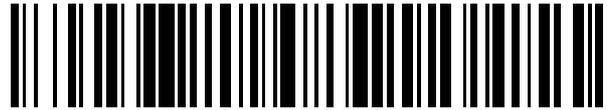


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 036**

51 Int. Cl.:

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2013 PCT/KR2013/011096**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14088287**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2013 E 13859834 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2927245**

54 Título: **Composición catalizadora para preparar resina de poliolefina multimodal con notable moldeabilidad y propiedades mecánicas, y método de polimerización que usa la misma**

30 Prioridad:

03.12.2012 KR 20120139149

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

11.09.2018

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;
HONG, SAH-MUN;
JUN, YONG-JAE;
KIM, DA-JUNG y
KIM, YONG**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 681 036 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

Composición catalizadora para preparar resina de poliolefina multimodal con notable moldeabilidad y propiedades mecánicas, y método de polimerización que usa la misma

Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere a una composición catalizadora para preparar resina de poliolefina y método de polimerización que usa la misma, y más particularmente, a una composición catalizadora de metaloceno para preparar poliolefina multimodal que tiene características tales como superior moldeabilidad, resistencia mecánica y aspecto, y método de polimerización que usa la misma.

Técnica anterior

- 10 La poliolefina que tiene distribución de peso molecular multimodal tiene por lo menos dos componentes que tiene cada uno diferente peso molecular. Por ejemplo, la poliolefina contiene un componente de alto peso molecular y un componente de bajo peso molecular en proporciones relativamente apropiadas. Se han efectuado muchos estudios para la preparación de una poliolefina que tiene distribución de peso molecular ancha o distribución de peso molecular multimodal. Un método entre ellos es un procedimiento post-reactor o un procedimiento de mezcla fundida
 15 en el que poliolefina que tiene por lo menos dos pesos moleculares diferentes se mezcla antes o durante el procesado de la poliolefina. Por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 4.461.873 describe un método de mezcla de mezclar físicamente dos tipos diferentes de polímeros para preparar una mezcla polimérica bimodal. Cuanto se usa tal método de mezcla física, es probable producir una forma moldeada que tiene alto componente de gel, un aspecto del producto se deteriora debido al componente de gel, y de este modo la poliolefina no se puede usar para las películas. Además, el método de mezcla física requiere una uniformidad completa, de modo que hay una desventaja de que se incrementa el coste de preparación.

- Otro método para preparar poliolefina que tiene una distribución de peso molecular multimodal, por ejemplo, una distribución de peso molecular bimodal es usar un reactor multietapa que incluye dos o más reactores. En el reactor multietapa, se prepara un primer componente polimérico que tiene una distribución de peso molecular entre dos
 25 distribuciones de pesos moleculares diferentes del polímero bimodal, en unas determinadas condiciones en un primer reactor, el primer componente polimérico preparado se transfiere a un segundo reactor, y a continuación un segundo componente polimérico que tiene una distribución de peso molecular diferente de la del primer componente polimérico, se prepara en unas condiciones diferentes de las del primer reactor, en el segundo reactor. El método mencionado anteriormente resuelve los problemas relacionados con el componente de gel, pero usa el reactor multietapa, por lo que se puede reducir la eficiencia de producción o se puede aumentar 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, de este modo, las partículas de poliolefina finalmente fabricadas se pueden preparar solo mediante los componentes de alto peso molecular.

- Otro método más para preparar poliolefina que tiene una distribución de peso molecular ancha o distribución de peso molecular multimodal es polimerizar la poliolefina usando una mezcla de catalizadores en un solo reactor. Recientemente, en la técnica pertinente, se han realizado varios intentos para producir poliolefina que tiene una distribución de peso molecular ancha o distribución de peso molecular multimodal, usando dos o más catalizadores diferentes en un solo reactor. En este método, las partículas de resina se mezclan uniformemente en un nivel de subpartículas, de este modo, los componentes de resina cada uno con una distribución de peso molecular diferente,
 40 existen en una sola fase. Por ejemplo, las patentes de EE. UU. Nos. 4.530.914 y 4.935.474 describen un método para preparar poliolefina que tiene distribución de peso molecular ancha polimerizando etileno o alfa-olefinas superiores en presencia de un sistema catalizador que comprende dos o más metalocenos que tienen cada uno diferentes constantes de velocidad de propagación y terminación y alumoxano. Además, las patentes de EE.UU. Nos. 6.841.631 y 6.894.128 describen un método para preparar polietileno que tiene distribución de peso molecular bimodal o multimodal usando un catalizador de tipo metaloceno que comprende por lo menos dos compuestos metálicos y el uso del polietileno para fabricar películas, tubos, y artículos moldeados huecos, etc. El polietileno producido de esta manera tiene una buena procesabilidad, pero el estado disperso del componente de polietileno en el peso molecular por partícula unidad no es uniforme, de modo que existen desventajas de aspecto rugoso y propiedades físicas inestables incluso en condiciones de procesado relativamente buenas.

- 50 La patente de EE.UU. No. 4.937.299 describe un método para preparar poliolefina usando un sistema catalizador que comprende por lo menos dos tipos de metalocenos que tienen cada uno una relación de reactividad diferente con respecto al monómero a polimerizar. La patente de EE.UU. No. 4.808.561 describe un método para preparar un catalizador soportado de polimerización de olefina haciendo reaccionar metaloceno con alumoxano en presencia de un soporte. El metaloceno está soportado en el soporte para formar un catalizador en polvo sólido. Como soporte, se pueden emplear materiales de óxido inorgánico tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, magnesia, titanía, zirconia y la mezcla de los mismos, y materiales resinosos tales como poliolefina (por ejemplo, polietileno finamente dividido), y los metalocenos y alumoxanos se depositan sobre el material de soporte deshidratado.

La patente de EE.UU. No. 5.539.076 describe un sistema catalizador mezcla de metaloceno / no metaloceno para

preparar un copolímero de alta densidad bimodal específico. El sistema catalizador está soportado por un soporte inorgánico. El soporte tal como sílice, alúmina, cloruro de magnesio y el catalizador mezcla de Zeigler-Natta y metaloceno se describen en la patente de EE.UU. No. 5.183.867, publicación europea No. 0676418A1, patente europea No. 0717755B1, patente de EE.UU. No. 5.747.405, publicación europea No. 0705848A2, patente de EE.UU. No. 4.659.685, patente de EE.UU. No. 5.395.810, publicación europea No. 0747402A1, patente de EE.UU. No. 5.266.544 y documento WO 9613532A1. El catalizador mezcla de Zeigler-Natta y metaloceno soportado tiene una actividad relativamente más baja que un solo catalizador uniforme, de modo que es difícil preparar poliolefina que tenga propiedades apropiadas para un uso específico. Además, dado que la poliolefina se prepara en un solo 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 pobre y además dos componentes poliméricos pueden no estar uniformemente mezclados, de modo que el control de calidad de la poliolefina producida puede ser difícil.

La patente coreana No. 1132180 describe un sistema catalizador mezcla de más de un metaloceno para preparar un copolímero de poliolefina multimodal. El sistema catalizador tiene la desventaja de que una cantidad de comonómero de la porción de bajo peso molecular del polímero bimodal no es baja. Para satisfacer la resistencia mecánica del polímero y la característica de resistencia al agua a largo plazo como un tubo, la porción de bajo peso molecular debería ser más baja que la cantidad del comonómero, y la porción de alto peso molecular debería ser más alta que la cantidad del comonómero. Sin embargo, en el sistema catalizador, la cantidad de comonómero de la porción de alto peso molecular es alta, pero la característica de resistencia al agua a largo plazo se puede reducir debido al comonómero incluido en la porción de bajo peso molecular. Además, en el sistema catalizador, dado que un primer metaloceno para preparar el polímero de bajo peso molecular tiene una baja reactividad de hidrógeno, un control del peso molecular con el mantenimiento bimodal apropiado puede ser difícil, y dado que el peso molecular de dos compuestos de metaloceno es demasiado alto, el índice de fusión (MIE, 2,16 kg / 10 min) es demasiado bajo, y dado que la relación del índice de fusión es demasiado amplia, se reducen las propiedades mecánicas de la forma moldeada.

La patente de EE.UU. No. 5.594.078 describe una composición catalizadora que consiste en metaloceno que contiene puente de fluorenilo, metaloceno no puenteado y cocatalizador, y un método para producir polímero de olefina usando la composición catalizadora. Sin embargo, la patente de EE.UU. No. 5.594.078 solo describe información simple tal como índice de fusión, distribución del peso molecular del polímero obtenido por polimerización de tipo discontinuo, pero las propiedades físicas de la poliolefina tales como moldeabilidad, propiedades mecánicas, un aspecto de la forma moldeada, que se requieren industrialmente, no se tienen en cuenta. Además, la patente de EE.UU. No. 7.619.047 describe por lo menos dos sistemas catalizadores de mezcla de metaloceno para preparar un copolímero multimodal. El primer metaloceno usado en el sistema catalizador de mezcla de la patente de EE.UU. No. 7.619.047 incluye un grupo alquenilo lineal como sustituyente en grupos ciclopentadienilo puenteados, que es diferente del metaloceno que contiene fluorenilo puenteado descrito en la patente de EE.UU. No. 5.594,078. Sin embargo, la patente de EE.UU. No. 7.619.047 solo describe un índice de fusión y peso molecular de la poliolefina preparada, las propiedades físicas de la poliolefina, tales como una moldeabilidad, propiedades mecánicas, un aspecto de la forma moldeada que se requieren industrialmente no se tienen en cuenta.

40 Descripción

Problema técnico

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal que tenga pesos moleculares, distribución del peso molecular y respuesta de cizalladura (SR) que sean apropiadas para el moldeo.

45 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar una composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina en la que la cantidad de comonómero en un componente de alto peso molecular es alta y la cantidad de comonómero en un componente de bajo peso molecular es muy baja de modo que la reticulación de la poliolefina es pequeña y la rigidez del producto moldeado es alta.

50 Es otro objetivo más de la presente invención proporcionar una composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina que sea especialmente útil para moldear una tubería con excelentes tolerancias de presión.

Es otro objetivo más de la presente invención proporcionar un método para polimerizar 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 procedimiento de moldeo, de modo que la productividad del producto moldeado es superior.

55 Es otro objetivo más de la presente invención un método para polimerizar una resina de poliolefina multimodal mediante el cual se puede formar un producto moldeado que tiene un excelente aspecto y resistencia mecánica.

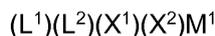
Solución técnica

Para conseguir estos objetivos, la presente invención proporciona una composición catalizadora para preparar una

resina de poliolefina multimodal, que consiste en

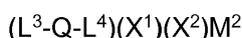
(i) por lo menos un primer compuesto de metaloceno representado por la siguiente fórmula 1; (ii) por lo menos un segundo compuesto de metaloceno representado por la siguiente fórmula 2; y (iii) por lo menos un cocatalizador seleccionado de grupos aluminoxano representados por las siguientes Fórmulas 3, 4 y 5.

5 Fórmula 1



En la Fórmula 1, M¹ es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf); (L¹) y (L²) son independientemente, un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo sustituyente alquilo de 3 a 10 átomos de carbono en el que está contenido por lo menos un carbono terciario y cuaternario; (X¹) y (X²) son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono.

Fórmula 2

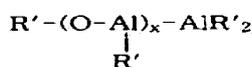


En la Fórmula 2, M² es Ti, Zr o Hf; (L³) es un grupo fluorenilo que tiene dos grupos sustituyentes alquilo de 4 a 10 átomos de carbono en los que está contenido carbono cuaternario; (L⁴) es un grupo ciclopentadienilo que tiene por lo menos un grupo sustituyente alquilo de 4 a 10 átomos de carbono; (Q) es un grupo funcional de reticulación representado por la Fórmula Q¹R¹R², Q¹ es un átomo de carbono (C), un átomo de silicio (Si) o un átomo de germanio (Ge), R¹ y R² son independientemente hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono; (X¹) y (X²) son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono.

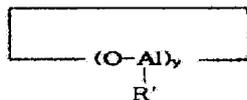
Fórmula 3



Fórmula 4



Fórmula 5



25 En las Fórmulas 3, 4 y 5, R' es un grupo hidrocarbonado, x es un número entero de 1 a 70 e y es un número entero de 3 a 50.

Además, la presente invención proporciona un método para polimerizar poliolefina usando la presente composición catalizadora, un copolímero de poliolefina preparado por el presente método de polimerización y un producto moldeado que contiene el copolímero de poliolefina.

30 **Efecto de la invención**

El producto moldeado de resina de poliolefina que tiene buena moldeabilidad, resistencia mecánica y aspecto externo se puede producir a partir de la resina de poliolefina multimodal preparada usando la composición catalizadora según la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

35 La Fig. 1 y Fig. 2 muestran gráficos que ilustran las distribuciones de comonomero de los copolímeros obtenidos por los ejemplos comparativos 7 y 8, que se obtienen por análisis de GPC-IR (cromatografía de permeación de gel - infrarrojos).

