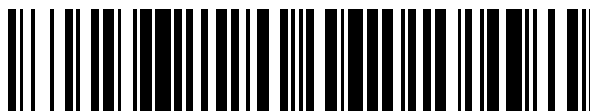


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 439**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2017** E 17167894 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** EP 3239196

54 Título: **Resina de poliolefina multimodal con alta resistencia a la fusión y producto moldeado preparado con la misma**

30 Prioridad:

26.04.2016 KR 20160050638

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

11.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KIM, YONG;
YU, SEUNG TACK;
SOHN, BYUNG KEEL;
JUN, YONG JAE;
JO, YOUNG SHIN y
PARK, DONG SIK**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María

ES 2 759 439 T3

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

DESCRIPCIÓN

Resina de poliolefina multimodal con alta resistencia a la fusión y producto moldeado preparado con la misma

5 Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

Para poder usar una resina de poliolefina para un producto moldeado, la resina de poliolefina debe presentar tenacidad, resistencia, estrés ambiental, resistencia al agrietamiento y resistencia a la fusión superiores, etc. Tales características de la poliolefina usando catalizadores de Ziegler-Natta y de metaloceno pueden mejorarse fácilmente al aumentar el peso molecular de la resina de poliolefina (polímero). Sin embargo, esto deteriora, de manera desventajosa, la capacidad de moldeo de la resina de poliolefina. Para compensar las desventajas de dicha resina de poliolefina, se usan en combinación resinas de poliolefina que tienen diferentes propiedades físicas, pero existe la desventaja de que puede darse una apariencia defectuosa del producto moldeado. Debido a tal desventaja de la resina de poliolefina, es preferible usar una resina de poliolefina que tenga una propiedad física uniforme mientras se ajusta la estructura del polímero o se usa un auxiliar de procesamiento adecuado, en lugar de usar una mezcla de resinas de poliolefina que tienen propiedades físicas diferentes. Sin embargo, generalmente la resina de poliolefina preparada con catalizador de Ziegler-Natta y de metaloceno tiene una distribución estrecha de peso molecular. Por lo tanto, si se usa sola, pueden darse varios problemas. Cuando se usa el polímero que tiene una distribución de peso molecular amplia o una distribución de peso molecular multimodal, la capacidad de moldeo de la resina de poliolefina se puede mejorar manteniendo características de tenacidad, resistencia, estrés ambiental, resistencia al agrietamiento y resistencia a la fusión, etc., resolviendo así la desventaja de la resina de poliolefina que tiene una distribución estrecha de peso molecular.

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

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

Otro procedimiento más para preparar poliolefina que tiene una distribución de peso molecular amplia o una 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 con una distribución de peso molecular amplia o una distribución de peso molecular multimodal, usando dos o más catalizadores diferentes en un solo reactor. En este procedimiento, las partículas de resina se mezclan uniformemente en un nivel de subpartículas, por lo que los componentes de resina que tienen una distribución de peso molecular diferente existen en una sola fase. Por ejemplo, las patentes de los Estados Unidos n.º 6.841.631 y n.º 6.894.128 describen un procedimiento para preparar polietileno que tiene una distribución de peso molecular bimodal o multimodal mediante el uso de un catalizador de tipo metaloceno que comprende al menos dos

compuestos metálicos y el uso del polietileno para la fabricación de películas, tuberías, artículos huecos moldeados, etc. El polietileno producido de esta manera tiene una buena capacidad de procesamiento, pero el estado disperso del componente de polietileno en el peso molecular por unidad de partícula no es uniforme, por lo que existen desventajas de apariencia rugosa y propiedades físicas inestables incluso en condiciones de procesamiento relativamente buenas.

La patente de Estados Unidos n.º 4.937.299 divulga un procedimiento para preparar poliolefina usando un sistema catalítico que comprende al menos dos tipos de metalocenos, cada uno de los cuales tiene una relación de reactividad diferente con respecto al monómero que se va a polimerizar. La Patente de Estados Unidos n.º 4.808.561 divulga un procedimiento para preparar catalizador soportado por polimerización de olefinas haciendo reaccionar metaloceno con alumoxano en presencia de un vehículo. El metaloceno se soporta en el vehículo para formar un catalizador de energía sólida. Como vehículo, se pueden emplear materiales de óxido inorgánico tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, magnesita, titanita, circonita y la mezcla de los mismos, y materiales resinosos como la poliolefina (por ejemplo, polietileno finamente dividido), y los metalocenos y alumoxanos se depositan sobre el material portador deshidratado.

En general, dado que el polímero preparado con el catalizador de Ziegler-Natta solo o el sistema de catalizador de metaloceno tiene una distribución estrecha de peso molecular, no está hecho para preparar la poliolefina satisfactoria que tiene una distribución de peso molecular multimodal o una amplia distribución de peso molecular. En consecuencia, en la técnica relacionada, se conoce un procedimiento para preparar una resina bimodal mediante el uso de un sistema de catalizador de mezcla que contiene catalizador Ziegler-Natta y componentes catalizadores de metaloceno. El sistema de catalizador de mezcla normalmente incluye una combinación de catalizadores heterogéneos de Ziegler-Natta y catalizador de metaloceno homogéneo. El sistema de catalizador de mezcla se usa para preparar la poliolefina que tiene una distribución de peso molecular amplia o distribución de peso molecular bimodal, para ajustar la distribución de peso molecular y la polidispersidad de la poliolefina.

La patente de Estados Unidos n.º 5.539.076 divulga un sistema catalítico de mezcla de metaloceno/no metaloceno para preparar un copolímero bimodal específico de alta densidad. El sistema catalítico es soportado por un vehículo inorgánico. El vehículo tal como sílice, alúmina, cloruro de magnesio y el catalizador de mezcla de Ziegler-Natta y metaloceno se divulgan en la patente de los Estados Unidos n.º 5.183.867, la publicación europea n.º 0676418A1, la patente europea n.º 0717755B1, la patente de los Estados Unidos n.º 5.747.405, la patente europea n.º 0705848A2, la patente de Estados Unidos n.º 4.659.685, la patente de Estados Unidos n.º 5.395.810, la patente europea n.º 0747402A1, la patente de Estados Unidos n.º 5.266.544 y el documento WO 9613532A1, etc. El catalizador de mezcla de Ziegler-Natta y metaloceno soportado tiene una actividad relativamente baja que el catalizador uniforme simple, por lo que es difícil preparar poliolefina que tenga propiedades adecuadas para un uso específico. Además, dado que la poliolefina se prepara en un solo reactor, puede darse el gel que se genera en el procedimiento de mezcla, es difícil insertar comonomero en la parte de componentes de alto peso molecular, la forma del polímero producido puede ser pobre y además los dos componentes polímeros pueden no mezclarse uniformemente, por lo que el control de calidad de la poliolefina producida puede ser difícil.

Journal of Rheology, 57 (2), 393-406 (2013) divulga que cuando se extruye una resina de polietileno que tiene una distribución multimodal de peso molecular, las cadenas de polímero y las cadenas de bajo peso molecular se separan entre sí debido a la diferencia en la energía elástica entre los pesos moleculares bimodales, de modo que cada componente no se mezcla uniformemente. Esto puede conducir a problemas de reducción de las propiedades físicas y defectos de la superficie, como fracturas por fusión, formación de gel, etc.

Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar una resina de poliolefina multimodal que contenga un polímero de peso molecular medio que minimice una diferencia de energía elástica entre una cadena de bajo peso molecular y una cadena de alto peso molecular al extruir y moldear la resina de poliolefina multimodal.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar una resina de poliolefina multimodal que tenga buenas propiedades de resina y capacidad de procesamiento y una respuesta superior a la cizalladura (SR), relación de viscosidad (índice de adelgazamiento a la cizalladura, ITS) y resistencia a la fusión según se requiera para la moldeabilidad de la película y estabilidad del proceso y alta productividad debido a la baja carga de extrusión y la gran cantidad de extrusión durante el proceso de moldeo.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un producto moldeado de resina de poliolefina multimodal que tenga un intervalo de peso molecular y una distribución de peso molecular apropiados para realizar una distribución uniforme de cadenas y que tenga un buen aspecto y resistencias mecánicas.

Para lograr los objetos de la presente invención, se proporciona una resina de poliolefina que satisface todos los siguientes requisitos (1) a (5):

(1) es polimerizada en presencia de al menos dos compuestos de metaloceno diferentes como catalizador;

(2) presenta un índice de matriz de 2 o menos y una resistencia a la fusión de fuerza 4,0 (cN) o mayor a 190 °C, donde el índice de matriz se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación 1;

(3) presenta un índice de flujo de fusión (MIP, 190 °C, 5,0 kg de carga) de 0,01 a 5,0 g/10 min;

5 (4) presenta una relación (Mw/Mn, MWD, distribución de peso molecular) de peso molecular promedio en peso (Mw) a peso molecular promedio en número (Mn) en el rango de 5 a 35 medido por cromatografía de permeación en gel (GPC); y

(5) presenta una relación de altura de los dos picos (es decir, la relación de la altura (contenido) del pico de bajo peso molecular a la altura (contenido) del pico de alto peso molecular) en el rango de 0,7 a 3,

10
$$[\text{Ecuación 1}] \quad \text{Índice de matriz} = (A + B - C)/C$$

15 en la que A es la altura (contenido) de un pico que tiene el peso molecular más bajo en el gráfico de distribución de peso molecular medido por cromatografía de permeación en gel (GPC); B es la altura (contenido) de un pico que tiene el peso molecular más alto; y C es la altura del valle más profundo entre los dos picos. El índice de matriz se aproxima a 1 cuando el polímero de peso molecular medio se llena (es decir, aumenta) entre los polímeros (dos) de peso molecular bimodal.

20 La resina de poliolefina multimodal de acuerdo con la presente invención presenta una distribución de peso molecular que tiene al menos una distribución de peso molecular bimodal, en la que un polímero de peso molecular medio se llena entre los picos de la curva de distribución de peso molecular bimodal. De este modo, la resina de poliolefina multimodal presenta una alta resistencia a la fusión y una relación de adelgazamiento por cizalladura (STR) a través de un buen índice de matriz.

25 Además, la resina de poliolefina multimodal de la presente invención introduce un polímero que tiene un peso molecular relativamente medio para minimizar la energía elástica y hacer que la cadena de alto peso molecular y la cadena de bajo peso molecular se mezclen uniformemente, proporcionando así un producto moldeado de resina de poliolefina de excelente resistencia mecánica, moldeabilidad, apariencia y propiedades reológicas en el proceso de formación de películas y un producto moldeado de resina de poliolefina multimodal con alta productividad debido a la baja carga de extrusión y la alta cantidad de extrusión durante el proceso.

