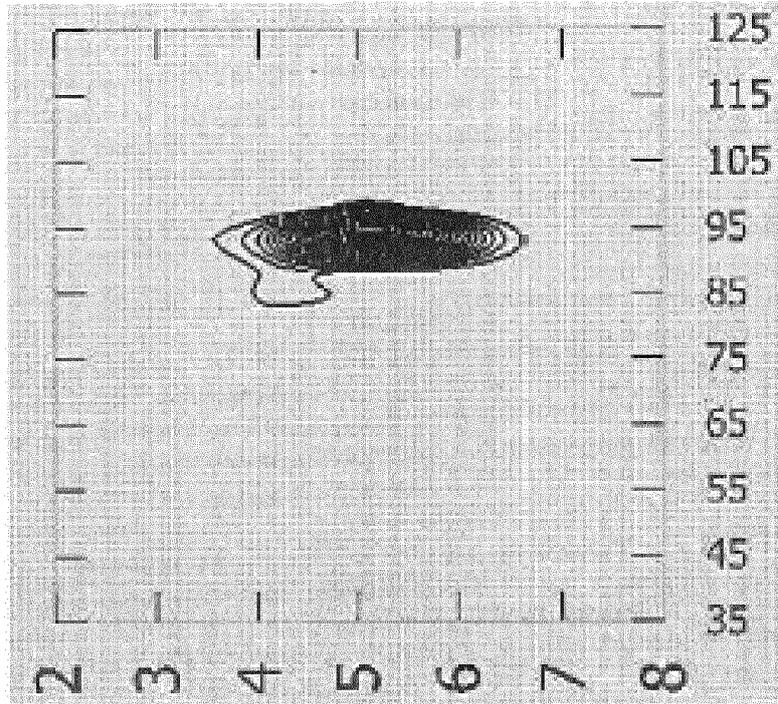
【Fig. 3】



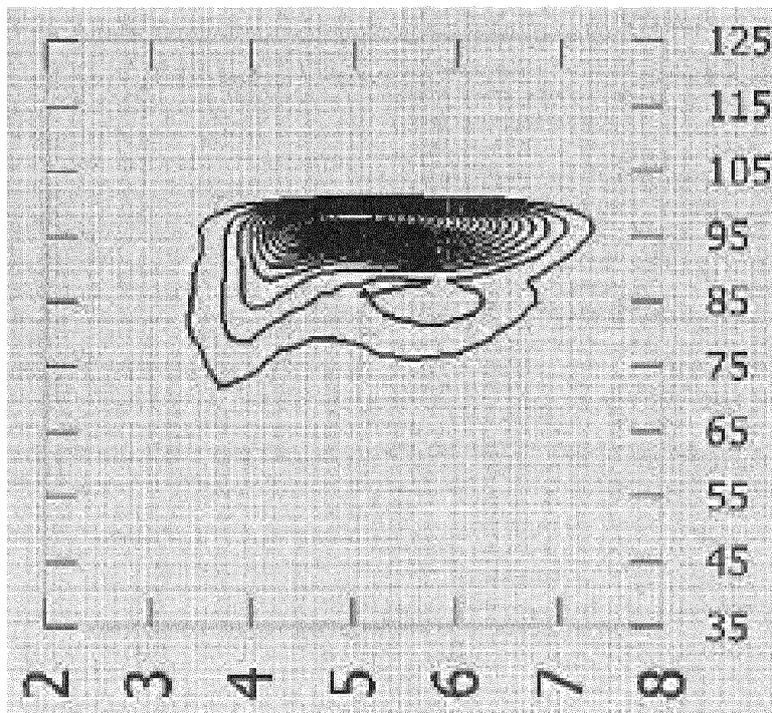
【Fig. 4】



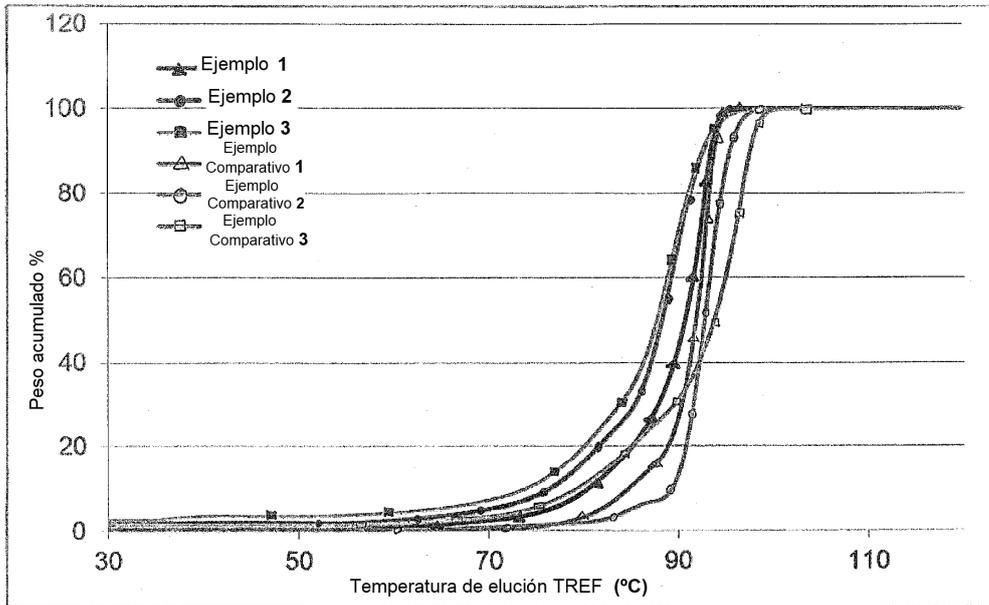
【Fig. 5】



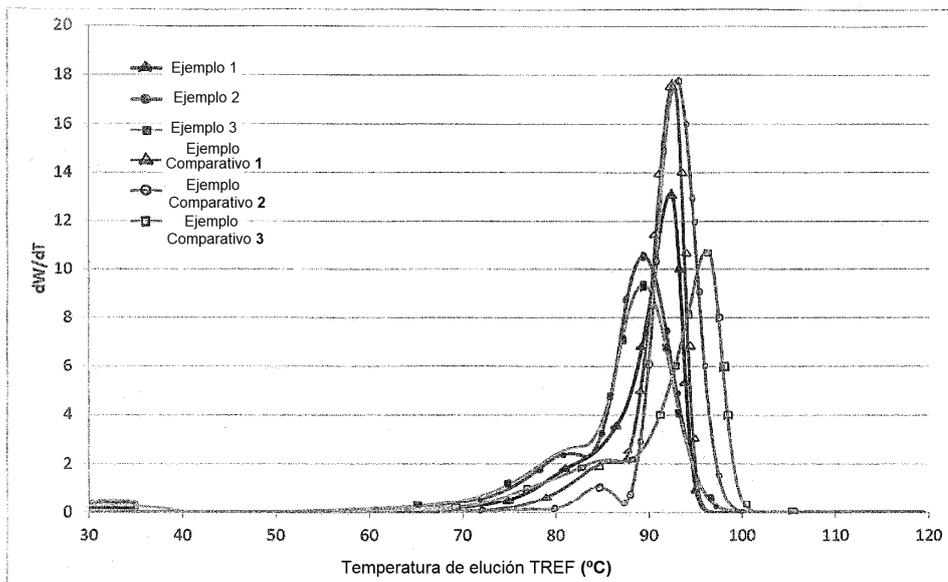
【Fig. 6】



【Fig. 7】



【Fig. 8】



【Fig.9】