Las Figs. 3 a 5 muestran gráficos que ilustran las distribuciones de comonomero de los copolímeros obtenidos por los Ejemplos 13, 18 y 22, que se obtienen por análisis de GPC-IR.

40 La Fig. 6 muestra un gráfico que ilustra una relación entre el peso molecular y la viscosidad intrínseca del

copolímero obtenido mediante el Ejemplo 18, que se obtiene por GPC (Cromatografía de Permeación en Gel).

La Fig. 7 muestra gráficos que ilustran la distribución de peso molecular de copolímeros obtenidos por los Ejemplos 14, 18, 20 y 22, que se obtuvo por GPC.

5 La Fig. 8 muestra gráficos que ilustran la distribución de peso molecular de copolímeros obtenidos por los Ejemplos comparativos 6, 9, 10 y 11, que se obtuvo por GPC.

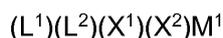
Descripción detallada de la invención

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 se puede llamar simplemente polímero o poliolefina, o polímero basado en etileno, polímero, polímero de olefina.

10 El presente catalizador para preparar la poliolefina multimodal es para polimerizar poliolefina multimodal usada para moldear películas, y tuberías, específicamente poliolefina que tiene una distribución de peso molecular ancha o una distribución de peso molecular bimodal. La composición catalizadora de la presente invención consiste en

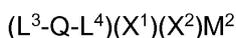
15 (i) por lo menos un primer compuesto de metalloceno representado por la siguiente fórmula 1, para preparar un polímero de peso molecular relativamente bajo; (ii) por lo menos un segundo compuesto de metalloceno representado por la siguiente fórmula 2, para preparar un polímero de peso molecular relativamente alto; y (iii) por lo menos un cocatalizador seleccionado de grupos aluminoxano representados por las siguientes Fórmulas 3, 4 y 5.

Fórmula 1



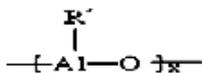
20 En la Fórmula 1, M¹ es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf); (L¹) y (L²) son independientemente, un grupo alquilo de 3 a 10 átomos de carbono en el que está contenido por lo menos un carbono terciario o cuaternario, preferentemente un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 3 a 7 átomos de carbono; (X¹) y (X²) son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono. En una realización, (L¹) y (L²) cada uno es diferente del otro, y cada uno de ellos es un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 3 a 10 átomos de carbono (preferentemente, grupo alquilo de 3 a 7 átomos de carbono), que contiene por lo menos uno carbono terciario y cuaternario, pero no contiene grupo arilo. En otra realización (L¹) y (L²) son iguales, y cada uno de ellos es un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 3 a 10 átomos de carbono (preferentemente, grupo alquilo de 3 a 7 átomos de carbono, que contiene por lo menos un carbono terciario y cuaternario, pero no contiene grupo arilo. El carbono terciario o cuaternario contenido en el grupo hidrocarbonilo es una parte para mostrar el impedimento estérico. Según se requiera, el grupo ciclopentadienilo puede estar sustituido con 1 a 4 grupos hidrocarbonilo (sustituyente) de 1 a 10 átomos de carbono, además de un grupo sustituyente que muestra el impedimento estérico. Los grupos sustituyentes contiguos están conectados entre sí para formar una estructura de anillo. Por ejemplo, dos grupos hidrocarbonilo que están sustituidos en el grupo ciclopentadienilo están conectados entre sí para formar en total un grupo indenilo (véase: la siguiente Fórmula 1h) o formar una estructura de anillo de ciclohexano (Véase: la siguiente Fórmula 1i).

35 Fórmula 2

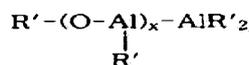


40 En la Fórmula 2, M² es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf); (L³) es un grupo fluorenilo que tiene preferentemente dos grupos sustituyentes alquilo de 4 a 10 átomos de carbono que contienen el carbono cuaternario (por ejemplo, un grupo alquilo de 4 a 7 átomos de carbono); (L⁴) es un grupo ciclopentadienilo que tiene por lo menos un grupo alquilo de 4 a 10 átomos de carbono (por ejemplo, grupo alquilo de 4 a 7 átomos de carbono), preferentemente un grupo ciclopentadienilo que no contiene grupo arilo y tiene por lo menos un grupo sustituyente hidrocarbonilo de 4 a 10 átomos de carbono, más preferentemente un grupo ciclopentadienilo que no contiene grupo arilo y tiene un sustituyente alquilo de 4 a 7 átomos de carbono (por ejemplo, grupo alquilo); (Q) es un grupo funcional reticulante representado por la Fórmula Q¹R¹R², Q¹ es un átomo de carbono (C), un átomo de silicio (Si) o un átomo de germanio (Ge), R¹ y R² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo alquilo o un grupo arilo de 1 a 7 átomos de carbono, preferentemente R¹ y R² son iguales entre sí, y un grupo arilo de 6 a 10 átomos de carbono; (X¹) y (X²) son independientemente F, Cl, Br, I o grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono. Aquí, el carbono cuaternario contenido en el grupo hidrocarbonilo es una parte para mostrar el impedimento estérico. En la presente memoria descriptiva, los ejemplos del grupo sustituyente hidrocarbonilo que no contiene grupo arilo incluyen grupo alquilo, grupo alquenilo, grupo alquinilo, y grupo cicloalquilo.

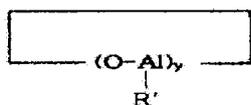
Fórmula 3



Fórmula 4



5 Fórmula 5

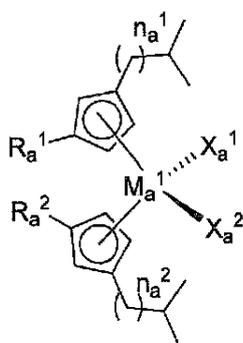


En las Fórmulas 3, 4 y 5, R' es un grupo hidrocarbonilo, preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de carbono, y es más preferentemente que la mayor parte de R' sea un grupo metilo. x es un número entero de 1 a 70, preferentemente de 1 a 50, más preferentemente de 10 a 40. y es un número entero de 3 a 50, preferentemente de 10 a 40.

En la composición catalizadora para polimerizar olefina según la presente invención, (i) el primer compuesto de metalloceno tiene un sustituyente que contiene el carbono terciario y cuaternario que muestra impedimento estérico, y es un catalizador para formar poliolefina de bajo peso molecular que no está ramificada, y (ii) el segundo compuesto de metalloceno tiene una actividad de polimerización superior, contiene un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 4 a 10 átomos de carbono que es efectiva para reducir la LCB (ramificación de cadena larga) y grupo fluorenilo puenteado, y es un catalizador para formar poliolefina de alto peso molecular.

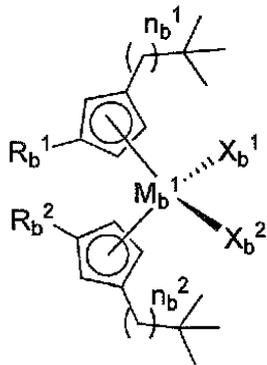
De aquí en adelante, el primer compuesto de metalloceno representado por la fórmula 1 se explicará en detalle. La polimerización de poliolefina multimodal o bimodal requiere un catalizador para preparar un polímero de peso molecular relativamente bajo y, de este modo, para esto, se emplea el primer compuesto de metalloceno como catalizador. Cuando la densidad del polímero de peso molecular relativamente bajo polimerizado con el primer compuesto de metalloceno es más alta, es decir, la cantidad de comonómero en el polímero es menor, se reduce la carga de extrusión durante el moldeo del polímero y se incrementa la cantidad de extrusión del polímero. En consecuencia, el rendimiento de producción es superior y cuando el polímero se moldea en forma de tubo, se mejoran la resistencia al impacto y la resistencia a la presión de agua a largo plazo del tubo. El primer compuesto de metalloceno incluye un ligando (ligando que muestra un efecto de impedimento estérico) que tiene un grupo sustituyente hidrocarbonilo en el que está contenido por lo menos un carbono terciario o cuaternario. En caso de contacto con el comonómero, la coordinación del comonómero con el metal central se suprime por un impedimento estérico de modo que se aumenta la densidad de polímero de peso molecular relativamente bajo. El ejemplo preferible del primer compuesto de metalloceno representado por la Fórmula 1 incluye compuestos representados por la siguiente de Fórmula 1a a Fórmula 1l.

Fórmula 1a



En la Fórmula 1a, Ma¹ es Ti, Zr o Hf, Ra¹ y Ra² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, Xa¹ y Xa² son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 los átomos de carbono, na¹ y na² son independientemente un número entero de 0 a 7.

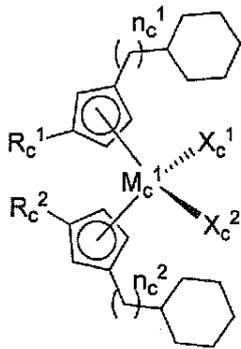
Fórmula 1b



En la Fórmula 1b, Mb¹ es Ti, Zr o Hf, Rb¹ y Rb² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, Xb¹ y Xb² son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono y nb¹ y nb² son independientemente un número entero de 0 a 6.

5

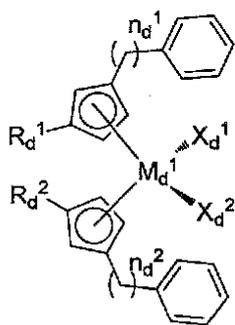
Fórmula 1c



En la Fórmula 1c, Mc¹ es Ti, Zr o Hf, Rc¹ y Rc² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, Xc¹ y Xc² son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, nc¹ y nc² son independientemente un número entero de 0 a 4.

10

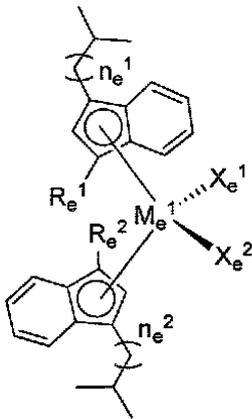
Fórmula 1d (no según la invención)



En la Fórmula 1d, Md¹ es Ti, Zr o Hf, Rd¹ y Rd² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, Xd¹ y Xd² son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, nd¹ y nd² son independientemente un número entero de 0 a 4.

15

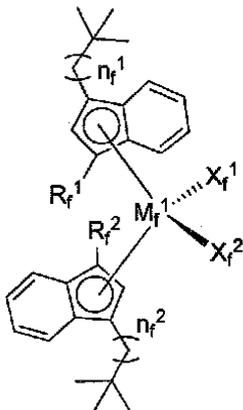
Fórmula 1e



En la Fórmula 1e, Me¹ es Ti, Zr o Hf, Re¹ y Re² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, Xe¹ y Xe² son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, ne¹ y ne² son independientemente un número entero de 0 a 7.

5

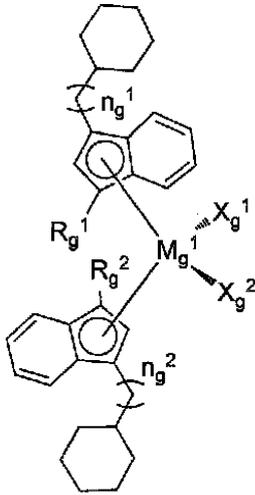
Fórmula 1f



En la Fórmula 1e, Mf¹ es Ti, Zr o Hf, Rf¹ y Rf² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, Xf¹ y Xf² son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, nf¹ y nf² son independientemente un número entero de 0 a 6.

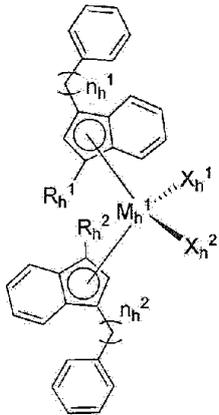
10

Fórmula 1g



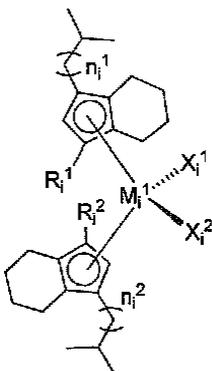
En la Fórmula 1g, Mg¹ es Ti, Zr o Hf, R_g¹ y R_g² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, X_g¹ y X_g² son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, n_g¹ y n_g² son independientemente un número entero de 0 a 4.

Fórmula 1h (no según la invención)



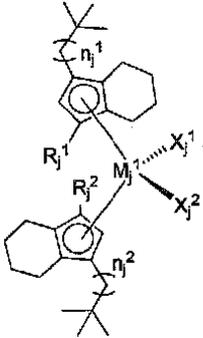
En la Fórmula 1h, Mh¹ es Ti, Zr o Hf, Rh¹ y Rh² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, X_h¹ y X_h² son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, n_h¹ y n_h² son independientemente un número entero de 0 a 4.

Fórmula 1i



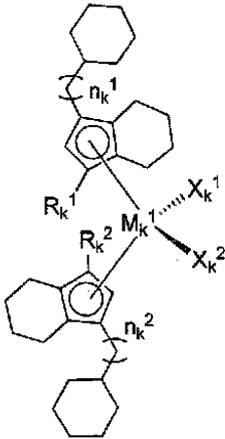
En la Fórmula 1i, Mi^1 es Ti, Zr o Hf, Ri^1 y Ri^2 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, Xi^1 y Xi^2 independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, ni^1 y ni^2 son independientemente un número entero de 0 a 7.