30 **Breve descripción de los dibujos**

35 La FIGURA 1 es una ilustración que muestra la distribución de peso molecular basada en cromatografía de permeación en gel (GPC) para los productos de polietileno preparados en los ejemplos 1, 2 y 3 y los ejemplos comparativos 1, 2 y 3.

La FIGURA 2 es una ilustración que muestra un análisis de la resistencia a la fusión de los productos de polietileno preparados en el Ejemplo 2 de la presente invención y los Ejemplos comparativos 1, 2 y 3.

La FIGURA 3 es una ilustración para calcular el índice de matriz del producto de polietileno preparado en el Ejemplo 2 de la presente invención.

40 **Descripción detallada de la invención**

45 En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los dibujos adjuntos. En la siguiente descripción, según sea necesario, la resina de poliolefina se denomina simplemente polímero o poliolefina o también polímero a base de etileno, polímero, molécula alta o polímero de olefina.

50 La resina de poliolefina multimodal de la presente invención tiene una distribución de peso molecular apropiada, por ejemplo, distribución de peso molecular bimodal o multimodal. Es excelente en moldeabilidad, particularmente adecuado para moldeo por soplado, moldeo por extrusión y moldeo de película, muy buena en las propiedades reológicas como resina y altamente estable durante el proceso de formación de películas.

La resina de poliolefina de la presente invención satisface todos los siguientes requisitos (1) a (5) o los requisitos (1) y (4) a (6), para asegurar buenas propiedades.

55 (1) La resina de poliolefina se polimeriza en presencia de cuatro compuestos de metalloceno diferentes como catalizadores.

60 (2) El índice de matriz calculado de acuerdo con la siguiente Ecuación 1 es 2 o menos, preferiblemente de 1 a 1,8, y más preferiblemente de 1 a 1,7; y la resistencia a la fusión medida a 190 °C es 4,0 Fuerza (cN) o más, preferiblemente 4 a 5 Fuerza (cN), y más preferiblemente 4 a 4,7 Fuerza (cN). A este respecto, el índice de matriz (MTI) es un índice que representa el contenido del polímero de peso molecular medio relleno entre el polímero de alto peso molecular y el polímero de bajo peso molecular; y la resistencia de la masa fundida se mide con un reómetro gottfert (RHEOTESTER-2000) y un RHEOTENS71.97. Usando un tubo capilar que tiene 10 mm de longitud y 1,0 mm de diámetro, se usaron de 15 a 20 g de una pastilla para realizar una medición a 230 °C, una velocidad del pistón de 0,087 mm/s, una velocidad de la rueda de 15,0 mm/s, y una aceleración de la rueda de 5 mm/s². Se determinó un promedio de al menos cinco mediciones.

[Ecuación 1] Índice de matriz = (A + B - C)/C

En la Ecuación 1, A es la altura (dw/dlogM) de un pico que tiene el peso molecular más bajo en el gráfico de distribución de peso molecular medido por cromatografía de permeación en gel (GPC); B es la altura (dw/dlogM) de un pico que tiene el peso molecular más alto; y C es la altura del valle más profundo entre los dos picos. El índice de matriz se aproxima a 1 cuando el polímero de peso molecular medio se llena entre los polímeros de peso molecular bimodal. A este respecto, w es el peso; M es el peso molecular; y dw/dlogM es la fracción en peso del polímero que tiene el peso molecular correspondiente (logM).

(3) El índice de flujo de fusión (MIP, 190 °C, 5,0 kg de carga) es de 0,01 a 5,0 g/ 0min, preferiblemente de 0,05 a 3,0 g/10min, medido a 190 °C de acuerdo con los estándares ASTM D1238.

(4) La relación (Mw/Mn, MWD, distribución de peso molecular) del peso molecular promedio en peso (Mw) al peso molecular promedio en número (Mn) es de 5 a 35, preferiblemente de 10 a 30. La medición se realiza usando cromatografía de permeación en gel (Producto GPC, Polymer Laboratory Inc. 220), utilizándose dos Olexis y un Guard como columnas de separación, y manteniéndose la temperatura de la columna a 160 °C. Se usa un conjunto de poliestireno estándar suministrado por Polymer Laboratory Inc. para la calibración, y la solución eluyente, tal como se usa en el presente documento, es triclorobenceno que contiene 0,0125 % en peso de dibutil hidroxil tolueno (BHT) como antioxidante. La muestra se prepara en una proporción de 0,1 a 1 mg/ml y se inyecta en una cantidad de 0,2 ml durante 30 minutos. La medición se realiza a un caudal de bomba constante de 1,0 ml/min durante 30 a 60 minutos. Easical A y Easical B (Agilent Inc.) se utilizan como sustancias estándar de poliestireno. Después de la calibración universal y tras la reducción con polietileno, se realizan mediciones para determinar el peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio z (Mz). El detector, tal como se usa en el presente documento, es un detector RI (índice de refracción). La distribución del peso molecular (Mw/Mn) es la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número.

(5) En la distribución de peso molecular promedio en peso medida por cromatografía de permeación en gel (GPC), aparecen picos bimodales o multimodales, siendo la relación de altura de los dos picos (es decir, relación de composición, relación de la altura del pico de bajo peso molecular (contenido (cantidad) con la altura del pico de alto peso molecular (contenido. cantidad)) de 0,7 a 3, preferiblemente de 1 a 2.

(6) En la función de correlación de la resistencia a la fusión (Y) y el índice de matriz (X), $Y \geq -0,74X + 5,3$. El índice de la matriz y la resistencia de la masa fundida se miden de la misma manera que se describe en (2). La función de correlación es una función obtenida esquematizando el valor calculado del índice de matriz (X) analizado en la Ecuación 1 y los datos reales de la resistencia a la fusión (Y) (véase la Tabla 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 13) de acuerdo con un programa (Origin Pro 8.6).

El análisis del peso molecular de la resina de poliolefina según la presente invención usando cromatografía de permeación en gel (GPC) muestra al menos dos picos. El pico (MLP) para el peso molecular más bajo aparece preferiblemente de 10.000 a 100.000 g/mol, más preferiblemente de 10.000 a 60.000 g/mol. El pico (MHP) para el peso molecular más alto aparece preferiblemente de 300.000 a 3.000.000 g/mol, más preferiblemente de 400.000 a 2.500.000 g/mol. La poliolefina que forma el pico (MHP) de los más altos pesos moleculares actúa (funciona) para mejorar las propiedades mecánicas de la resina polimérica. La poliolefina que forma el pico (MLP) del peso molecular más bajo actúa (funciona) para mejorar la capacidad de moldeo de la resina polimérica. Además, la resina de poliolefina que forma la región media (MMP) minimiza la separación de la cadena causada por la diferencia de energía elástica entre la cadena de polímero de bajo peso molecular y la cadena de polímero de alto peso molecular durante el proceso de extrusión, y hace que la distribución de las cadenas sea más uniforme. Esto conduce a la excelencia de la resina en cuanto a apariencia, resistencia mecánica y propiedades reológicas para prevenir los defectos superficiales de los cuerpos moldeados y aumentar la estabilidad dimensional durante el proceso de formación de películas. En consecuencia, el peso molecular de la resina de poliolefina fuera del intervalo definido puede causar un deterioro en la capacidad de moldeo de la resina de poliolefina o en las propiedades de los productos moldeados.

Como monómero de olefina para formar la resina de poliolefina de acuerdo con la presente invención se pueden usar olefinas alifáticas lineales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 10 átomos de carbono, olefinas cíclicas que tienen de 3 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 18 átomos de carbono, dienos, trienos, estirenos y similares. Los ejemplos de la olefina alifática lineal incluyen etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 3-metilbuteno-1, hexeno-1, 4-metilpenteno-1, 3-metilpenteno-1, hepteno-1, octeno-1, deceno-1, 4,4-dimetil-1-penteno, 4,4-dietil-1-hexeno, 3,4-dimetil-1-hexeno y similares. Ejemplos de la olefina cíclica incluyen ciclopenteno, ciclobuteno, ciclohexeno, 3-metilciclohexeno, cicloocteno, tetraciclodeceno, octaciclodeceno, diciticlopentadieno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, 5-etil-2-norborneno, 5-isobutilo, 2-norborneno, 5-isobutilo-2-norborneno, 5,6-dimetil-2-norborneno, 5,5,6-trimetil-2-norborneno, etileno norborneno y similares. Como ejemplos de dienos y trienos, es preferible un polieno que tenga de 4 a 26 átomos de carbono y que tenga dos o tres dobles enlaces, y específicamente 1,3-butadieno, 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, 1,9-decadieno, 2-metil-1,3-butadieno pueden citarse como ejemplos. Los ejemplos del estireno incluyen estireno o estireno sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un

grupo halógeno, un grupo amina, un grupo sililo, un grupo alquilo halogenado o similares. Los monómeros de olefina pueden ser homopolimerizados o copolimerizados alternados, aleatorios o en bloque.

5 Por ejemplo, la resina de poliolefina de acuerdo con la presente invención es un homopolímero o un copolímero de un monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en 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-itoceno, norborneno, norbornadieno, etilideno norborneno, fenil norborneno, vinil norborneno, dicitropentadieno, 1,4-butadieno, 1,5-butadieno, 1,5-pentadieno, 1,6-hexadieno, estireno, α -metilestireno, divinilbenceno y 3-clorometilestireno. Además, en la resina de poliolefina de acuerdo con la presente invención, es preferible que el
10 componente principal se seleccione del grupo que consiste en etileno, propileno y mezclas de los mismos y como componente auxiliar restante, de 0,01 a 3,0 % en peso de α -olefina que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, de 6 a 8 átomos de carbono. Aquí, el contenido del comonomero (α -olefina) se puede medir por ¹³C-NMR.

15 La resina de poliolefina de acuerdo con la presente invención puede usarse no solo para la producción de diversos artículos moldeados tales como artículos moldeados por soplado, artículos moldeados por inflado, artículos moldeados por moldeo, artículos moldeados laminados extruidos, artículos moldeados por extrusión tales como tubos o desmoldeadores, artículos moldeados con espuma, artículos moldeados por inyección, láminas, películas, etc., pero también para la producción de fibras, monofilamentos, telas no tejidas y similares. Particularmente, la resina de poliolefina de la presente invención es útil para producir un artículo moldeado por soplado, un artículo
20 moldeado por extrusión tal como una tubería o su variante, o un artículo formado en película. La resina de poliolefina de acuerdo con la presente invención puede reticularse en el proceso de moldeo. El producto moldeado puede ser un compuesto moldeado (laminado) una de cuyas partes está hecha de poliolefina de acuerdo con la presente invención y cuya otra parte está hecha de resina diferente. Los aditivos convencionales, modificadores y similares pueden incluirse adicionalmente para mejorar las propiedades físicas de los artículos moldeados.