5 Fórmula 1j



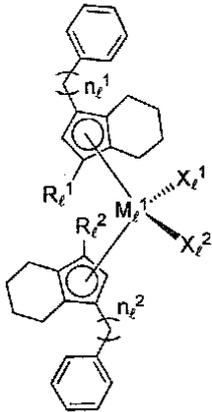
En la Fórmula 1j, Mj^1 es Ti, Zr o Hf, Rj^1 y Rj^2 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, Xj^1 y Xj^2 son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, nj^1 y nj^2 son independientemente un número entero de 0 a 6.

10 Fórmula 1k



En la Fórmula 1k, Mk^1 es Ti, Zr o Hf, Rk^1 y Rk^2 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, Xk^1 y Xk^2 son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, nk^1 y nk^2 son independientemente un número entero de 0 a 4.

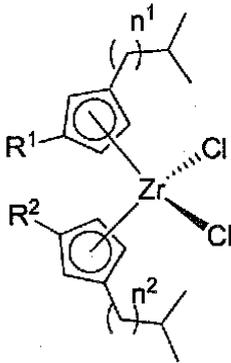
Fórmula 1l (no según la invención)



5 En la Fórmula 1l, M_1 es Ti, Zr o Hf, R_1 y R_2 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, X_1 y X_2 son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono, n_1 y n_2 son independientemente un número entero de 0 a 4.

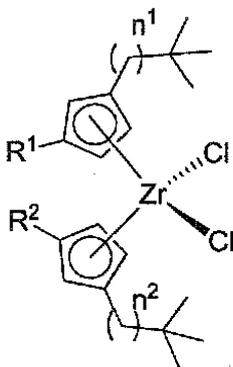
Los ejemplos más preferibles del primer compuesto de metalloceno representado por la Fórmula 1 incluyen el compuesto representado por la Fórmula 1m o la Fórmula 1n.

Fórmula 1m



10 En la Fórmula 1m, R_1 y R_2 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, n_1 y n_2 son independientemente un número entero de 1 a 3.

Fórmula 1n

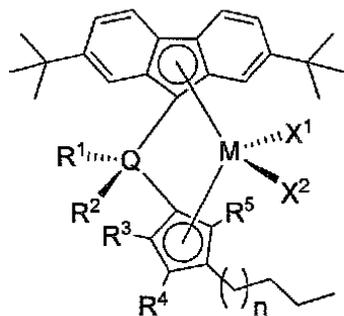


15 En la Fórmula 1n, R_1 y R_2 son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, n_1 y n_2 son independientemente un número entero de 1 a 3.

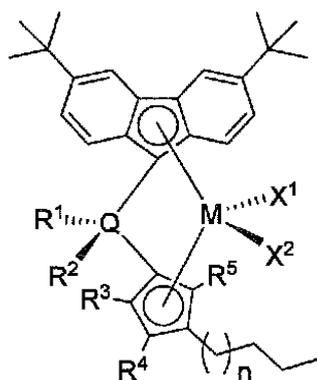
El segundo compuesto de metaloceno representado por la fórmula 2 se explicará en detalle. La polimerización de poliolefina multimodal o bimodal requiere un catalizador para preparar un polímero de peso molecular relativamente alto y para esto, el segundo compuesto de metaloceno se emplea como tal como catalizador. Cuando se reduce la densidad del polímero de peso molecular relativamente alto polimerizado con el segundo compuesto de metaloceno, es decir, la cantidad de comonómero en el polímero es mayor, se mejoran la resistencia al impacto y la resistencia a la presión de agua a largo plazo del producto moldeado, debido a los entrelazamientos de las SCBs (Ramificaciones de cadena corta). Por otra parte, cuando aumenta el grado de LCB (Ramificaciones de cadena larga) en las cadenas moleculares del polímero de alto peso molecular (una región), la porción flexible se genera irregularmente en el interior de la cadena, de modo que la resistencia a la presión de agua a largo plazo del producto moldeado se disminuye. El segundo compuesto de metaloceno comprende (i) un grupo fluorenilo que tiene por lo menos dos grupos alquilo de 4 a 10 átomos de carbono en el que está contenido el carbono cuaternario, y (ii) un grupo ciclopentadienilo que tiene por lo menos un grupo alquilo de 4 a 10 átomos de carbono, en el que dos tipos de ligandos están puenteados de modo que en caso de contacto con comonómero durante la polimerización de poliolefina, la coordinación de LCB que tiene cadena molecular grande con el metal central se suprime por un impedimento estérico. Por consiguiente, la introducción de LCB se suprime en la región de alto peso molecular del polímero y se incrementa la cantidad de SCB. En detalle, el control de la actividad y el peso molecular del polímero se puede hacer dependiendo de los grupos sustituyentes unidos al grupo ciclopentadienilo del segundo compuesto de metaloceno, y el compuesto que tiene un grupo alquilo de por lo menos 4 átomos de carbono se combina efectivamente con el primer compuesto de metaloceno (véase: los siguientes ejemplos). Con más detalle, dado que los ligandos están puenteados, aunque el grupo sustituyente que representa un efecto de impedimento estérico está contenido en el grupo fluorenilo, el espacio de reacción del monómero se hace ancho y de este modo la introducción de LCB no está completamente bloqueada. Por lo tanto, para suprimir adicionalmente la introducción de LCB, el grupo ciclopentadienilo del segundo compuesto de metaloceno incluye un grupo alquilo de por lo menos 4 átomos de carbono. Dado que el segundo compuesto de metaloceno representado por la Fórmula 2 contiene ligandos que muestran un efecto de impedimento estérico de modo que se suprime la introducción de LCB en la cadena molecular de la poliolefina, pero la introducción de una SCB relativamente pequeña no se suprime. Además, el segundo compuesto de metaloceno permite la preparación del polímero de alto peso molecular que tiene cierta actividad y peso molecular que son diferentes de los del polímero preparado por el primer compuesto de metaloceno.

Los ejemplos preferibles del segundo compuesto de metaloceno representado por la Fórmula 2 incluyen compuestos representados por las siguientes Fórmula 2a a Fórmula 2c.

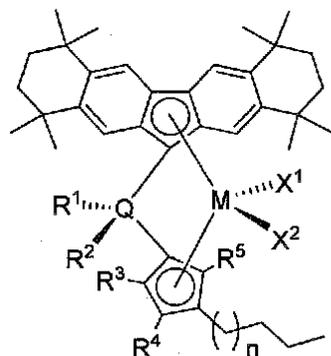
Fórmula 2a



Fórmula 2b



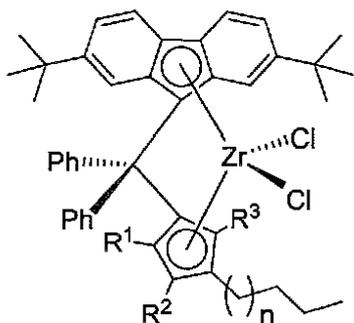
Fórmula 2c



En la Fórmula 2a a Fórmula 2c, M es Ti, Zr o Hf; R¹ y R² son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono; R³, R⁴ y R⁵ son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono; Q es un átomo de carbono, un átomo de silicio o un átomo de germanio; X¹ y X² son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono; n es un número entero de 1 a 7.

El ejemplo más preferible del segundo compuesto de metalloceno representado por la Fórmula 2 incluye el compuesto representado por la Fórmula 2d siguiente

10 Fórmula 2d



En la Fórmula 2d, R¹, R² y R³ son independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; n es un número entero de 1 a 3.

En la composición catalizadora para la polimerización de olefina según la presente invención, la cantidad de uso del segundo compuesto de metalloceno representado por la Fórmula 2 es de 0,01 a 100 moles, preferentemente de 0,1 a 20 moles, más preferentemente de 1 a 10 moles, con respecto a 1 mol del primer compuesto de metalloceno representado por la Fórmula 1. Cuando la cantidad del compuesto de metalloceno representado por la Fórmula 1 es demasiado pequeña con respecto a la cantidad del segundo compuesto de metalloceno, preocupa que el polímero preparado se convierta principalmente en polímero de alto peso molecular, y cuando la cantidad del compuesto de metalloceno representado por la Fórmula 1 es demasiada con respecto a la cantidad del segundo compuesto de metalloceno, preocupa que el polímero preparado se convierta principalmente en un polímero de bajo peso molecular.

El aluminoxano es para activar el componente catalizador y eliminar impurezas, y, por ejemplo, se puede usar el aluminoxano representado por las siguientes Fórmulas 3, 4 y 5. El aluminoxano puede tener una estructura lineal, cíclica o reticular, y, por ejemplo, un aluminoxano lineal se puede representar mediante la siguiente fórmula 4, y un aluminoxano cíclico se puede representar mediante la siguiente fórmula 5. En la presente invención, como aluminoxano, se puede usar un alquilaluminoxano que está disponible comercialmente. Los ejemplos del alquilaluminoxano incluyen metilaluminoxano, etilaluminoxano, butilaluminoxano, isobutilaluminoxano, hexilaluminoxano, octilaluminoxano, y decilaluminoxano. El aluminoxano está disponible comercialmente en varias formas de disoluciones de hidrocarburos. El aluminoxano preferido es una disolución de hidrocarburo aromático de aluminoxano, y el aluminoxano más preferible es un aluminoxano disuelto en tolueno. En la presente invención, se puede usar un solo aluminoxano o mezclas de más de un aluminoxano. El alquilaluminoxano se puede preparar por

varios métodos convencionales tales como la adición de una cantidad apropiada de agua a trialkilaluminio, o la reacción de un compuesto de hidrocarbónico que tiene agua o una sal hidratada inorgánica con trialkilaluminio. Convencionalmente, se obtiene una mezcla de aluminóxano lineal y aluminóxano cíclico.

5 La cantidad de aluminio del aluminóxano es de 1 a 100.000 moles, preferentemente de 1 a 5.000 moles, más preferentemente de 1 a 2.500 moles, lo más preferentemente de 1 a 1.000 moles con respecto a 1 mol de la suma del primer compuesto de metaloceno de Fórmula 1 y el segundo compuesto de metaloceno de Fórmula 2. Por ejemplo, se prepara una mezcla del primer compuesto de metaloceno y el aluminóxano en la que con respecto a 1 mol del primer compuesto de metaloceno, la cantidad de aluminio es de 1 a 100.000 mol, preferentemente de 1 a 5.000 mol, y a continuación se prepara otra mezcla que incluye el aluminóxano en la que con respecto a 1 mol del
10 segundo compuesto de metaloceno, la cantidad de aluminio es de 1 a 100.000 moles, preferentemente de 1 a 5.000 moles. A continuación se mezclan dos mezclas para preparar la composición catalizadora de polimerización de olefina según la presente invención.

15 La mezcla de la composición del componente catalizador se puede preparar sin limitaciones específicas. Por ejemplo, el primer y el segundo compuesto de metaloceno y el aluminóxano se pueden mezclar durante 5 minutos a 24 horas, preferentemente de 15 minutos a 16 horas simultáneamente. Alternativamente, el primer compuesto de metaloceno y el aluminóxano se mezclan primero durante 5 minutos a 10 horas, preferentemente durante 15 minutos a 4 horas para formar una primera mezcla. A continuación, el segundo compuesto de metaloceno y el aluminóxano se mezclan durante 5 minutos a 10 horas, preferentemente durante 15 minutos a 4 horas, para formar una segunda mezcla. Finalmente, la primera mezcla y la segunda mezcla se mezclan durante 5 minutos a 24 horas,
20 preferentemente durante 15 minutos a 16 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 hidrocarbonado inerte tal como heptano, hexano, benceno, tolueno, xileno o mezclas de los mismos. La temperatura del procedimiento de mezcla es de 0 a 150°C, preferentemente de 10 a 100°C. La disolución catalizadora en la que el catalizador se disuelve uniformemente en el disolvente hidrocarbonado se puede usar tal como está, o se puede usar el catalizador en estado sólido en polvo después de que se haya retirado el disolvente. El catalizador en estado de polvo sólido se puede preparar llevando a cabo una reacción de precipitación de la disolución catalizadora, y solidificando el precipitado de la reacción.

25 En la composición según la presente invención, el primer y el segundo compuesto de metaloceno y el aluminóxano pueden estar soportados por un soporte orgánico o inorgánico. Por lo tanto, la composición catalizadora de la presente invención puede existir en una forma soportada por un soporte orgánico o inorgánico (por ejemplo, sílice, alúmina, mezcla de sílice y alúmina, etc.) o una forma de una partícula insoluble del soporte, así como una forma de un polvo sólido o una disolución homogénea. Se explicará el método para poner en contacto la composición catalizadora de la presente invención con el soporte.