25 Preferentemente, la resina de poliolefina de la presente invención satisface adicionalmente los siguientes requisitos (7), (8) y (9).

30 (7) La densidad (d) es de 0,930 a 0,965 g/cm³, preferiblemente de 0,935 a 0,960 g/cm³, medida de acuerdo con ASTM 1505 y ASTM D 1928.

(8) El pico (M_{Lp}) para el peso molecular más bajo en la distribución de peso molecular aparece en el rango de peso molecular de 10.000 a 100.000, preferiblemente de 10.000 a 60.000, de acuerdo con la medición de la cromatografía de permeación en gel (GPC).

35 (9) El pico (M_{Hp}) para el peso molecular más alto aparece en el rango de peso molecular de 300.000 a 3.000.000, preferiblemente de 400.000 a 2.500.000, de acuerdo con la cromatografía de permeación de gel (GPC).

40 En cuanto a la resina de poliolefina de la presente invención, el peso molecular promedio en peso (M_w, medido por GPC) es de 100.000 a 400.000, preferiblemente de 150.000 a 300.000. El índice de flujo de fusión de alta carga (MIF, 190 °C, condición de carga de 21,6 kg/10 min) es de 0,15 a 250, preferiblemente de 1 a 120. La relación del índice de flujo de fusión (respuesta a la cizalladura (SR), F/P, la relación de índice de flujo de fusión de alta carga (MIF) a índice de flujo de fusión (MIP)) es de 15 a 50, preferiblemente de 20 a 40. La relación de viscosidad (índice de adelgazamiento por cizalladura; STI) es de 45 a 100, preferiblemente de 50 a 70. El índice de relación de módulo (MRI) es de 20 a 200, preferiblemente de 30 a 100.

45 El índice de flujo de fusión de alta carga (MIF) se mide a 190 °C de acuerdo con ASTM D1238. La relación de viscosidad (índice de adelgazamiento por cizalladura; ITS) se determina con un espectrómetro mecánico Rhometrics (RMS-800) utilizando la siguiente ecuación 2. La medición se realiza con una placa paralela que tiene un diámetro de 25 mm a 190 °C. El índice de relación de módulo (MRI) se determina utilizando la siguiente ecuación 3.

50 [Ecuación 2] $STI = \eta_{0,1} / \eta_{100}$

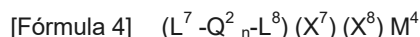
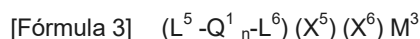
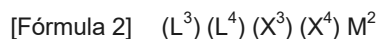
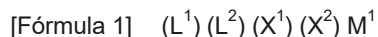
en la que $\eta_{0,1}$ es una viscosidad a una velocidad de deformación de 0,1 rad/s; y η_{100} es una viscosidad a una velocidad de deformación de 100 rad/s.

55 [Ecuación 3] $IRM = G'_{100} / G'_{0,1}$

en la que G'_{100} es un módulo de almacenamiento a una velocidad de deformación de 0,1 rad/s; y $G'_{0,1}$ es un módulo de almacenamiento a una velocidad de deformación de 100 rad/s.

60 La resina de poliolefina de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante una combinación adecuada de compuestos catalíticos. Los componentes del catalizador incluyen al menos un primer compuesto de metal de transición orgánica representado por la siguiente Fórmula 1 que es un catalizador para producir un polímero de peso molecular relativamente bajo, al menos un segundo compuesto de metal de transición orgánica

representado por la siguiente Fórmula 2 que es un catalizador para producir un polímero de peso molecular relativamente medio, al menos un tercer compuesto de metal de transición orgánica representado por la siguiente fórmula 3, que es un catalizador para producir un polímero de peso molecular relativamente medio, al menos un cuarto compuesto de metal de transición orgánica representado por la siguiente fórmula 4 que es un catalizador para producir un polímero de peso molecular relativamente alto y aluminóxanos.



En las fórmulas 1, 2, 3 y 4, M^1 , M^2 , M^3 y M^4 son cada uno independientemente titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf), L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 , L^6 , L^7 y L^8 cada uno es independientemente un grupo hidrocarbilo cíclico que tiene de 5 a 30 átomos de carbono y que tiene al menos dos enlaces dobles conjugados, y X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , X^6 , X^7 y X^8 cada uno es independientemente un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbilo. Además, Q^1 y Q^2 son cada uno independientemente un grupo silano o un grupo hidrocarbilo que contiene un sustituyente, y n es un número entero de 1 a 5.

Primero, los compuestos de metal de transición orgánica representados por las Fórmulas 1 y 2 se describirán en detalle. M^1 y M^2 cada uno en las fórmulas 1 y 2 es titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf). L^1 , L^2 , L^3 y L^4 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo cíclico sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 30 átomos de carbono y que tiene al menos dos dobles enlaces conjugados, en donde el doble enlace conjugado es preferiblemente de 2 a 6, más preferiblemente de 2 a 5, y el número de átomos de carbono del grupo hidrocarbilo cíclico es preferiblemente de 5 a 15, más preferiblemente de 5 a 13. Ejemplos de L^1 , L^2 , L^3 y L^4 incluyen un grupo ciclopentadienilo, un grupo ciclopentadienilo sustituido, un grupo indenilo, un grupo indenilo sustituido, un grupo fluorenilo, un grupo fluorenilo sustituido, un grupo pentaleno, un grupo pentaleno sustituido, etc. L^1 , L^2 , L^3 y L^4 pueden estar parcialmente sustituidos con 1 a 6 sustituyentes, y el sustituyente puede ser hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilarilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo haloarilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y una mezcla de los mismos. Cada uno de X^1 , X^2 , X^3 y X^4 es un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbilo, el átomo de halógeno incluye cloro (Cl), flúor (F), bromo (Br) y yodo (I), y el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo arilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, específicamente un grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo o isobutilo, un grupo cicloalquilo tal como ciclopentilo o ciclohexilo, o un grupo arilo tal como fenilo.

Ejemplos no limitantes de los compuestos organometálicos de metales de transición representados por las fórmulas 1 y 2 anteriores incluyen difluoruro de bis (ciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis (metilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis (n-propilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis(n-butilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis (ciclopentilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis(ciclohexilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis (isobutilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis (indenil) circonio, difluoruro de bis (fluorenil) circonio, difluoruro de bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, difluoruro de bis(ciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis(metilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis(n-propilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis(n-butilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(ciclopentilciclopentadienil) circonio, difluoruro de bis(ciclohexilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis (isobutilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis (indenil) circonio, dicloruro de bis (fluorenil) circonio, dicloruro de bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, dibromuro de bis (ciclopentadienil) circonio, dibromuro de bis (metilciclopentadienil) circonio, dibromuro de bis(n-propilciclopentadienil) circonio, dibromuro de bis(n-butilciclopentadienil) circonio, dibromuro de bis (ciclopentilciclopentadienil) circonio, dibromuro de bis (ciclohexilciclopentadienil) circonio, dibromuro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil) circonio, dibromuro de bis (isobutilciclopentadienil) circonio, dibromuro de bis (indenil) circonio, dibromuro de bis(fluorenil) circonio, dibromuro de bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, trifluoruro de ciclopentadienil circonio, tricloruro de ciclopentadienil circonio, tribromuro de ciclopentadienil circonio, triyoduro de ciclopentadienil circonio, trifluoruro de metilciclopentadienil circonio, tricloruro de metilciclopentadienil circonio, tribromuro de metilciclopentadienil circonio, triyoduro de metilciclopentadienil circonio, trifluoruro de butilciclopentadienil circonio, tricloruro de butilciclopentadienil circonio, tribromuro de butilciclopentadienil circonio, triyoduro de butilciclopentadienil circonio, trifluoruro de pentametilciclopentadienil circonio, tricloruro de pentametilciclopentadienil circonio, tribromuro de pentametilciclopentadienil circonio, triyoduro de pentametilciclopentadienil circonio, trifluoruro de indenil circonio, tricloruro de indenil circonio, tribromuro de indenil circonio, triyoduro de indenil circonio, trifluoruro de 4,5,6,7-tetrahidro indenil circonio, tricloruro de 4,5,6,7-tetrahidro indenil circonio, tribromuro de 4,5,6,7-tetrahidro indenil circonio, triyoduro de 4,5,6,7-tetrahidro-indenil circonio,

trifluoruro de metilindenil circonio, tricloruro de metilindenil circonio, tribromuro de metilindenil circonio, triyoduro de metilindenil circonio, trifluoruro de fenilindenil circonio, fenilnilicloruro de circonio, fenilnilicloruro de circonio, tribromuro de indenil circonio, triyoduro de fenilindenil circonio, tricloruro de fenilindenil circonio, tribromuro de fenilindenil circonio, triyoduro de fenilindenil circonio, trifluoruro de fluorenil circonio, tricloruro de fluorenil circonio, tribromuro de fluorenil circonio, triyoduro de fluorenil circonio y otros.

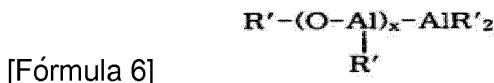
A continuación, se describirán los compuestos metálicos de tercera y cuarta órgano-transición representados por las Fórmulas 3 y 4. M^3 y M^4 cada uno en las Fórmulas 3 y 4 es independientemente lo mismo que las definiciones de M^1 y M^2 en las Fórmulas 1 y 2, y L^5 , L^6 , L^7 y L^8 cada uno es independientemente igual que las definiciones de L^1 , L^2 , L^3 y L^4 . X^5 , X^6 , X^7 y X^8 son cada uno independientemente los mismos que las definiciones de X^1 , X^2 , X^3 y X^4 . Q^1 y Q^2 conectan cada uno L^5 con L^6 y L^7 con L^8 , e independientemente un grupo silano y un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alqueno que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquilsilano que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilsililo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilalqueno que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un alcano que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y ejemplos específicos de Q^1 y Q^2 incluyen grupos alqueno tales como metileno, etileno e isopropileno, grupos alquilsilano tales como dimetilsilano; grupos arilsilano como difenilsilano, grupos arilalqueno como difenilmetileno, un grupo arilsililo como difenilsililo, un alcano como etano, etc.

El primer compuesto de metal de transición orgánica representado por la Fórmula 1 es un componente catalizador capaz de formar un polímero que tiene un peso molecular relativamente bajo (por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 50.000 o menos), el segundo compuesto de metal de transición orgánica representado por la Fórmula 2 es un componente catalizador capaz de formar un polímero que tiene un peso molecular relativamente medio (por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 200.000), el tercer compuesto de metal de transición orgánica representado por la Fórmula 3 también es un componente catalizador capaz de formar un polímero que tiene un peso molecular relativamente medio (por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 50.000 a 200.000), y el cuarto compuesto de metal de transición orgánica representado por la Fórmula 4 es un componente catalizador capaz de formar un polímero que tiene un peso molecular relativamente alto (por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 200.000 a 1.000.000). Todos los compuestos representados por las Fórmulas 1 a 4 anteriores pueden expresar de forma estable la polimerización incluso a una temperatura alta (aproximadamente 80 °C o más). En cuanto a la capacidad de inserción del comonomero, el componente catalizador que expresa un polímero de bajo peso molecular (el primer compuesto de metal de transición orgánica) es el más bajo. Los compuestos metálicos de tercera y cuarta órgano-transición incluyen ansa-metalocenos rígidamente puenteados en los cuales uno o dos grupos arilo, específicamente uno o dos grupos fenilo están unidos a un átomo puente que enlaza ligandos, pero no está limitado por lo anterior.

Ejemplos no limitativos del tercer compuesto de metal de transición orgánica de Fórmula 3 y el cuarto compuesto de metal de transición orgánica de Fórmula 4 incluyen dicloruro de rac-etileno bis(1-indenil) circonio, dicloruro de rac-etileno bis(1-tetrahidroindenil) circonio, dicloruro de rac-dimetilsilano diilbis (2-metil-tetrahidrobenzindenil) circonio, dicloruro de rac-dimetilsilano diilbis (2-metil-4,5-tetrahidrobenzindenil) circonio, dicloruro de rac-difenilsilano diilbis (2-metil-5,6-ciclopentadienilindenil) circonio, dicloruro de rac-dimetilsililbis (2-metil-4-fenilindenil) circonio, dicloruro de rac-difenil-sililbis (2-metil-4-fenilindenil) circonio, dicloruro de iso-propilideno (ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilsilil (ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (3-terc-butil-5-metilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il) circonio, dicloruro de 1,2-etileno bis (9-fluorenil) circonio, dicloruro de rac-[1,2-bis(9-fluorenil)-1-fenil-etano] circonio, dicloruro de isopropilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de iso-propilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2-fenil-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il) circonio, dicloruro de [(4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(p-tolil)-tetrahidropentaleno] circonio, dicloruro de [(isopropilideno- (2-(p-tolil)-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)] circonio, dicloruro de isopropilideno (2-(m-tolil)-ciclopentadienil)-(9-fluorenil) circonio, dicloruro de [difenilmetilideno(2-(m-tolil)-ciclopentadienil)-(9-fluorenil)] circonio, dicloruro de isopropilideno (2-(m-tolil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il) circonio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(m-tolil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il) circonio, dicloruro de [isopropilideno (2-(o-tolil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] circonio, dicloruro de 4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(2,4-dimetilfenil)-tetrahidropentaleno] circonio, dicloruro de isopropilideno (2-(2,3-dimetilfenil) -ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de isopropilideno (2-(2,4-dimetilfenil) -ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,3-dimetilfenil) -ciclopentadienil) (9-fluorenil)] circonio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil)] circonio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il)] circonio, dicloruro de [isopropilideno (2-(2,4-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il)] circonio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il)] circonio, dicloruro de [difenilmetilideno (2-(2,4-dimetilfenil) -ciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluorenil-9-il)] circonio, dicloruro de [4-(fluorenil)-4,6,6-trimetil-2-(difluorofenil)-tetrahidropentaleno] hafnio, dicloruro de isopropilideno (2-tetrametilfenil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de isopropilideno (2-(2,6-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de isopropilideno (2-(3,5-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de isopropilideno (2-(2,3-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de isopropilideno (2-(clorofenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de isopropilideno (2-(pentafluorofenil) -ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de

isopropilideno (2- (terc-butilfenil) -ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de isopropilideno (2- (bifenil) -ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de isopropilideno (dicloruro de 2- (3,5-difenil-fenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de isopropilideno (2-naftil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2-tetrametilfenil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (2,6-dimetilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (2,4-dimetoxifenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(clorofenil) -ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(fluorofenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2- (pentafluorofenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(terc-butilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(3,5-di-terc-butilfenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2-(bifenil)-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, dicloruro de difenilmetilideno (2-naftil-ciclopentadienil) (9-fluorenil) circonio, y otros. Los compuestos metálicos de tercera y cuarta organo-transición pueden usarse independientemente o en combinación de dos o más de los compuestos anteriores.

15 El aluminoxano sirve como activador y para eliminar impurezas. Por ejemplo, se puede usar aluminoxano representado por la siguiente fórmula 5, y puede tener una estructura lineal, cíclica o de red. El aluminoxano lineal puede representarse mediante la siguiente fórmula 6, y el aluminoxano cíclico puede representarse mediante la siguiente fórmula 7.



25 En las Fórmulas 5 a 7, R' es un grupo hidrocarbilo, preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y lo más preferiblemente R' es un grupo metilo, x es un número entero de 1 a 70, preferiblemente un número entero de 1 a 50, más preferiblemente un número entero de 10 a 40, e y es un número entero de 3 a 50, preferiblemente un número entero de 10 a 40.

30 En la presente invención, se pueden usar alquil aluminoxanos disponibles comercialmente. Ejemplos no limitativos del alquil aluminoxano incluyen metilaluminoxano, etilaluminoxano, butilaluminoxano, isobutilaluminoxano, hexilaluminoxano, octilaluminoxano, decilaluminoxano y similares. El aluminoxano está disponible comercialmente en forma de varios tipos de soluciones de hidrocarburos. Entre ellos, se usa preferiblemente aluminoxano de solución de hidrocarburo aromático, y se usa más preferiblemente solución de aluminoxano disuelto en tolueno. El aluminoxano usado en la presente invención puede usarse solo o en combinación de dos o más. El alquilaluminoxano puede prepararse de manera convencional añadiendo una cantidad apropiada de agua al trialquilaluminio o haciendo reaccionar un compuesto hidrocarbonado o un hidrato inorgánico que contiene agua con trialquilaluminio. Generalmente, se obtiene una mezcla de aluminoxano lineal y cíclico.

40 En el catalizador para la polimerización de olefinas utilizado en la presente invención, con respecto a 1 mol del primer compuesto de metal de transición orgánica representado por la Fórmula 1, la cantidad del segundo compuesto de metal de transición orgánica representado por la Fórmula 2 es preferiblemente de 0,01 a 100 moles, preferiblemente de 0,1 a 20 moles, más preferiblemente de 0,5 a 10 moles, la cantidad del tercer compuesto de metal de transición orgánica representado por la Fórmula 3 es preferiblemente de 0,01 a 100 moles, preferiblemente de 0,1 a 20 moles, más preferiblemente de 0,5 a 10 moles y la cantidad del cuarto compuesto de metal de transición orgánica representado por la Fórmula 4 es preferiblemente de 0,01 a 100 moles, preferiblemente de 0,1 a 20 moles, más preferiblemente de 0,5 a 10 moles. Si la cantidad del primer compuesto de metal de transición orgánica representado por la fórmula 1 es demasiado pequeña, se puede producir predominantemente un polímero que tiene un peso molecular alto. Si la cantidad del primer compuesto de metal de transición orgánica es demasiado alta, puede producirse predominantemente un polímero que tenga un peso molecular bajo.

55 La cantidad de aluminoxano se usa de tal manera que la cantidad de aluminio en aluminoxano es de 1 a 100.000 moles, preferiblemente de 1 a 5.000 moles, más preferiblemente de 1 a 2.500 moles, con respecto a 1 mol de la suma del primer compuesto de metal de transición orgánica representado por la fórmula 1, el segundo compuesto de metal de transición orgánica representado por la fórmula 2, el tercer compuesto de metal de transición orgánica representado por la fórmula 3 y el cuarto el primer compuesto de metal de transición orgánica representado por la

fórmula 4. Por ejemplo, los compuestos organometálicos primero a cuarto de metales de transición y aluminóxano se mezclan de manera que se usa de 1 a 100.000 moles, preferiblemente de 1 a 5.000 moles, de aluminio por mol de los compuestos organometálicos totales de metales de transición, entonces se produce el catalizador para la polimerización de olefinas de la presente invención.

5 La mezcla de la composición del componente catalizador se puede preparar sin limitaciones específicas. Por ejemplo, los compuestos organometálicos (compuestos organometálicos primero a cuarto de metales de transición) y el aluminóxano se mezclan simultáneamente durante 5 minutos a 24 horas, preferiblemente de 15 minutos a 16 horas. Alternativamente, los primeros compuestos de metales de transición orgánicos y el aluminóxano se mezclan primero durante 5 minutos a 24 horas, preferiblemente durante 15 minutos a 16 horas. Los segundos compuestos de metales de transición orgánicos y el aluminóxano se mezclan durante 5 minutos a 10 horas, preferiblemente durante 15 minutos a 4 horas. Luego, la segunda mezcla se mezcla con la primera mezcla durante 5 minutos a 24 horas, preferiblemente durante 15 minutos a 16 horas. Los terceros compuestos de metales de transición orgánicos y el aluminóxano se mezclan durante 5 minutos a 10 horas, preferiblemente durante 15 minutos a 4 horas y luego la tercera mezcla se mezcla con la primera y la segunda mezclas durante 5 minutos a 24 horas, preferiblemente durante 15 minutos a 16 horas. Finalmente, los cuartos compuestos de metales de transición orgánicos y el aluminóxano se mezclan durante 5 minutos a 10 horas, preferiblemente durante 15 minutos a 4 horas y la cuarta mezcla se mezcla con la primera, segunda y tercera mezclas durante 5 minutos a 24 horas, preferiblemente durante 15 minutos a 16 horas. Es deseable que los compuestos se mezclen en una atmósfera inerte de nitrógeno o argón, sin disolvente, o en presencia de un disolvente hidrocarbonado inerte, como heptano, hexano, benceno, tolueno, xileno o mezclas de los mismos. La temperatura del proceso de mezcla es de 0 a 150 °C, preferiblemente de 10 a 100 °C. La solución de catalizador en la que el catalizador se disuelve uniformemente en el disolvente de hidrocarburo se puede usar tal como está, o usar el catalizador en un estado de polvo sólido después de que se haya eliminado el disolvente. El catalizador en un estado de polvo sólido puede prepararse llevando a cabo una reacción de precipitación de la solución de catalizador y solidificando el precipitado de la reacción.