35 Al principio, se prepara un catalizador en estado de disolución mezclando el primer y el segundo compuesto de metaloceno y el aluminóxano y a continuación el catalizador preparado se pone en contacto con un soporte poroso (por ejemplo, un soporte de sílice que tiene tamaños de poro de 50 a 500 Å y un volumen de poro de 0,1 a 5,0 cm³/g) para formar una suspensión. A continuación, el catalizador del estado de suspensión se trata con una onda acústica u onda oscilante que tiene la frecuencia de 1 a 10.000 kHz, preferentemente de 20 a 500 kHz a de 0°C a 120°C, preferentemente de 0°C a 80°C durante 0,1 a 6 horas, preferentemente de 0,5 a 3 horas, para infiltrar uniformemente los componentes del catalizador en los poros del soporte. Y a continuación, la suspensión catalizadora se seca a vacío o flujo de nitrógeno para formar un catalizador de un estado de polvo sólido. La onda acústica u onda oscilante son preferentemente ondas ultrasónicas. Después de aplicar la onda acústica o la onda oscilante al catalizador, la etapa de soportar el catalizador sobre un soporte también puede incluir la etapa de lavar el catalizador soportado con un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en pentano, hexano, heptano,
40 isoparafina, tolueno, xileno y mezclas de los mismos.

45 Como soporte poroso, se pueden usar sin restricciones compuestos inorgánicos porosos, sales inorgánicas y compuestos orgánicos con microporos y una gran superficie específica. La forma del soporte inorgánico no está limitada si la forma se puede mantener durante el procedimiento de preparación de los catalizadores soportados, y puede estar en cualquier forma tal como polvo, partículas, escamas, láminas, y fibras. Independientemente de la forma del soporte inorgánico, la longitud máxima del soporte inorgánico es generalmente de 5 a 200 μm, preferentemente de 10 a 100 μm, la superficie específica preferida del soporte inorgánico es de 50 a 1.000 m²/g y el volumen de poro preferible es de 0,05 a 5 cm³/g. Generalmente, el soporte inorgánico se debe tratar para retirar el agua o el grupo hidroxilo del mismo antes del uso. El tratamiento se puede llevar a cabo calcinando el soporte a de 200°C a 900°C en una atmósfera inerte tal como aire, nitrógeno, argón, etc. Los ejemplos no limitantes del soporte de sal inorgánica o el soporte inorgánico incluyen sílice, alúmina, bauxita, zeolita, cloruro de magnesio (MgCl₂), cloruro de calcio (CaCl₂), óxido de magnesio (MgO), dióxido de circonio (ZrO₂), dióxido de titanio (TiO₂), trióxido de boro (B₂O₃), óxido de calcio (CaO), óxido de zinc (ZnO), óxido de bario (BaO), óxido de torio (ThO₂) y mezclas de los mismos como sílice - óxido de magnesio (SiO₂-MgO), sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃), sílice - dióxido de titanio (SiO₂-TiO₂), sílice - pentóxido de vanadio (SiO₂-V₂O₅), sílice - trióxido de cromo (SiO₂-CrO₃), o sílice - dióxido de titanio -
50 óxido de magnesio (SiO₂-TiO₂-MgO). Se puede añadir una pequeña cantidad de carbonato, sulfato o nitrato a estos compuestos. Los ejemplos no limitantes del soporte orgánico incluyen almidón, ciclodextrina, polímero sintético, etc. Los ejemplos del disolvente, que se usa para poner el catalizador de la presente invención en contacto con el

soporte, incluyen un disolvente de hidrocarburo alifático tal como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, y dodecano, un disolvente hidrocarbonado aromático tal como benceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, y tolueno, un disolvente hidrocarbonado alifático halogenado tal como diclorometano, triclorometano, dicloroetano, y tricloroetano. Cuando la composición catalizadora de polimerización de olefina según la presente invención se soporta en el soporte, cada componente de la composición catalizadora de polimerización de olefina es el mismo en la disolución o en estado sólido. La cantidad de soporte de aluminio en la composición catalizadora de polimerización de olefina es de 5 a 30 partes en peso, preferentemente de 7 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del soporte, y la cantidad de soporte de compuesto de metal de transición en la composición catalizadora de polimerización de olefina es de 0,01 a 2 partes en peso, preferentemente de 0,05 a 1,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del soporte.

A continuación, se describirá el presente procedimiento de polimerización de poliolefina. El procedimiento de polimerización incluye una etapa de polimerización de monómero de olefina, preferentemente etileno y alfa-olefina de 3 a 20 átomos de carbono bajo la composición catalizadora de la presente invención. La composición catalizadora de la presente invención puede existir en una forma soportada por un soporte inorgánico u orgánico o una forma de una partícula insoluble del soporte, así como una forma de una disolución homogénea. De este modo, la poliolefina de la presente invención se puede polimerizar en una reacción de polimerización en fase de disolución, fase en suspensión, fase en masa o fase gaseosa. Las condiciones para las reacciones de polimerización pueden variar según el estado del catalizador (de fase homogénea o heterogénea (fase soportada)), el método de polimerización (polimerización en disolución, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa), propiedades del polímero objetivo o la forma del polímero. Cuando la polimerización se lleva a cabo en una fase en disolución o en una fase en suspensión, un disolvente u olefina misma puede 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, y clorobenceno, y si es necesario, se pueden usar mezclas de los disolventes. En la polimerización o copolimerización de olefina según la presente invención, la cantidad del primer y segundo compuesto de metaloceno no está especialmente limitada. Sin embargo, la concentración del metal central del primer y segundo compuesto de metaloceno es preferentemente de 1×10^{-8} a 1×10^1 mol/l, y más preferentemente de 1×10^{-7} a 1×10^{-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, que no está especialmente limitada porque se puede variar según los reactivos, las condiciones de reacción, etc. Sin embargo, la temperatura de polimerización es generalmente de 0 a 250°C, y más preferentemente de 10 a 200°C en una polimerización en disolución, y generalmente de 0 a 120°C, y más preferentemente de 20 a 110°C en una polimerización en suspensión o en fase gaseosa. La presión de polimerización es generalmente de presión atmosférica a 500 kg/cm², preferentemente de presión atmosférica a 60 kg/cm², más preferentemente de presión atmosférica a de 10 a 60 kg/cm². La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en una reacción de tipo discontinuo, de tipo semicontinuo o de tipo continuo. La polimerización se puede llevar a cabo mediante dos o más etapas de diferentes condiciones de reacción. El peso molecular y la distribución de 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 usando un reactor convencional de un solo bucle, reactor de fase gaseosa, reactor de ICFB (lecho fluidizado de circulación interna) (Con referencia a las patentes coreanas números 10-981612, 10-999543 y 10-999551 etc.).

En la presente invención, la poliolefina se puede polimerizar mediante una polimerización principal y una prepolimerización. En el procedimiento de prepolimerización, el polímero o copolímero de olefina se produce en la cantidad de 0,05 a 500 g, preferentemente de 0,1 a 300 g, y más preferentemente de 0,2 a 100 g con respecto a 1 g del catalizador de olefina. Los ejemplos de la olefina apropiada para la prepolimerización incluyen α -olefina de 2 a 20 átomos de carbono, 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 es preferible que la olefina para la prepolimerización sea la misma para la polimerización principal.

Como monómero de olefina que constituye la poliolefina según la presente invención, se puede usar olefina alifática lineal de 2 a 12, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, olefinas cíclicas de 3 a 24, preferentemente de 3 a 18 átomos de carbono, dienos, trienos, y estirenos. Un ejemplo de olefina alifática lineal incluye 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, o 3,4-dimetil-1-hexeno. Un ejemplo de olefinas cíclicas incluye ciclopenteno, ciclobuteno, ciclohexeno, 3-metilciclohexeno, cicloocteno, tetraciclodeceno, octaciclodeceno, diciticlopentadieno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, 5-etil-2-norborneno, 5-isobutil-2-norborneno, 5,6-dimetil-2-norborneno, 5,5,6-trimetil-2-norborneno, y etilenonorborneno. Los dienos y trienos preferibles incluyen un polieno de 4 a 26 átomos de carbono que tiene dos o tres dobles enlaces. Los ejemplos específicos de los dienos y los trienos incluyen 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,9-decadieno, y 2-metil-1,3-butadieno.

Los ejemplos preferibles de los estirenos incluyen estireno o estireno sustituido, 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, y un grupo alquilo halogenado. Los monómeros de olefina se pueden polimerizar para formar un homopolímero, un copolímero alternante, un copolímero al azar o un copolímero de bloques.

Preferentemente, la resina de poliolefina de la presente invención es 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-eicoceno, norborneno, norbornadieno, etilidenonorborneno, fenilnorborneno, vinilnorborneno, dicitropentadieno, 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 se selecciona de un grupo de etileno, propileno y una mezcla de los mismos y un componente auxiliar. Es preferible contener 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.

La presente invención también proporciona un copolímero de poliolefina preparado mediante el presente método de polimerización y un producto moldeado que contiene el copolímero de poliolefina. Los ejemplos del producto moldeado incluyen 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, un producto moldeado por espuma, un producto moldeado por inyección, láminas, películas, fibras, monofilamentos, tela no tejida y tubos.

Modo para la invención

A continuación, se proporcionan los ejemplos preferibles para una mejor comprensión de la presente invención.

En los siguientes ejemplos, el catalizador se produjo con el método Schlenk en el que el aire y la humedad se bloquearon completamente, y específicamente, el procedimiento y operación de los reactivos y sustancias sensibles al aire se realizaron en un tubo de Schlenk (conducción de Schlenk) o en una caja de guantes llena de nitrógeno. Los reactivos se compraron típicamente de Sigma-Aldrich Chemical Company, y se usaron sin purificación adicional, y se usó un nitrógeno purificado y seco como gas inerte. Se compraron cloruro de circonio (IV) (99,5%) y n-butil-litio de Boulder Scientific Company y Aldrich Chemical Company, y se usaron tal cual. El dicloruro de bis[isobutilciclopentadienil]circonio y el dicloruro de bis[n-butilciclopentadienil]circonio se compraron comercialmente tal como Chemtura. Además, todo el disolvente se secó con sodio metálico e hidruro de calcio en atmósfera de nitrógeno inerte. En la presente memoria descriptiva y ejemplos, el método para medir la propiedad física respectiva es el siguiente. En la memoria descriptiva y en los Ejemplos, se midieron varias propiedades de la siguiente manera.

(1) Densidad: La densidad se midió según la ASTM 1505 y la ASTM D 1928

(2) Índice de fusión (MIE, 2,16 kg / 10 minutos): el MIE se midió según la ASTM D1238 a 190°C.

(3) MIE de alta carga (MIF, 21,6 kg / 10 minutos): el MIF se midió según la ASTM D1238 a 190°C.

(4) Respuesta de cizalladura (SR): MIF / MIE

(5) Peso molecular y distribución del peso molecular (polidispersidad): se midieron usando GPC (sistema Polymer Laboratory Inc. 220) de la siguiente manera. Como columnas de separación, se usaron dos Olexis y una de guarda, y la temperatura de la columna se mantuvo a 160°C. Como calibración, se usó un poliestireno estándar establecido por Polymer Laboratory Inc., y como eluyente, se usó triclorobenceno que contenía 0,0125% en peso de BHT (antioxidante). Se prepararon muestras en una proporción de 0,1 ~ 1 mg/ml, la cantidad de inyección era de 0,2 ml, el tiempo de inyección era de 30 minutos, el caudal de la bomba se mantuvo a 1,0 ml/min, el tiempo de medida era de 30 a 60 minutos. Después de que se realizó la calibración universal usando materiales estándar de poliestireno de Easical A y Easical B (Producidos por Agilent Technologies), la conversión a polietileno se llevó a cabo para medir el peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio ζ (Mz). Como detector, se usó un detector de 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 en número.

(6) PENT: el PENT se midió según la ASTM D1473. El chip de ensayo se preparó a partir de una lámina de prensa que tiene un grosor de 6 mm usando una presión hidráulica térmica fijada a 190°C (producida por Shindong Metal Industrial Co., Ltd.), con una presión de 100 kg/cm². Se formaron muescas en tres lados del chip de ensayo (la muesca en el lado ancho tiene una profundidad de 2,5 mm, y la muesca en el lado poco ancho tiene una profundidad de 1 mm). Los chips de ensayo se colocaron en una cámara a 95°C en la que se fijaron la parte superior y la parte inferior del chip de ensayo y se aplicó una presión de 3,7 MPa para medir por ello el tiempo de fallo del chip de ensayo.