La composición catalizadora de polimerización de olefinas de acuerdo con la presente invención puede comprender además un vehículo orgánico o inorgánico que soporta la mezcla del compuesto organometálico, los compuestos metálicos de transición orgánica primero a cuarto y el aluminóxano. Por lo tanto, la composición catalizadora de la presente invención puede existir en una forma soportada por un vehículo orgánico o inorgánico o en forma de una partícula insoluble del vehículo (sílice, alúmina, mezcla de sílice-alúmina, etc.), así como en forma de un polvo sólido o una solución homogénea. Se explicará el procedimiento para poner en contacto la composición catalizadora de la presente invención con el vehículo, pero la presente invención no se limita a los siguientes procedimientos. Al principio, se prepara un catalizador en estado de solución mezclando el compuesto organometálico representado, los compuestos metálicos de transición orgánica primero a cuarto y el aluminóxano se pone en contacto con un vehículo poroso (por ejemplo, un vehículo 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 en estado de suspensión se trata con una onda acústica u onda oscilante que tiene una frecuencia de 1 a 10.000 kHz, preferiblemente de 20 a 500 kHz a 0 °C a 120 °C, preferiblemente de 0 °C a 80 °C durante 0,1 a 6 horas, preferiblemente de 0,5 a 3 horas, para infiltrar uniformemente los componentes del catalizador en los poros del vehículo. Y luego, la suspensión de catalizador se seca al vacío o flujo de nitrógeno para formar un catalizador en un estado de polvo sólido. La onda acústica o la onda oscilante son preferiblemente ondas ultrasónicas. Después de aplicar la onda acústica o la onda oscilante al catalizador, el paso de soportar el catalizador en un vehículo también puede incluir el paso de lavar el catalizador soportado con un hidrocarburo seleccionado del grupo que consiste en pentano, hexano, isoparafina, tolueno, xileno y sus mezclas.

Como vehículo poroso, pueden usarse sin restricciones compuestos inorgánicos porosos, sales inorgánicas y compuestos orgánicos con microporos y una gran superficie. La forma del vehículo inorgánico no está limitada si la forma se puede mantener durante el proceso de preparación de los catalizadores soportados, y puede tener cualquier forma, como polvo, partículas, escamas, papel de aluminio, fibra, etc. Independientemente de la forma del soporte inorgánico, la longitud máxima del soporte inorgánico es generalmente de 5 a 200 μm, preferiblemente de 10 a 100 μm, el área de superficie preferible del soporte inorgánico es de 50 a 1.000 m²/gy. El volumen de poro preferible es de 0,05 a 5 cm³/g. Generalmente, el vehículo inorgánico debe tratarse para eliminar el agua o el grupo hidroxilo del mismo antes del uso. El tratamiento puede llevarse a cabo calcinando el vehículo a una temperatura de 200 °C a 900 °C en una atmósfera inerte como aire, nitrógeno, argón, etc. Ejemplos no limitativos del vehículo de sal inorgánica o el vehículo 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 sus mezclas, como el óxido de sílice-magnesio (SiO₂-MgO), sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃), dióxido de sílice-titanio (SiO₂-TiO₂), pentóxido de sílice-vanadio (SiO₂-V₂O₅), trióxido de sílice-cromo (SiO₂-CrO₃), óxido de sílice-titanio-óxido de magnesio (SiO₂-TiO₂-MgO) etc. Se puede agregar una pequeña cantidad de carbonato, sulfato o nitrato a estos compuestos. Ejemplos no limitantes del vehículo orgánico incluyen almidón, ciclodextrina, polímero sintético, etc. Los ejemplos del disolvente, que se usa para poner en contacto el catalizador de la presente invención con el vehículo, incluyen un disolvente hidrocarbonado alifático tal como pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, etc., un solvente aromático hidrocarbonado como benceno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, tolueno, etc., un solvente hidrocarbonado alifático halogenado como diclorometano, triclorometano,

dicloroetano, tricloroetano, etc. Cuando la composición catalizadora de polimerización de olefinas de acuerdo con la presente invención está soportada en el vehículo, cada componente de la composición catalizadora de polimerización de olefinas es el mismo en la solución o en estado sólido. La cantidad de portador de aluminio en la composición de catalizador de polimerización de olefinas es de 5 a 30 partes en peso, preferiblemente de 7 a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del portador, y la cantidad de portador del compuesto de metal de transición en la composición de catalizador de polimerización de olefinas es 0,01 a 2 partes en peso, preferiblemente 0,05 a 1,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del portador.

A continuación, se describirá el presente proceso de polimerización de olefinas. La composición catalizadora de polimerización de olefinas de la presente invención puede existir en una forma soportada por un vehículo inorgánico u orgánico o en forma de una partícula insoluble del vehículo, así como en forma de una solución homogénea. Por lo tanto, la composición de catalizador de polimerización de olefinas puede usarse para una fase de solución, una fase de suspensión, una fase de masa o una reacción de polimerización en fase gaseosa. Las condiciones para las reacciones de polimerización se pueden variar de acuerdo con el estado del catalizador (fase homogénea o heterogénea (fase soportada)), el procedimiento de polimerización (polimerización en solución, 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 de solución o una fase de suspensión, un solvente u olefina en sí mismo puede funcionar como medio de reacción. Los ejemplos del disolvente incluyen propano, butano, pentano, hexano, octano, decano, dodecano, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, diclorometano, cloroetano, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, etc., y, si necesario, pueden usarse mezclas de los disolventes. En la polimerización o copolimerización de olefina de acuerdo con la presente invención, la cantidad de los compuestos organometálicos primero a cuarto de metales de transición utilizados no está limitada especialmente. Sin embargo, la concentración del metal central de los compuestos metálicos de transición orgánica primero a cuarto es preferiblemente de 10^{-8} a 10 mol/l, y más preferiblemente de 10^{-7} a 10^{-2} mol/l en un sistema de reacción de polimerización.

En la polimerización o copolimerización de olefinas de la presente invención, la temperatura de polimerización es generalmente de 70 a 110 °C, que no está especialmente limitada porque puede variarse de acuerdo con los reactivos, las condiciones de reacción, etc. Sin embargo, la temperatura de polimerización es generalmente de 0 a 250 °C, y más preferiblemente de 10 a 200 °C en una solución de polimerización, y generalmente de 0 a 120 °C, y más preferiblemente de 20 a 110 °C en una suspensión o una polimerización en fase gaseosa. La presión de polimerización es generalmente la presión atmosférica a 500 kgf/cm², preferiblemente la presión atmosférica a 60 kgf/cm², más preferiblemente de 10 a 60 kgf/cm². La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en un tipo de lote, un tipo semicontinuo o una reacción de tipo continuo. La polimerización puede llevarse a cabo mediante dos o más etapas de diferentes condiciones de reacción. El peso molecular y la distribución del peso molecular del polímero resultante se pueden controlar cambiando la temperatura de polimerización o inyectando hidrógeno en un reactor. La polimerización de resina de poliolefina de la presente invención se puede llevar a cabo utilizando un reactor de circuito único convencional, un reactor de fase gaseosa, un reactor ICFB (lecho fluidizado de circulación interna) (haciendo referencia a las patentes coreanas números 10-981612, 10-999543 y 10-999551, etc.).

La composición catalizadora de polimerización de teolefina de la presente invención puede usarse no solo en una polimerización principal de monómeros de olefina sino también en una prepolimerización de monómeros de olefina. En el proceso de prepolimerización, el polímero o copolímero de olefina se produce en una cantidad de 0,05 a 500 g, preferiblemente de 0,1 a 300 g, y más preferiblemente de 0,2 a 100 g con respecto a 1 g del catalizador. Ejemplos de la olefina adecuada 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 otros. Y es preferible que la olefina para la prepolimerización sea la misma que para la polimerización principal.

A continuación, se proporcionan los ejemplos preferibles para una mejor comprensión de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos. En los siguientes ejemplos, el catalizador de polimerización de olefinas se produjo con el procedimiento de Schlenk en el que el aire y la humedad se bloquearon completamente, y se usó nitrógeno purificado y seco como un gas inerte. El disolvente se secó con sodio metálico en atmósfera de nitrógeno inerte. En la especificación y los Ejemplos, el contenido de bajo peso molecular se midió como sigue.

Contenido de bajo peso molecular (LMW, %): la porción de polímero de bajo peso molecular se extrae de la curva de distribución de peso molecular GPC usando la ley de Gauss, y el contenido de polímero de bajo peso molecular se calcula con un programa (Origin Pro 8.6).

[Ejemplo de preparación 1] Preparación de catalizador

A un reactor de 150L bajo la atmósfera de nitrógeno se añadieron dicloruro de bis (isobutilciclopentadienil) circonio ((iBuCp)₂ZrCl₂) como primer compuesto de metal de transición orgánico, dicloruro de bis(2-n-butilindenil) circonio ((2-n-Bulnd)₂ZrCl₂) como un segundo compuesto de metal de transición orgánico, dicloruro de dimetilsilil (4,7-dimetilinde-1-nil) (2,3,4,5-tetrametilciclopentadie-1-nil) circonio (Me₂Si (4,7-diMeInd) (2,3,4,5-tetraMeCp)) ZrCl₂) como

un tercer compuesto de metal de transición orgánico, dicloruro de difenilmetilideno (n-butilciclopentadienil) (2,7-di-terc-butilfluoreno-9-il) circonio ($\text{Ph}_2\text{C}(2,7\text{-t-BuFlu})(\text{n-Bu-Cp})\text{ZrCl}_2$) como cuarto compuesto de metal de transición orgánico, y metilaluminoxano (MAO, Albemarle Corp., solución de tolueno al 10 %) como aluminoxano. La mezcla resultante se agitó a 60 °C durante 60 minutos para preparar una solución. La solución se mezcló con sílice (SiO_2) que se trató con calor a 250 °C, se sometió a ultrasonido durante una hora y luego se retiró el sobrenadante. El sólido restante se lavó con hexano dos veces y se secó para obtener un catalizador soportado en forma de un polvo sólido que fluye libremente.

[Ejemplo de preparación 2] Proceso de formación de una película

Se preparó una película con la máquina de procesamiento de película soplada MUMAC (Dukyoung Machinery Co., Ltd.) con gránulos de 5 kg. Las condiciones de procesamiento fueron las siguientes: temperatura: 200 °C, rpm del tornillo: 90, BUR (4:1): 31,4 cm, FLH: 46 cm, espesor de la película: 25 μm .