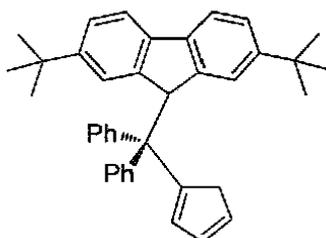
Ejemplo de fabricación 1. Preparación del segundo compuesto de metaloceno

A. Síntesis de 1-(ciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano

Después de que el 2,7-di-terc-butilfluoreno (39,21 mmol, 10,907 g) se disolvió en tetrahidrofurano (THF, 53 ml), se

enfrió con agua de hielo, y una disolución de n-butil-litio-hexano (2,5 M, 41,166 mmol, 16,47 ml) se añadió a la disolución enfriada con una jeringa y a continuación se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Después de enfriar de nuevo esta disolución con agua de hielo, una disolución en la que se disolvió 6,6-difenilfulveno (39,21 mmol, 9,029 g) en tetrahidrofurano (THF, 50 ml) se añadió a la disolución enfriada con una cánula y a continuación se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de la finalización de la reacción, se añadió una disolución acuosa de cloruro de amonio a un producto de reacción. La capa orgánica se extrajo del producto de reacción usando un embudo de separación, y se secó en sulfato de magnesio anhidro. Subsecuentemente, el disolvente se retiró a vacío del producto de reacción, a continuación se llevó a cabo la purificación con el cloroformo y el metanol para obtener un compuesto sólido de la siguiente Fórmula 6 (rendimiento: 65%).

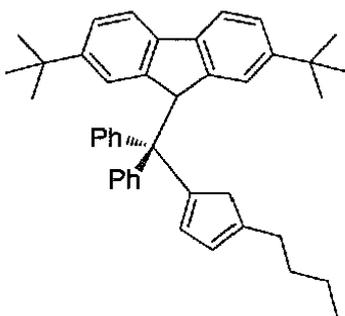
10 Fórmula 6



B. Síntesis de 1-(butilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano

Después de que el compuesto de Fórmula 6 (12,793 mmol, 6,508 g) se disolvió en tetrahidrofurano (THF, 150 ml), se enfrió a -78°C , se añadió una disolución de n-butil-litio-hexano (2,5 M, 12,793 mmol, 5,1 ml) a la disolución enfriada con una jeringa y a continuación se agitó durante 2 horas manteniendo la temperatura a -78°C . Manteniendo la temperatura, se añadió 1-bromobutano (14,072 mmol, 1,928 g, 1,51 ml) a la disolución agitada con una jeringa y a continuación la mezcla se agitó durante 2 horas, y de nuevo se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. Una vez completada la reacción, el disolvente se retiró a vacío del producto de reacción, y el producto se disolvió en diclorometano como disolvente y a continuación se llevó a cabo la filtración para retirar las sustancias no disueltas. Subsecuentemente, se añadió metanol a la disolución filtrada para obtener un compuesto sólido de la siguiente Fórmula 7 (Rendimiento: 70%).

Fórmula 7

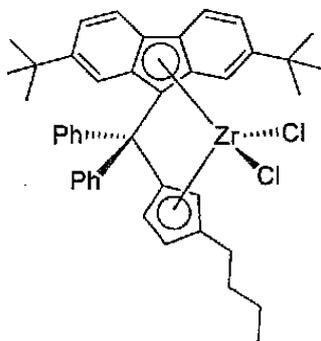


C. Síntesis de dicloruro de 1-(n-butilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetilideno circonio

Después de que el compuesto de Fórmula 7 (4,217 mmol, 2,38 g) se disolvió en éter dietílico (25 ml), se enfrió con agua de hielo y se añadió disolución de n-butil-litio-hexano (2,5 M, 10,121 mmol, 4,1 ml) a la disolución enfriada con una jeringa y a continuación se agitó a temperatura ambiente durante 12 horas. La suspensión que se preparó añadiendo cloruro de circonio (4,217 mmol, 0,968 g) a hexano (28 ml) se añadió sobre la disolución de reacción con una cánula y a continuación la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. Una vez completada la reacción, se retiró el disolvente del producto de reacción a vacío. A continuación, el producto se disolvió en disolvente de diclorometano y se llevó a cabo la filtración para retirar las sustancias no disueltas. Subsecuentemente, el disolvente de la disolución filtrada se retiró de nuevo a vacío, y el procedimiento de lavado se llevó a cabo usando hexano como disolvente para obtener un compuesto sólido de la siguiente Fórmula 8 (rendimiento: 88%).

35

Fórmula 8

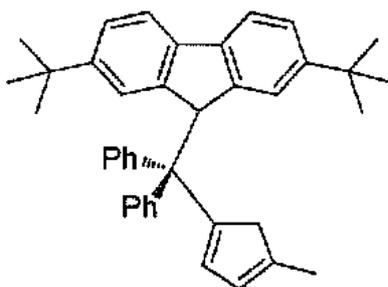


Ejemplo de fabricación 2. Preparación del segundo compuesto de metaloceno

A. Síntesis de 1-(metilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano

- 5 Excepto por el uso de yoduro de metilo en lugar de 1-bromobutano, se obtuvo un compuesto sólido de la siguiente fórmula 9 de la misma manera que en la etapa B del ejemplo de fabricación 1.

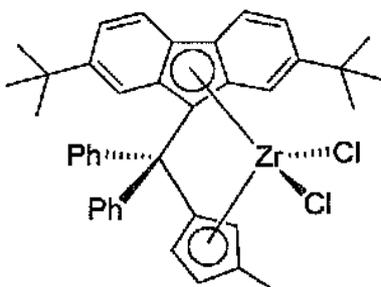
Fórmula 9



B. Síntesis del dicloruro de 1-(metilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetilideno circonio

- 10 Excepto por el uso del compuesto de la Fórmula 9 en lugar del compuesto de la Fórmula 7, se obtuvo un compuesto de la siguiente Fórmula 10 de la misma manera que en la etapa C del ejemplo de fabricación 1.

Fórmula 10

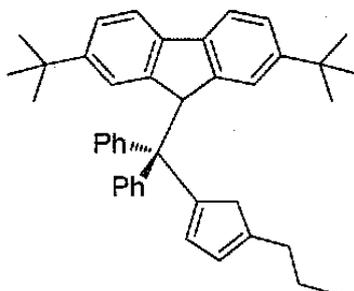


Ejemplo de fabricación 3. Preparación del segundo compuesto de metaloceno

- 15 A. Síntesis de 1-(n-propilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetano.

Excepto por el uso de 1-bromopropano en lugar de 1-bromobutano, se obtuvo un compuesto sólido de la siguiente Fórmula 11 de la misma manera que en la etapa B del ejemplo de fabricación 1.

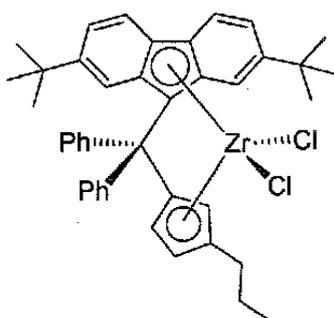
Fórmula 11



B. Síntesis del dicloruro de 1-(n-propilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetilideno circonio

5 Excepto por el uso del compuesto de la Fórmula 11 en lugar del compuesto de la Fórmula 7, se obtuvo un compuesto de la siguiente Fórmula 12 de la misma manera que en la etapa C del ejemplo de fabricación 1.

Fórmula 12



Ejemplos 1 a 11 y ejemplos comparativos 1 a 6. Preparación de catalizador soportado

10 Según la siguiente Tabla 1, un primer compuesto de metalloceno, el segundo compuesto de metalloceno preparado a partir de los Ejemplos de Fabricación y metilaluminoxano (MAO, Albemarle Co., Ltd, disolución al 10% en tolueno) se vertieron en un matraz de 500 ml en atmósfera de nitrógeno y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 60 minutos. Se añadió una sílice calcinada (SiO₂) a la mezcla agitada a 250°C, y a continuación se aplicó una onda ultrasónica a la misma durante 1 hora para retirar el sobrenadante. Se llevó a cabo un lavado con hexano dos veces para retirar las partículas sólidas restantes, y se llevó a cabo un secado a vacío para preparar un catalizador soportado que fluye libremente del tipo de polvo sólido. La cantidad de inyección del primer compuesto de metalloceno se controló como una relación de 20 a 80% en moles al considerar una actividad de cada segundo compuesto de metalloceno. La cantidad de aluminio del catalizador soportado era de 12,5 a 13,0% en peso, y una cantidad de circonio era de 0,2 a 0,3% en peso. Una relación en moles de aluminio a circonio se controló de 80 a 230.

20 Tabla 1

	Primer metalloceno		Segundo metalloceno		MAO (ml)	Sílice (g)
	Tipo	(g)	Tipo	(g)		
Ejemplo 1	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,078	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,093	50	10
Ejemplo 2	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,065	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,116	50	10
Ejemplo 3	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,107	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,187	50	10
Ejemplo 4	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,058	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,128	50	10
Ejemplo 5	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,052	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,139	50	10
Ejemplo 6	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,043	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,155	50	10
Ejemplo 7	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,071	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,255	50	10
Ejemplo 8	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,032	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,174	50	10

Ejemplo 9	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,053	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,286	50	10
Ejemplo 10	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,094	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,501	50	10
Ejemplo 11	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,043	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,305	50	10
Ejemplo comparativo 1	(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,071	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,255	50	10
Ejemplo comparativo 2	(n-BuInd) ₂ ZrCl ₂	0,106	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,038	25	5
Ejemplo comparativo 3	(Me ₄ Cp)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,069	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂	0,061	25	5
Ejemplo comparativo 4	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,071	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(MeCp)ZrCl ₂	0,24	50	10
Ejemplo comparativo 5	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,107	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-PrCp)ZrCl ₂	0,187	50	10
Ejemplo comparativo 6	(i-BuCp) ₂ ZrCl ₂	0,106	Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(n-BuCp)ZrCl ₂ Ph ₂ C(2,7-t-BuFlu)(MeCp)ZrCl ₂	0,141 0,047	50	10

Ejemplos 12 a 22. Copolimerización de etileno/1-hexeno y ensayo de propiedades físicas del copolímero.

Un isobutano y etileno fluyeron a un reactor de autoclave inoxidable de 2 l equipado con una camisa a la que se puede suministrar un agua de refrigeración externa para controlar la temperatura de polimerización, una vez y cinco veces respectivamente a alrededor de 110°C, retirando por ello las impurezas, y el reactor se bajó a una temperatura de 80°C. Se añadieron isobutano (900 ml) y trietilaluminio (TEAL, 0,02 mmol) de un eliminador de impurezas al reactor limpio y la mezcla se agitó a 80°C. Isobutano (100 ml) y el catalizador soportado (alrededor de 60 mg) preparado en los Ejemplos 1 a 11 se inyectaron al reactor, y a continuación 1-hexeno (% en peso, entrada de 1-hexeno con respecto al etileno inyectado) e hidrógeno (mg/kgC₂, entrada (mg) de hidrógeno con respecto a 1 kg de etileno inyectado) se inyectaron al reactor según las siguientes tablas 2 y 3, mientras se inyectaba etileno para que la presión parcial de etileno fuera de 160 psig. A continuación, manteniendo la presión total del reactor a cada temperatura de reacción, la polimerización se llevó a cabo durante 60 a 120 minutos. Durante la polimerización, la presión parcial de etileno se mantenía constantemente, 1-hexeno e hidrógeno se introdujeron continuamente junto con el etileno. Después de que se completó la polimerización, el 1-hexeno e isobuteno sin reaccionar se drenaron, y a continuación se abrió el reactor para recoger un polímero (copolímero) que fluye libremente. Una actividad del catalizador (gPE/gCat-h), y un peso molecular (Mw/1000: peso molecular promedio en peso), polidispersidad (MWD), índice de fusión E (MIE, g/10 min), índice de fusión a alta carga F (MIF, g/10 min), relación de índice de fusión (SR (MIF/MIE)), densidad del polímero producido, etc. se midieron y los resultados se muestran en las tablas 2 y 3. En la siguiente tabla 2, la relación de tipo I representa una relación del primer compuesto de metalloceno en el compuesto de metalloceno total.

Tabla 2

	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Catalizador	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Relación de Tipo I (% en moles)	60	50	50	45	40	33
Relación en moles de Al/Zr	230	230	140	230	230	230
TEAL (mmol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Temperatura de polimerización (°C)	90	90	90	90	90	90
Tiempo de uso de polimerización (min)	60	60	60	60	60	60
etileno (psig)	160	160	160	160	160	160
1-hexeno (% en peso)	7	7	7	7	7	7
hidrógeno (ppm)	100	100	100	100	100	100
actividad	5032	5922	6776	5567	4325	4317
Distribución de peso	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal

ES 2 681 036 T3

molecular						
Mw/1000	138	137	124	132	169	249
MWD	8,88	7,94	15,07	10,16	11,32	6,25
MIE	0,50	0,33	0,24	0,29	0,16	0,02
MIF	48,06	35,63	32,81	35,63	13,25	1,72
SR (F/E)	95,4	109,0	137,8	122,5	83,9	90,5
Densidad	0,940	0,938	0,942	0,937	0,937	0,941

Tabla 3

	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Catalizador	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Relación de Tipo I (% en moles)	33	25	25	25	20
Relación en moles de Al/Zr	140	230	140	80	140
TEAL (mmol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Temperatura de polimerización (°C)	85	75	75	75	75
Tiempo de uso de polimerización (min)	60	120	120	120	120
etileno (psig)	160	130	130	130	130
1-hexeno (% en peso)	7	15	7	15	7
hidrógeno (ppm)	200	300	200	300	200
Actividad	5424	2433	2053	3867	1852
Distribución de peso molecular	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal
Mw/1000	162	237	170	233	123
MWD	19,73	11,06	19,55	8,50	16,88
MIE	0,26	0,03	0,21	0,02	0,89
MIF	9,85	2,10	19,50	2,79	27,93
SR (F/E)	37,8	77,6	95,6	116,2	31,3
Densidad	0,937	0,922	0,943	0,923	0,935

5 Ejemplos comparativos 7 a 12. Copolimerización de etileno/1-hexeno y ensayo de propiedades físicas del copolímero.

Usando el catalizador soportado preparado en los Ejemplos Comparativos 1 a 6, se preparó copolímero usando la misma manera que en el Ejemplo 12, y se ensayaron las propiedades físicas del copolímero polimerizado y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 4.

Tabla 4

	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo Comparativo 11	Ejemplo Comparativo 12.
Catalizador	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Relación de Tipo I (% en moles)	33	80	67	40	50	50
Relación en moles de Al/Zr	140	140	140	140	140	140
TEAL (mmol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Temperatura de polimerización (°C)	75	85	85	85	85	85
Tiempo de uso de polimerización (min)	120	60	60	60	60	60
etileno (psig)	130	160	160	160	160	160
1-hexeno (% en peso)	7	7	7	7	7	7
hidrógeno (ppm)	200	400	200	200	100	100
actividad	2067	1470	3175	887	2130	2975
Distribución de peso molecular	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal	bimodal
Mw/1.000	129	356	291	290	133	248
MWD	46,99	24,02	10,34	73,46	13,67	14,25
MIE	0,41	0,02	0,02	-	0,14	0,04
MIF	34,44	4,068	1,622	13,77	18,79	2,8
SR (F/E)	83,2	215,2	101,4	>1000	135,2	71,8
Densidad	0,935	0,947	0,939	0,948	0,941	0,945

Además, con respecto al copolímero obtenido en los ejemplos comparativos 7 y 8, se realizó el análisis de GPC-IR para determinar la distribución del comonomero, y los resultados se muestran en la Fig. 1 y Fig. 2 respectivamente. En la Fig. 1 y Fig. 2, M es un peso molecular, w es una relación en peso del copolímero, una línea continua azul indica una curva de GPC que muestra una distribución de peso molecular, y un punto rojo indica una distribución de SCB (ramificación de cadena corta) en la cadena molecular, a saber, representa el número de comonomeros contenido por 1.000 átomos de carbono en cada área de peso molecular que se expresa como una curva de GPC. Como se muestra en la Fig. 1 y Fig. 2, se puede ver que en el copolímero obtenido en los ejemplos comparativos 7 y 8, la cantidad de comonomero es mucha en una porción de bajo peso molecular y relativamente poca en una porción de alto peso molecular. Además, se puede ver en la Fig. 2 que el control del peso molecular puede no ser fácil debido a que el compuesto de dicloruro de bis-n-butilindenilcirconio usado como el primer compuesto de metaloceno en el ejemplo comparativo 8 tiene una reactividad de hidrógeno considerablemente baja. Además, con respecto al copolímero obtenido en los Ejemplos 13, 18 y 22, se realizó el análisis de GPC-IR para determinar la distribución del comonomero, y los resultados se muestran en la Fig. 3 a la Fig. 5 respectivamente. En la Fig. 3 a la Fig. 5, se puede ver que en el copolímero copolimerizado según la presente invención, la cantidad de comonomero es pequeña en una porción de bajo peso molecular y relativamente más en una porción de alto peso molecular. Además, en el segundo compuesto de metaloceno, si el número de carbonos del sustituyente unido al ligando es menor (Ejemplo comparativo 10), la actividad del segundo compuesto de metaloceno es baja en comparación con el

primer compuesto de metaloceno, y la diferencia de peso molecular entre el primer compuesto de metaloceno y el segundo compuesto de metaloceno es demasiado grande. Por consiguiente, las propiedades físicas empeoran significativamente siendo SR 1.000 o superior, y un estado de apariencia muy malas condiciones, es difícil de aplicar como producto comercial.

- 5 Además, para evaluar las propiedades físicas a largo plazo del polímero obtenido en los Ejemplos 14, 18, 20 y los Ejemplos Comparativos 7, 10, 11, 12, se realizó el análisis PENT y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5

	Ejemplo 14	Ejemplo 18	Ejemplo 20	Ejemplo 22	Ejemplo 7	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Catalizador	Ejemplo 3	Ejemplo 7	Ejemplo 9	Ejemplo 11	Ejemplo 1	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Mw/1.000	124	162	170	123	129	290	133	248
MWD	15,07	19,73	19,55	16,88	46,99	73,46	13,67	14,25
MIE	0,24	0,26	0,21	0,89	0,41	-	0,14	0,04
SR (F/E)	137,8	37,8	95,6	31,3	83,2	>1000	135,2	71,8
Densidad	0,942	0,937	0,943	0,935	0,935	0,948	0,941	0,945
Lámina PENT (h): 3,6 MPa a 95°	Más de 800	Más de 800	Más de 800	Más de 800	Fractura a 75	Fractura a 50	Fractura a 174	Fractura a 182

- 10 En la Tabla 5, los copolímeros (Ejemplos 14, 18, 20 y 22) eran excelentes en propiedades físicas a largo plazo (tiempo de fractura) en comparación con los copolímeros (Ejemplo Comparativo 7). Los copolímeros (Ejemplos 14, 18, 20 y 22) se obtuvieron usando un compuesto de dicloruro de bis(isobutilciclopentadienil)circonio que tiene un sustituyente que muestra el efecto de impedimento estérico, como el primer compuesto de metaloceno, mientras que los copolímeros (Ejemplo comparativo 7) se obtuvieron usando un compuesto de dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio que tiene un sustituyente que muestra un bajo efecto de impedimento estérico, como el primer compuesto de metaloceno. Por lo tanto, aunque se usa el mismo segundo compuesto de metaloceno, se puede ver que el impedimento estérico del sustituyente del primer compuesto de metaloceno influye significativamente en las propiedades físicas a largo plazo del polímero. A saber, se puede ver que a medida que se reduce la cantidad de comonómero en la porción de bajo peso molecular por el impedimento estérico del primer compuesto de metaloceno, se mejoraron las propiedades físicas a largo plazo del copolímero.

- Además, los copolímeros (Ejemplos 14, 18, 20 y 22) eran sustancialmente superiores en las propiedades físicas (tiempo de fractura) a largo plazo, en comparación con los copolímeros (Ejemplos Comparativos 10, 11 y 12). Los copolímeros (Ejemplos 14, 18, 20 y 22) se obtuvieron usando un compuesto de dicloruro de 1-(n-butilciclopentadienil)-1-(2,7-di-terc-butilfluorenil)-1,1-difenilmetilidene circonio que tiene un sustituyente hidrocarbonilo de 4 o más número de carbonos, como el segundo compuesto de metaloceno, para suprimir la introducción de LCB, inducir solo comonómero y mejorar la actividad de polimerización, mientras que los copolímeros (Ejemplos comparativos 10, 11 y 12) se obtuvieron usando un compuesto que tiene un sustituyente hidrocarbonilo de 3 o menos número de carbonos como el segundo compuesto de metaloceno. Además, las propiedades físicas a largo plazo de los copolímeros (ejemplos comparativos 6 y 12) se redujeron notablemente. Los copolímeros (Ejemplos comparativos 6 y 12) se obtuvieron como el segundo compuesto de metaloceno, usando tanto el sustituyente hidrocarbonilo de 4 o más número de carbonos, es decir, un compuesto que incluye un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo n-butilo (n-Bu) y el sustituyente hidrocarbonilo de 3 o menos número de carbonos, a saber, un compuesto que incluye un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo metilo (Me). Es decir, como se muestra en los Ejemplos comparativos 6 y 12, en el caso de usar el metaloceno que incluye un grupo ciclopentadienilo que tiene un sustituyente hidrocarbonilo de 3 o menos número de carbonos, las propiedades físicas de PENT se reducen. Por lo tanto, en el segundo metaloceno de la presente invención, el número de carbonos del sustituyente hidrocarbonilo unido al grupo ciclopentadienilo de L4 debería ser de 4 a 10. Si el metaloceno en el que está contenido el número de carbonos del sustituyente hidrocarbonilo es menor de 4, la introducción de LCB no se puede bloquear para reducir las propiedades físicas de PENT, por lo tanto, no es deseable. En detalle, se puede ver que aunque se usa el mismo primer compuesto de metaloceno, el número de carbonos del sustituyente del segundo compuesto de metaloceno influye considerablemente en las propiedades físicas a largo plazo del polímero. Típicamente, se ha sabido que cuando la LCB se introduce en la porción de alto peso molecular, las propiedades físicas a largo plazo se reducen, y cuando el comonómero se introduce en la porción de alto peso molecular, las propiedades físicas a largo plazo se mejoran debido al fenómeno de entrelazado de SCB, que explica la diferencia de propiedades físicas a largo plazo

entre los polímeros de los Ejemplos 14, 18, 20 y 22 y los polímeros de los Ejemplos Comparativos 10, 11 y 12. Por lo tanto, se puede confirmar que el compuesto de metalloceno que tiene un sustituyente de 4 o más números de carbono puede suprimir la introducción de LCB e inducir solo la introducción del comonomero. Además, en la Fig. 3, Fig. 4 y Fig. 5, se puede confirmar que en la copolimerización preparada según la presente invención, la cantidad del comonomero de la porción de alto peso molecular era relativamente alta en comparación con la de la porción de bajo peso molecular.

Además, con respecto al copolímero obtenido en el Ejemplo 18, la relación del peso molecular y la viscosidad intrínseca (IV) medida por GPC se mostró en la Fig. 6. En la Fig. 6, el eje horizontal representa el peso molecular, y el eje vertical representa la viscosidad intrínseca. Como se muestra en la Fig. 6, en el copolímero polimerizado según la presente invención, dado que la viscosidad intrínseca aumenta linealmente según un aumento del peso molecular, se puede ver que no hay LCB en la porción de alto peso molecular. Por otro lado, la viscosidad intrínseca no aumenta linealmente sino que aumenta logarítmicamente según un aumento del peso molecular, se puede juzgar que la LCB está en la porción de alto peso molecular. La Fig. 7 es un resultado del análisis de GPC (distribución del peso molecular) de los copolímeros obtenidos en los Ejemplos 14, 18, 20 y 22, y la Fig. 8 es un resultado del análisis de GPC (distribución del peso molecular) de los copolímeros obtenidos en los ejemplos comparativos 6, 9, 10 y 11. Como se puede ver en la Fig. 7 y Fig. 8, la distribución de todos los pesos moleculares de los polímeros obtenidos del Ejemplo y Ejemplo Comparativo de la presente invención representa una forma de la bimodal, y la forma de la bimodal se puede cambiar cambiando la relación del primer compuesto de metalloceno.

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal, que consiste en:

(i) por lo menos un primer compuesto de metalloceno representado por la siguiente Fórmula 1;

(ii) por lo menos un segundo compuesto de metalloceno representado por la siguiente Fórmula 2; y

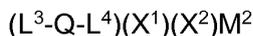
5 (iii) por lo menos un cocatalizador seleccionado de grupos aluminoxano representado por las siguientes Fórmulas 3, 4 y 5,

Fórmula 1



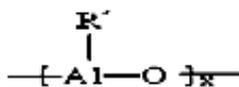
10 en la Fórmula 1, M¹ es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf); (L¹) y (L²) son independientemente, un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 3 a 10 átomos de carbono en el que está contenido por lo menos un carbono terciario o cuaternario; (X¹) y (X²) son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono,

Fórmula 2

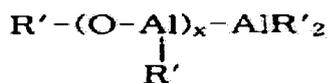


15 en la Fórmula 2, M² es Ti, Zr o Hf; (L³) es un grupo fluorenilo que tiene dos grupos alquilo de 4 a 10 átomos de carbono en el que está contenido carbono cuaternario; (L⁴) es un grupo ciclopentadienilo que tiene por lo menos un grupo alquilo de 4 a 10 átomos de carbono; (Q) es un grupo funcional de reticulación representado por la Fórmula Q¹R¹R², Q¹ es un átomo de carbono (C), átomo de silicio (Si) o átomo de germanio (Ge), R¹ y R² son independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono; (X¹) y (X²) son independientemente F, Cl, Br, I o grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono,

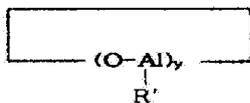
Fórmula 3



Fórmula 4



25 Fórmula 5



en las Fórmulas 3, 4 y 5, R' es un grupo hidrocarbonilo, x es un número entero de 1 a 70 e y es un número entero de 3 a 50.

30 2. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según la reivindicación 1, en la que (L¹) y (L²) en la Fórmula 1 cada uno es diferente del otro, y es un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 3 a 10 átomos de carbono, que contiene por lo menos un carbono terciario o cuaternario, pero no contiene grupo arilo.