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

El procedimiento de copolimerización se aplicó de acuerdo con el procedimiento de polimerización del proceso continuo de bucle único bien conocido por los expertos en la materia. El catalizador de metaloceno soportado híbrido obtenido en el Ejemplo de preparación 1 se añadió continuamente a una velocidad de 1,5 g/h en el proceso de polimerización en suspensión de un solo bucle, y se usó 1-hexeno como comonomero para preparar polietileno. Más específicamente, el isobuteno se llenó en un reactor de circuito único de 53L, y luego se añadieron etileno, hexano-1 y el catalizador continuamente al reactor controlado a las condiciones de la Tabla 1 para obtener continuamente el polietileno.

Se añadió un aditivo tal como un antioxidante al copolímero de polietileno así obtenido, y se usó una extrusora de doble husillo (W&P, 75 pi, L/D = 36) a una temperatura de extrusión de 170 a 220 °C para formar gránulos. Las propiedades del polímero de polietileno (es decir, peso molecular promedio en peso ($M_w/1000$), índice de fusión (MIP, MIF), respuesta a la cizalladura (SR, MIF/MIP) y densidad) se evaluaron y se exponen en la Tabla 1.

[Tabla 1]

Item	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Temperatura de polimerización (C°)	81,5	80	79,5
Contenido de etileno (% mol)	8,5	8	8
Contenido de 1-hexeno (% en peso)	0,4	0,4	0,4
Hidrógeno (mg/kg C2)	350	350	350
Rendimiento (gPE/gCat)	3.200	2.600	2.000
$M_w/1000$	199	229	216
MWD	14,4	17,1	21,9
Distribución de peso molecular	Bimodal	Bimodal	Bimodal
Contenido (% en peso) de polímero con M_w de 10.000 o menos	13,9	14,6	17,1
Contenido (% en peso) de polímero con M_w de 1.000.000 o más	7,1	8,9	8,5
MIP	0,418	0,13	0,167
MIF	6,78	4,32	5,38
SR (F/P)	16,2	33,8	32,2
Densidad	0,9516	0,9519	0,9532

Ejemplos comparativos 1, 2 y 3] polietileno disponible comercialmente

Se compararon tres productos de polietileno disponibles comercialmente (Ejemplos comparativos 1, 2 y 3) con el polietileno del ejemplo 2 con respecto a las propiedades y procesabilidad en las mismas condiciones. El ejemplo comparativo 1 fue el polietileno de alta densidad XP4100 suministrado por Daelim Industrial Co., Ltd.; el ejemplo comparativo 2 era polietileno de alta densidad 7000F preparado por Lotte Chemicals Co., Ltd.; y el ejemplo comparativo 3 fue el polietileno de alta densidad LH8300 producido por Daelim Industrial Co., Ltd.

[Ejemplo experimental 1] Evaluación de las propiedades del polietileno

Para el polímero preparado en el ejemplo 2 y los productos de los ejemplos comparativos 1, 2 y 3, las propiedades básicas y las propiedades de la resina se presentan en las Tablas 2 y 3, respectivamente, y la correlación entre la resistencia a la fusión y el índice de matriz se muestra en la Tabla 4. A este respecto, $dw/d\log M(L)$ es la altura de un pico que tiene el peso molecular más bajo en el gráfico de distribución de peso molecular obtenido por la cromatografía de permeación en gel (GPC); $dw/d\log M(H)$ es la altura (contenido) de un pico que tiene el peso molecular más alto; y $dw/d\log M(M)$ es la altura del valle más profundo entre los dos picos.

[Tabla 2]

Div.	Item	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo		
			1	2	3
Componente	Tipo	Metaloceno	Metaloceno	Z/N	Z/N
Propiedades básicas	MIP, g/10min	0,13	0,19	0,19	0,28
	SR (F/E)	33,8	25,1	43	32
	Densidad, g/cm ³	0,9519	0,9491	0,9508	0,9521
	MWD gráfico	Bimodal	bimodal	bimodal	bimodal
	Mw/1000	229	200	255	226
	MWD (Mw/Mn)	17,1	13,5	41,2	21,5
	Contenido con Mw de 1.000.000 o más, % en peso	8,9	6,6	10,1	8,2
	% LMW	68	57	55	48
	X/S	0,97	0,63	2,02	2,29

[Tabla 3]

Div.	Item	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo		
			1	2	3
Capacidad de procesamiento de la película	Presión de fusión, KG	351	428	429	467
	Carga del motor, A	16,1	16,2	16,9	18,4
Propiedades de resina	STI (0,1/100)	53,13	30,5	55,3	31,7
	MRI (100/0,1)	36,4	100,4	28,2	60,6
	Resistencia a la fusión (cN)	4,7	3,22	3,9	2,6
	Gel	0/0/0/5	0/0/4/34	0/0/2/20	0/0/7/32

[Tabla 4]

	Ejemplo			Ejemplo comparativo		
	2	4	5	1	4	5
LMW	68	68	60	57	60	60
Mw/1000	229	216	202	200	263	231
Mz/1000	1.404	1.374	1.091	942	1.419	951
Mz+1/1000	3.044	3.067	2.491	1.759	3.053	1.851
Mw > 1.000.000	8,9	8,46	6,68	6,6	10,3	5,56
$dw/d\log M(L)$	0,469	0,4641	0,4091	0,55	0,4611	0,5333
$dw/d\log M(M)$	0,3295	0,3079	0,3739	0,2479	0,3025	0,2577
$dw/d\log M(H)$	0,3563	0,3545	0,4106	0,4749	0,4535	0,4735

Índice de matriz	1,51	1,66	1,19	3,13	2,02	2,91
Resistencia a la fusión	4,7	4,4	4,5	3,37	4,8	3,8
	Ejemplo comparativo					
	6	7	8	9	10	11
LMW	62	57	60	61	62	60
Mw/1000	225	199	191	183	181	178
Mz/1000	1.467	1.,024	759	1.017	971	963
Mz+1/1000	3.060	2.097	1.360	2.115	2.014	1.921
Mw > 1.000.000	9,43	6,87	4,11	6,33	5,96	5,94
dw/dlogM(L)	0,4945	0,5307	0,5387	0,5372	0,4907	0,4766
dw/dlogM(M)	0,2486	0,2524	0,2755	0,2605	0,2732	0,2525
dw/dlogM(H)	0,365	0,4467	0,4398	0,4009	0,4079	0,4072
Índice de matriz	2,46	2,87	2,55	2,6	2,29	2,5
Resistencia a la fusión	3,44	3,9	2,8	3,4	2,8	2,5

El índice de matriz de la Tabla 4 se puede calcular de acuerdo con la siguiente Ecuación 1.

$$\text{[Ecuación 1] Índice de matriz} = (A + B - C)/C$$

5

en la que A es dw/dlogM (L); B es dw/dlogM (H); y C es dw/dlogM (M).

10

La FIGURA 1 es una ilustración que muestra la distribución de peso molecular basada en cromatografía de permeación en gel (GPC) para los productos de polietileno preparados en los Ejemplos 1, 2 y 3 de la presente invención y los Ejemplos comparativos 1, 2 y 3. La FIGURA 2 es una ilustración que muestra un análisis de la resistencia en estado fundido de los productos de polietileno preparados en el ejemplo 2 de la presente invención y los ejemplos comparativos 1, 2 y 3. La FIGURA 3 es una ilustración para calcular el índice de matriz del producto de polietileno preparado en el Ejemplo 2 de la presente invención. Como se muestra en las FIGURAS 1, 2 y 3, la resina de polietileno preparada en presencia de un catalizador de metaloceno, cuando se usa sola, puede tener buenas propiedades, pero poca procesabilidad debido a su estrecha distribución de peso molecular. Una solución a este problema es introducir una resina de polietileno que tenga una distribución de peso molecular multimodal. Sin embargo, la resina de poliolefina preparada en presencia de un catalizador de metaloceno híbrido produce cadenas poliméricas que tienen cada una una energía elástica diferente debido a su característica de producir cadenas poliméricas que tienen una distribución estrecha de peso molecular. Las cadenas poliméricas, cada una con una energía elástica diferente, tienden a separarse unas de otras en lugar de mezclarse, lo que termina formando un producto moldeado de polietileno con una distribución no uniforme de las cadenas poliméricas en una extrusora. Las cadenas poliméricas distribuidas de manera no uniforme en el producto moldeado de polietileno deterioran las propiedades físicas, procesabilidad y propiedades reológicas de la resina de polietileno.

25

Para compensar este factor desfavorable de la resina de polietileno multimodal, la resina de polietileno multimodal de la presente invención de acuerdo con el Ejemplo 2 de la FIGURA 1 introduce un peso molecular medio capaz de reducir la diferencia de energía elástica en las cadenas poliméricas bimodales. Como se puede ver en la FIGURA 1, se produce una resina de poliolefina multimodal en la que las cadenas de polímeros están muy uniformemente distribuidas. La resina de polietileno de metaloceno que tiene una distribución muy uniforme de cadenas de bajo peso molecular y cadenas de alto peso molecular no solo mantiene sus propias buenas propiedades físicas, sino que también muestra alta procesabilidad, alta resistencia a la fusión y buenas propiedades reológicas. En las FIGURAS 1 y 3, logMW es el peso molecular; y dw/dlogM es la fracción en peso de una cadena de polímero que tiene el peso molecular correspondiente (logM).

35

Las distribuciones de peso molecular de los productos de polietileno de los Ejemplos 1, 2 y 3 de la presente invención y los Ejemplos Comparativos 1, 2 y 3 son todos bimodales, lo que se ilustra en la FIGURA 1. Particularmente, los productos de polietileno de los Ejemplos 1, 2 y 3 preparados por un solo proceso tienen una distribución de peso molecular bimodal en la que se introduce un peso molecular medio entre las distribuciones de peso molecular bimodal, como se muestra en la FIGURA 1. El polietileno del Ejemplo comparativo 1, preparado por un único proceso usando un catalizador de metaloceno, tiene una distribución de peso molecular con cadenas de polímero que tienen cada una una energía elástica diferente. Los productos de polietileno de los Ejemplos

40

comparativos 2 y 3, preparados comercialmente mediante un proceso de polimerización continuo usando un catalizador Z/N, tienen una distribución de peso molecular bimodal con el peso molecular medio relleno.