35 3. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según la reivindicación 1, en la que (L¹) y (L²) en la Fórmula 1 son iguales, y es un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 3 a 10 átomos de carbono, que contiene por lo menos un carbono terciario o cuaternario, pero no contiene grupo arilo.

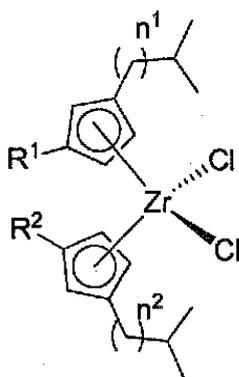
4. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que (L⁴) en la Fórmula 2 es un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 4 a 10 átomos de carbono que no contiene un grupo arilo.

5. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según la reivindicación 4, en la que (L⁴) en la Fórmula 2 es un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 4 a 7 átomos de carbono que no contiene un grupo arilo.

6. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que R¹ y R² en la Fórmula 2 son iguales entre sí y son un grupo arilo de 6 a 10 átomos de carbono.

7. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el primer compuesto de metaloceno representado por la Fórmula 1 es un compuesto representado por la siguiente Fórmula 1m,

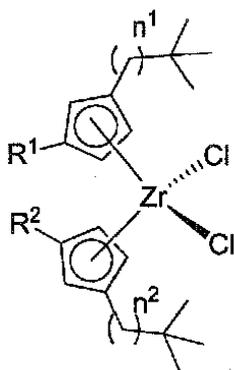
10 Fórmula 1m



en la fórmula 1m, R¹ y R² son independientemente un átomo de hidrógeno o grupo metilo, y n¹ y n² son independientemente un número entero de 1 a 3.

8. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el primer compuesto de metaloceno representado por la Fórmula 1 es un compuesto representado por la siguiente Fórmula 1n,

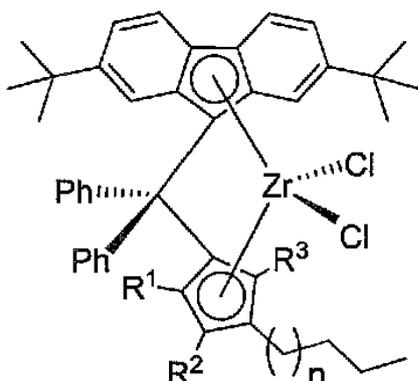
Fórmula 1n



en la fórmula 1n, R¹ y R² son independientemente un átomo de hidrógeno o grupo metilo, y n¹ y n² son independientemente un número entero de 1 a 3.

9. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el segundo compuesto de metaloceno representado por la Fórmula 2 es un compuesto representado por la siguiente Fórmula 2d,

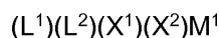
Fórmula 2d



en la fórmula 2d, R¹, R² y R³ son independientemente un átomo de hidrógeno o grupo metilo, y n es independientemente un número entero de 1 a 3.

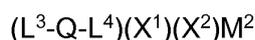
- 5 10. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la cantidad del segundo compuesto de metaloceno representado por la Fórmula 2 es de 0,01 a 100 moles con respecto a 1 mol del primer compuesto de metaloceno representado por la Fórmula 1, y la cantidad de aluminio del aluminoxano es de 1 a 100.000 moles con respecto a 1 mol de suma del primer compuesto de metaloceno de Fórmula 1 y el segundo compuesto de metaloceno de Fórmula 2.
- 10 11. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el primer y segundo compuesto de metaloceno y el aluminoxano están soportados por un soporte orgánico o inorgánico.
12. La composición catalizadora para preparar una resina de poliolefina multimodal según la reivindicación 11, en la que la cantidad de aluminio en la composición catalizadora es de 5 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del soporte, y la cantidad de compuesto de metal de transición en la composición catalizadora es de 0,01 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del soporte.
- 15 13. Un método para polimerizar poliolefina que comprende una etapa de polimerizar monómero de olefina en presencia de una composición catalizadora que consiste en
- 20 (i) por lo menos un primer compuesto de metaloceno representado por la siguiente Fórmula 1; (ii) por lo menos un segundo compuesto de metaloceno representado por la siguiente Fórmula 2; y (iii) por lo menos un cocatalizador seleccionado de grupos aluminoxano representados por las siguientes Fórmulas 3, 4 y 5,

Fórmula 1



- 25 en la Fórmula 1, M¹ es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf); (L¹) y (L²) son independientemente, un grupo ciclopentadienilo que tiene un grupo alquilo de 3 a 10 átomos de carbono en el que está contenido por lo menos un carbono terciario o cuaternario; (X¹) y (X²) son independientemente F, Cl, Br, I o un grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono,

Fórmula 2

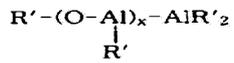


- 30 en la Fórmula 2, M² es Ti, Zr o Hf; (L³) es un grupo fluorenilo que tiene dos grupos alquilo de 4 a 10 átomos de carbono en el que está contenido carbono cuaternario; (L⁴) es un grupo ciclopentadienilo que tiene por lo menos un grupo alquilo de 4 a 10 átomos de carbono; (Q) es un grupo funcional de reticulación representado por la Fórmula Q¹R¹R², Q¹ es un átomo de carbono (C), átomo de silicio (Si) o átomo de germanio (Ge), R¹ y R² son independientemente hidrógeno o grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono; (X¹) y (X²) son
- 35 independientemente F, Cl, Br, I o grupo hidrocarbonilo de 1 a 10 átomos de carbono,

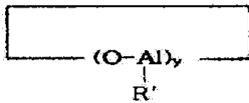
Fórmula 3



Fórmula 4



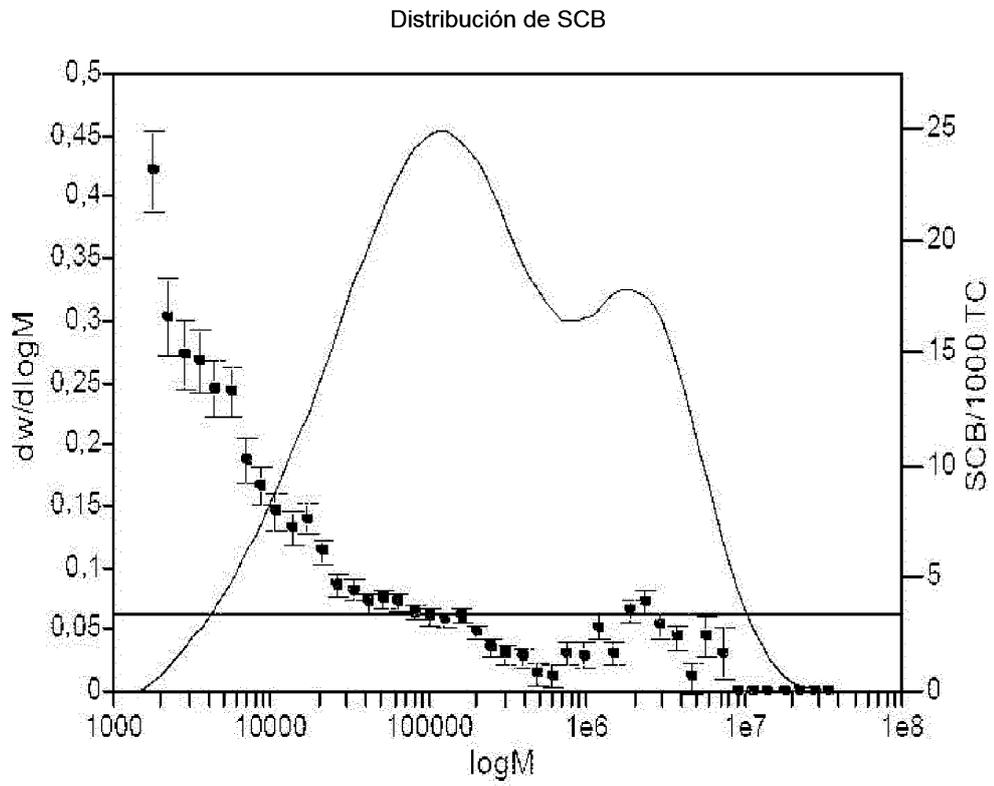
5 Fórmula 5



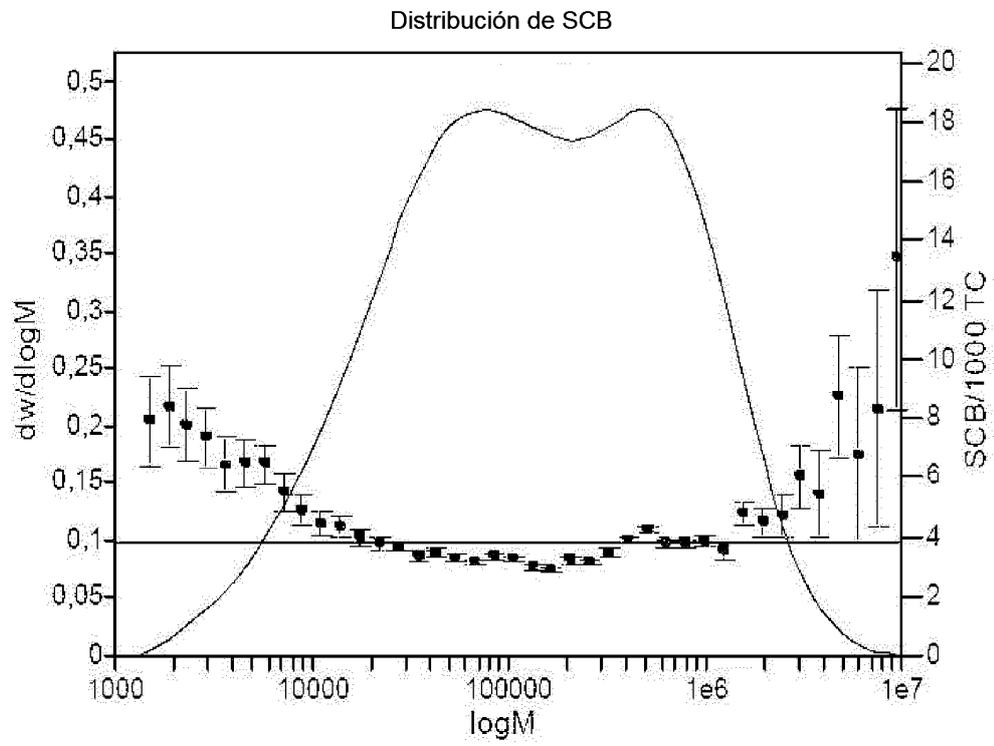
en las Fórmulas 3, 4 y 5, R' es un grupo hidrocarbonilo, x es un número entero de 1 a 70 e y es un número entero de 3 a 50.

14. Un copolímero de poliolefina preparado por el método según la reivindicación 13.
- 10 15. Un producto moldeado que contiene copolímero de poliolefina preparado por el método según la reivindicación 13.