5 El aumento del peso molecular de una resina de polietileno es un procedimiento general para mejorar las propiedades de la resina de polietileno. En este caso, el polietileno tiene buenas propiedades en relación con el polietileno de menor peso molecular, pero inevitablemente encuentra un deterioro en la procesabilidad. Además, la distribución de peso molecular (MWD) de la resina de polietileno preparada usando un catalizador de metaloceno es muy estrecha. Con referencia a la Tabla 2, el peso molecular promedio en peso (M_w) de la resina de polietileno del Ejemplo 2 es similar o mayor que el de las resinas de polietileno de los Ejemplos comparativos 1 y 3, disponibles comercialmente. Pero, la resina de polietileno del Ejemplo 2 tiene la relación de índice de flujo de fusión (respuesta a la cizalladura, SR) más alta que las de los Ejemplos comparativos 1 y 2 y la distribución de peso molecular (MWD) más amplia que la resina de polietileno multimodal convencional preparada usando un catalizador de metaloceno. Esto muestra implícitamente que la resina de polietileno de los Ejemplos 2 tiene el índice de módulo más bajo (G') en las mismas condiciones de proceso en el proceso de moldeo por extrusión. Como se puede ver en la Tabla 3, la resina de polietileno del Ejemplo 2 muestra los valores más bajos de presión de fusión y carga del motor incluso con el índice de flujo de fusión (MIP) más bajo y el peso molecular promedio en peso que no es tan bajo, por lo que puede asegurarse la alta productividad.

20 Además, aumentar la estabilidad de la burbuja durante el proceso de formación de una película soplada es un factor de gran importancia en el aspecto de la procesabilidad. Un procedimiento general para mejorar la estabilidad de la burbuja es aumentar la tensión de fusión y la resistencia de la masa fundida. Una comparación de las propiedades de la resina en la Tabla 3 muestra que la resina de polietileno del Ejemplo 2 tiene la resistencia a la fusión más alta que las de los Ejemplos comparativos 1, 2 y 3. Cuando se forma una película, la resina de polietileno se funde en un polímero viscoso bajo las condiciones de alta temperatura y alta presión en una extrusora y descargadas desde la extrusora en forma de película. Una baja resistencia a la fusión durante una descarga del extrusor empeora la agitación bajo tensión para tener un efecto adverso sobre la derivación del espesor, la apariencia y la estabilidad dimensional de la película. El producto moldeado de tipo película con una alta resistencia a la fusión muestra una alta resistencia a la flacidez bajo peso y a la distorsión bajo tensión durante el proceso de moldeo.

30 Además, un procedimiento eficaz conocido para mejorar la resistencia de la masa fundida es aumentar el contenido de peso molecular ultra alto. En general, se sabe que una resina de polietileno que tiene un peso molecular ultra alto exhibe mayor resistencia a la fusión y la menor capacidad de procesamiento que una resina de polietileno que tiene un peso molecular relativamente bajo. Además, cuando el polímero con un peso molecular extremadamente alto no se mezcla uniformemente o no se disuelve bien, puede causar la formación de ojos de pez o gel durante el proceso de formación de una película.

40 La presente invención es otro procedimiento para aumentar la resistencia a la fusión que es totalmente diferente del procedimiento existente que implica un aumento del contenido de peso molecular ultra alto. Al introducir una resina de polietileno de peso molecular medio, la presente invención ha desarrollado una resina de polietileno con mayor resistencia a la fusión y mejor procesabilidad. Como se puede ver en la Tabla 3, una comparación entre el Ejemplo 2 y el Ejemplo comparativo 2 muestra que el polímero del Ejemplo comparativo 2 tiene el peso molecular promedio en peso más alto y un contenido más alto del polímero ultra alto, pero muestra más baja resistencia a la fusión que el del Ejemplo 2. Además, el polímero del Ejemplo 2 es muy superior en resistencia a la fusión a la del Ejemplo comparativo 3 que tiene un nivel equivalente de peso molecular promedio en peso y de contenido de polímero ultra alto.

50 La Tabla 4 presenta ejemplos comparativos con la resistencia a la fusión incrementada por la introducción del peso molecular medio. El índice de matriz (MTI) de la Tabla 4 es un índice que representa el contenido del peso molecular medio lleno entre peso molecular alto y peso molecular bajo. El índice de la matriz más cercano a 1 indica que la resina de polietileno tiene el mayor contenido del peso molecular medio. Todos los ejemplos comparativos de la Tabla 4 son resinas de polietileno preparadas en presencia de un catalizador de metaloceno. Particularmente, todas las resinas de polietileno de los Ejemplos 2, 4 y 5 son aquellas preparadas a partir de la polimerización usando un mismo catalizador de metaloceno y provistas del peso molecular medio. Una comparación entre el Ejemplo 2 y los Ejemplos comparativos 5 y 6 muestra que incluso con un peso molecular promedio en peso similar, la resina de polietileno del Ejemplo 2 del índice de matriz más alto tiene la mayor resistencia a la fusión. Además, la resina de polietileno del Ejemplo 2 es superior en resistencia a la fusión a la del Ejemplo comparativo 4 que tiene el mayor peso molecular promedio en peso y el mayor contenido del peso molecular ultra alto. Además, las resinas de polietileno de los Ejemplos 4 y 5 con un índice de matriz relativamente alto son muy superiores en resistencia a la fusión a las de los ejemplos comparativos que tienen un peso molecular promedio en peso similar y un contenido similar del peso molecular ultra alto.

65 Como se puede ver a partir de una comparación de las propiedades de la resina en la Tabla 3, la resina de polietileno del Ejemplo 2 según la presente invención tiene la relación de viscosidad (índice de adelgazamiento por cizalladura (STI) más alta que las de los Ejemplos comparativos 1 y 3. La relación de viscosidad (índice de adelgazamiento por cizalladura (STI)) indica la viscosidad con respecto a la velocidad de corte medida por RMS. Un procedimiento comúnmente usado para aumentar la relación de viscosidad (índice de adelgazamiento por

cizalladura (STI) es aumentar la porción de polímero ultra alto o introducir una rama de cadena larga (LCB). Pero, la presente invención ha desarrollado un procedimiento para aumentar la relación de viscosidad (índice de adelgazamiento por cizalladura (STI)) al introducir el peso molecular medio en lugar de utilizar los dos procedimientos convencionales. La relación de viscosidad más alta (STI) indica la viscosidad más alta en la región de procesamiento más alta y la viscosidad más baja en la región de procesamiento más baja. En otras palabras, en comparación con las resinas de polietileno de los Ejemplos comparativos 1 y 3, la resina del Ejemplo 2 tiene la menor viscosidad en el extrusor en las mismas condiciones de proceso para asegurar la mayor fluidez y muestra la mayor viscosidad cuando se descarga del extrusor, terminando por tener menos deformación.

Es de gran importancia evitar la formación de gel en la superficie de la película en el proceso de formación de una película. En particular, como se describió anteriormente, la resina de polietileno multimodal tiene una cadena de bajo peso molecular y una cadena de alto peso molecular que se separan entre sí en la extrusora debido a la diferencia de energía elástica entre ellas. Tal movimiento de las cadenas impide que las resinas de polietileno se mezclen completamente en la extrusora, y las resinas poliméricas no mezcladas se presentan como gel durante el proceso de formación de una película. Para reducir la diferencia de energía elástica, la presente invención introduce una resina de polietileno que tiene el peso molecular medio que está en el medio entre el peso molecular bajo y el peso molecular alto, haciendo que las cadenas de polímero se mezclen uniformemente. La capacidad de inhibir la formación de gel se incrementa, como se muestra en la Tabla 3. La resina de polietileno del Ejemplo 2 según la presente invención es superior en capacidad de inhibición del gel a las de los Ejemplos comparativos 1 a 3.

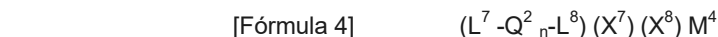
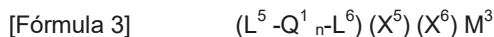
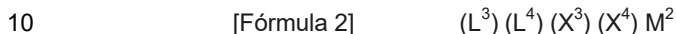
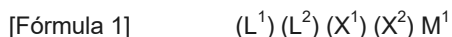
En resumen, la resina de polietileno de la presente invención tiene una distribución uniforme de las cadenas de polímero y un índice de matriz considerablemente alto en relación con la resina de polietileno multimodal convencional preparada mediante un proceso de polimerización usando un catalizador de metaloceno. La resina de poliolefina multimodal de la presente invención proporciona una resina de poliolefina que contiene polímero de bajo peso molecular y polímero de alto peso molecular completamente mezclados debido a su baja diferencia de energía elástica durante el proceso de formación de una película. En relación con los productos de polietileno convencionales, la resina de polietileno de la presente invención tiene una alta resistencia a la fusión y, por lo tanto, una alta estabilidad del proceso (es decir, estabilidad de la burbuja) durante el proceso de formación de una película. Además, la resina de la presente invención es superior en índice de adelgazamiento por cizalladura (STI) y muestra el índice de módulo más bajo (G') en la región de proceso más alta en las mismas condiciones durante el proceso de formación de una película y el índice de módulo más alto cuando se descarga del extrusor. La baja presión de fusión durante el proceso conduce a una alta productividad. Esto muestra que la resina de polietileno de la presente invención en relación con las resinas de poliolefina existentes muestra una alta capacidad de moldeo y estabilidad del proceso (estabilidad de la burbuja), así como buenas propiedades y aumenta la productividad para fabricar productos moldeados con el consumo de un mismo nivel de energía.

En resumen, la presente invención está dirigida a preparar una resina de polietileno capaz de asegurar una alta resistencia a la fusión, pero una alta capacidad de moldeo y buenas propiedades mecánicas al aumentar el índice de matriz sin una introducción de ramificación de cadena larga o peso molecular ultra alto.

REIVINDICACIONES

1. Resina de poliolefina que satisface todos los siguientes requisitos (1) a (5):

5 (1) ser polimerizada en presencia de compuestos de metalloceno representados por las siguientes fórmulas 1 a 4 como catalizadores,



en las que M^1, M^2, M^3 y M^4 son cada uno independientemente titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf), $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, L^7$ y L^8 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo cíclico que tiene de 5 a 30 átomos de carbono y que tiene al menos dos enlaces dobles conjugados, y $X^1, X^2, X^3, X^4, X^5, X^6, X^7$ y X^8 son cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbilo, Q^1 y Q^2 son cada uno independientemente un grupo silano o un grupo hidrocarbilo que contiene un sustituyente, y n es un número entero de 1 a 5.