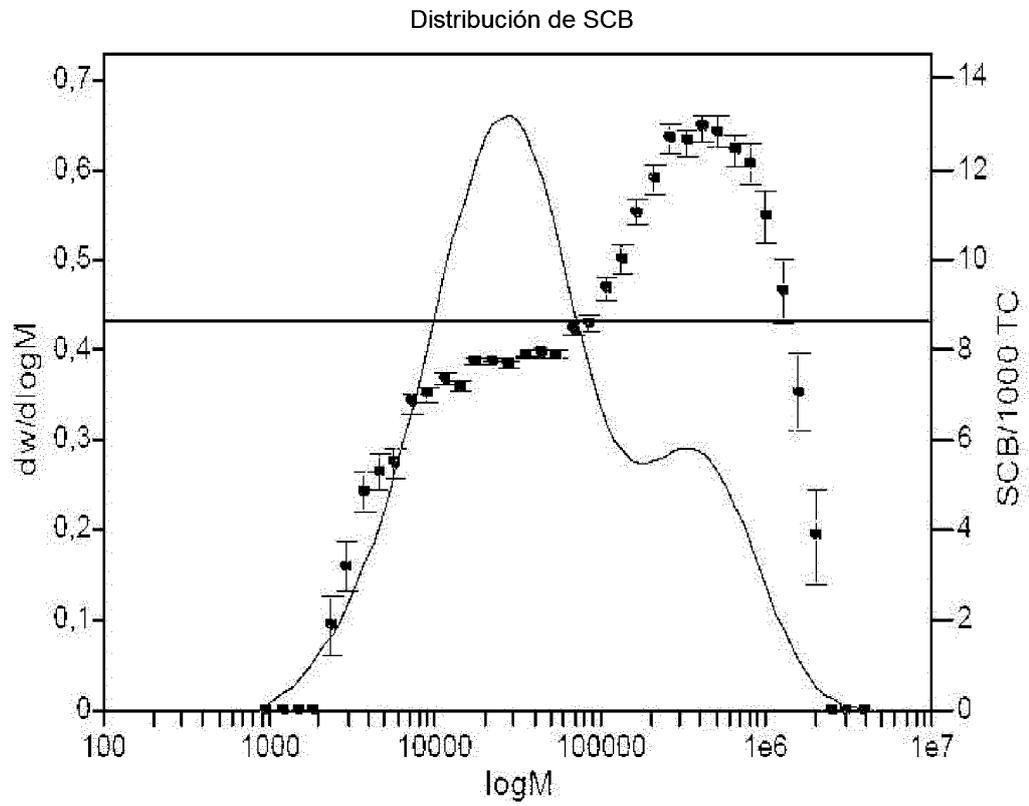
【Fig.1】



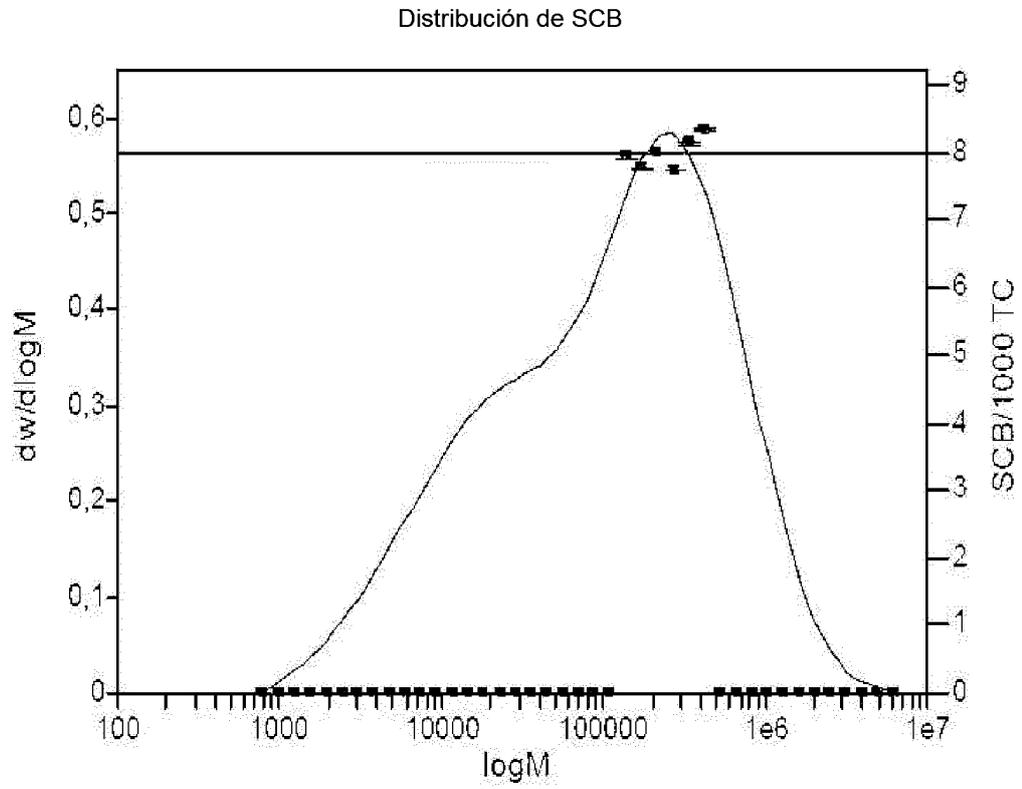
【Fig.2】



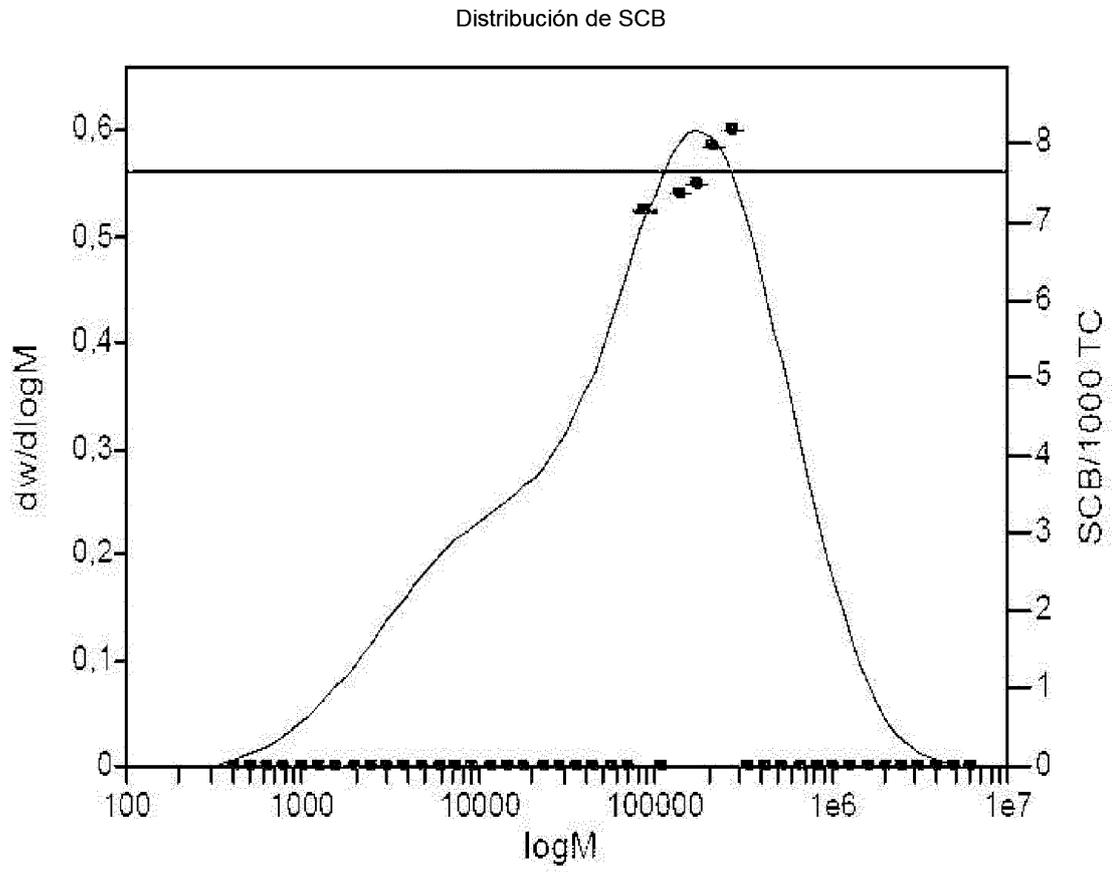
【Fig. 3】



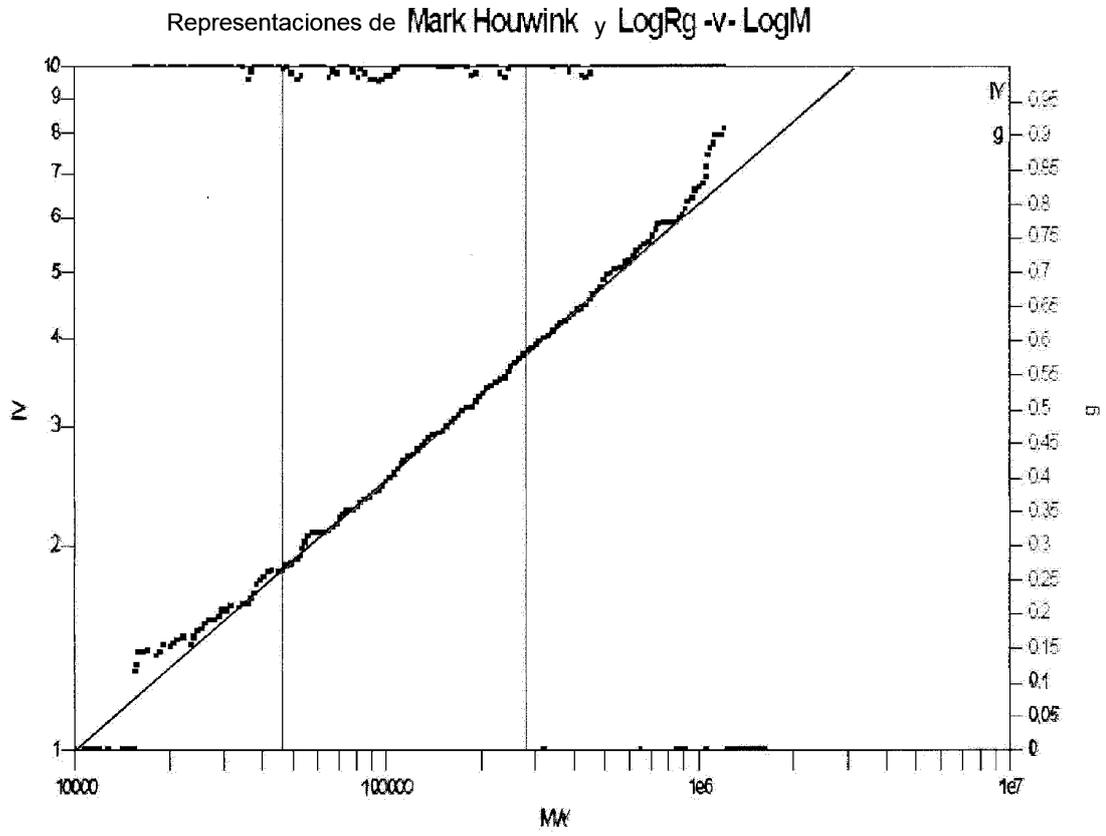
【Fig. 4】



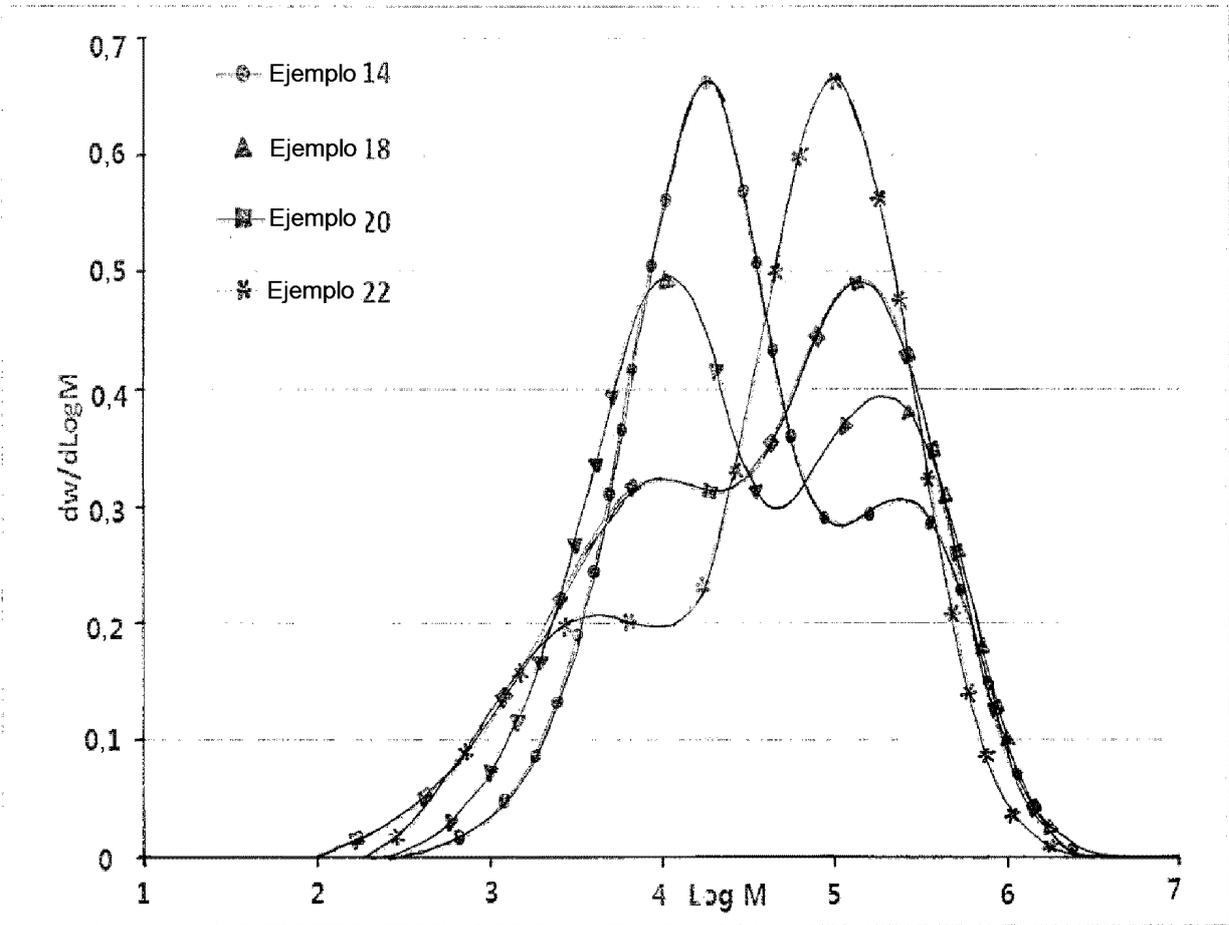
【Fig. 5】



【Fig. 6】



【Fig. 7】



【Fig. 8】