20 (2) presenta un índice de matriz de 2 o menos y una resistencia a la fusión de fuerza de 4,0 (cN) o mayor a 190 °C, donde el índice de matriz se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación 1;

[Ecuación 1] Índice de matriz = $(A + B - C)/C$

25 en la que A es la altura de un pico que tiene el peso molecular más bajo en el gráfico de distribución de peso molecular medido por cromatografía de permeación en gel; B es la altura de un pico que tiene el peso molecular más alto; y C es la altura del valle más profundo entre los dos picos, en donde el índice de la matriz se aproxima a 1 cuando el peso molecular medio se llena entre los pesos moleculares bimodales;

30 (3) presenta un índice de flujo de fusión (MIP, 190 °C, 5,0 kg de carga) de 0,01 a 5,0 g/10 min;
 (4) presenta una relación (Mw/Mn, MWD) de peso molecular promedio en peso (Mw) a peso molecular promedio en número (Mn) en el rango de 5 a 35 medido por cromatografía de permeación en gel (GPC); y
 (5) tiene una distribución de peso molecular bimodal o multimodal medida por cromatografía de permeación en gel, en la que la relación de altura de los dos picos (la relación de la altura del pico de bajo peso molecular a la altura del pico de alto peso molecular) es de 1 a 2.

2. Resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, que satisface, además, todos los siguientes requisitos (7), (8) y (9):

40 (7) tiene una densidad (d) de 0,930 a 0,965 g/cm³;
 (8) tiene un pico (M_{Lp}) para el peso molecular más bajo en la distribución de peso molecular que aparece en el rango de peso molecular de 10.000 a 100.000 de acuerdo la medición de cromatografía de permeación en gel; y
 (9) tiene un pico (M_{Hp}) para el peso molecular más alto que aparece en el rango de peso molecular de 300.000 a 3.000.000 de acuerdo con la medición de cromatografía de permeación en gel.

3. Poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de poliolefina tiene un índice de flujo de fusión de 15 a 50, y el índice de flujo de fusión se define como la relación del índice de flujo de fusión de alta carga (190 °C, condición de carga de 21,6 kg/10 min.) con el índice de flujo de fusión (190 °C, condición de carga de 5,0 kg).

50 4. Resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina de poliolefina tiene un índice de adelgazamiento por cizalladura de 45 a 100 medido a 190 °C, y el índice de adelgazamiento por cizalladura se calcula de acuerdo con la siguiente Ecuación 2:

[Ecuación 2] $STI = \eta_{0,1} / \eta_{100} \cdot 100$

55 en la que $\eta_{0,1}$ es una viscosidad a una velocidad de deformación de 0,1 rad/s; y η_{100} es una viscosidad a una velocidad de deformación de 100 rad/s.

60 5. Resina de poliolefina según la reivindicación 1, en la que la resina de poliolefina tiene un índice de relación de módulo de 20 a 200, y el índice de relación de módulo se calcula de acuerdo con la siguiente Ecuación 3:

[Ecuación 3] $IRM = G'_{100} / G'_{0,1}$

ES 2 759 439 T3

en la que G'_{100} es un módulo de almacenamiento a una velocidad de deformación de 0,1 rad/s; y $G'_{0,1}$ es un módulo de almacenamiento a una velocidad de deformación de 100 rad/s.

5 6. Una resina de poliolefina que satisface todos los siguientes requisitos (1), (4), (5) y (6):

(1) ser polimerizada en presencia de compuestos de metalloceno representados por las siguientes fórmulas 1 a 4 como catalizadores,

10	[Fórmula 1]	$(L^1) (L^2) (X^1) (X^2) M^1$
	[Fórmula 2]	$(L^3) (L^4) (X^3) (X^4) M^2$
	[Fórmula 3]	$(L^5 - Q^1 - L^6) (X^5) (X^6) M^3$
15	[Fórmula 4]	$(L^7 - Q^2 - L^8) (X^7) (X^8) M^4$

20 en las que M^1 , M^2 , M^3 y M^4 son cada uno independientemente titanio (Ti), circonio (Zr) o hafnio (Hf), L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 , L^6 , L^7 y L^8 son cada uno independientemente un grupo hidrocarbilo cíclico que tiene de 5 a 30 átomos de carbono y que tiene al menos dos enlaces dobles conjugados, y X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , X^6 , X^7 y X^8 son cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbilo, Q^1 y Q^2 son cada uno independientemente un grupo silano o un grupo hidrocarbilo que contiene un sustituyente, y n es un número entero de 1 a 5.

25 (4) La relación (Mw/Mn, MWD) del peso molecular promedio en peso (Mw) a peso molecular promedio en número (Mn) es de 5 a 35 medido por cromatografía de permeación en gel;

(5) En la distribución de peso molecular promedio en peso medida por cromatografía de permeación en gel, aparecen picos bimodales o multimodales, donde la relación de altura de la altura del pico de bajo peso molecular a la altura del pico de alto peso molecular es 1 a 2;

30 (6) En la función de correlación de la resistencia a la fusión (Y) y el índice de la matriz (X), $Y \geq -0.74X + 5.3$, y el índice de la matriz se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación 1;

$$\text{[Ecuación 1]} \quad \text{Índice de matriz} = (A + B - C)/C$$

35 en la que A es la altura de un pico que tiene el peso molecular más bajo en el gráfico de distribución de peso molecular medido por cromatografía de permeación en gel; B es la altura de un pico que tiene el peso molecular más alto; y C es la altura del valle más profundo entre los dos picos, en donde el índice de la matriz se aproxima a 1 cuando el peso molecular medio se llena entre los pesos moleculares bimodales.

40 7. Resina de poliolefina según la reivindicación 6, en la que la resina de poliolefina satisface todos los siguientes requisitos (3), (7), (8) y (9):

- 45 (3) que tiene un índice de flujo de fusión (MIP, 190 °C, condición de carga de 5,0 kg) de 0,01 a 5,0 g/10 min;
 (7) que tiene una densidad (d) de 0,930 a 0,965 g/cm³;
 (8) que tiene un pico (M_{Lp}) para el peso molecular más bajo en la distribución de peso molecular que aparece en el rango de peso molecular de 10.000 a 100.000 de acuerdo con la medición de cromatografía de permeación en gel; y
 (9) que tiene un pico (M_{Hp}) para el peso molecular más alto que aparece en el rango de peso molecular de 300.000 a 3.000.000 de acuerdo con la medición de cromatografía de permeación en gel.

50 8. Poliolefina de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la resina de poliolefina tiene un índice de flujo de fusión de 15 a 50, y el índice de flujo de fusión se define como la relación del índice de flujo de fusión de alta carga (190 °C, condición de carga 21,6 kg/10 min.) con el índice de flujo de fusión (190 °C, condición de carga de 5,0 kg).

55 9. Resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la resina de poliolefina tiene un índice de adelgazamiento por cizalladura de 45 a 100 medido a 190 °C, y el índice de adelgazamiento por cizalladura se calcula de acuerdo con la siguiente Ecuación 2:

$$\text{[Ecuación 2]} \quad \text{STI} = \eta_{0,1} / \eta_{100}$$

60 en la que $\eta_{0,1}$ es una viscosidad a una velocidad de deformación de 0,1 rad/s; y η_{100} es una viscosidad a una velocidad de deformación de 100 rad/s.

10. Resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la resina de poliolefina tiene un índice de relación de módulo de 20 a 200, y el índice de relación de módulo se calcula de acuerdo con la siguiente Ecuación 3:

[Ecuación 3] $IRM = G'_{100} / G'_{0,1}$

en la que G'_{100} es un módulo de almacenamiento a una velocidad de deformación de 0,1 rad/s; y $G'_{0,1}$ es un módulo de almacenamiento a una velocidad de deformación de 100 rad/s.

- 5 11. Producto moldeado que comprende una resina de poliolefina de acuerdo con la reivindicación 1 o de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el producto moldeado se selecciona del grupo que consiste en un artículo moldeado por soplado, un artículo moldeado por inflado, un artículo moldeado por moldeo, un artículo moldeado laminado extruido, un artículo moldeado por extrusión, un artículo moldeado con espuma, un artículo moldeado por inyección, una lámina, una película, una fibra, un monofilamento y una tela no tejida.
- 10

FIG. 1

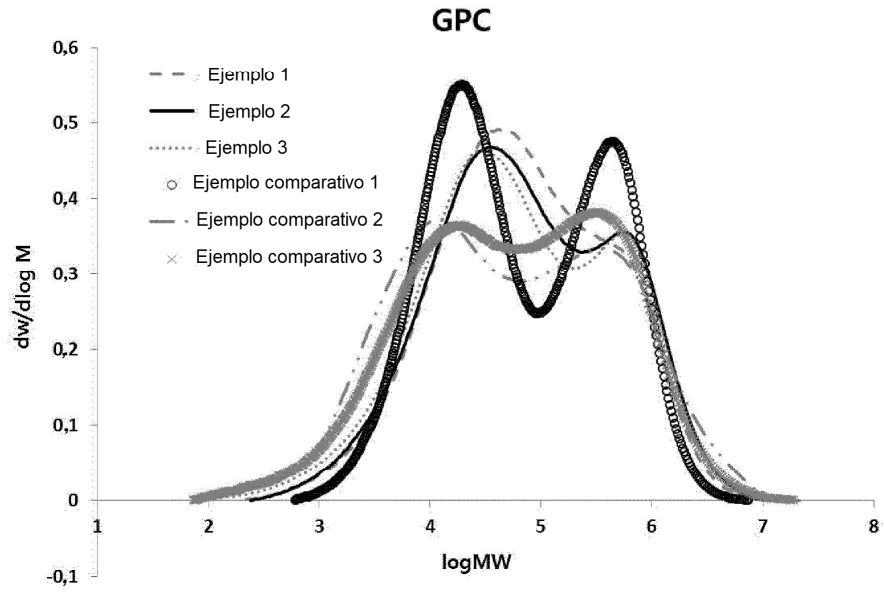


FIG. 2

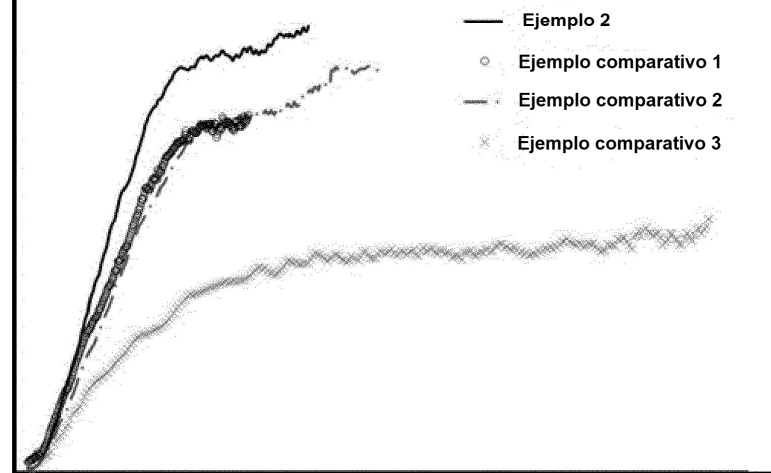


FIG. 3

