

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 784 518**

51 Int. Cl.:

C08L 23/10 (2006.01)

C08F 4/655 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2015 PCT/JP2015/084496**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16093266**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2015 E 15866431 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3231842**

54 Título: **Composición de resina a base de propileno**

30 Prioridad:

09.12.2014 JP 2014249270

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

28.09.2020

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**ITAKURA, KEITA;
ODAWARA, AKIKO;
KINOUCHI, SATORU;
TAKASHIMA, TATEO;
TSUNORI, RYOICHI;
MATSUGI, TOMOAKI;
YANAGIMOTO, YASUSHI y
NAKAMURA, TATSUYA**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 784 518 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de resina a base de propileno

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de resina a base de propileno y a un artículo moldeado que incluye la composición. Más específicamente, la invención se refiere a una composición de resina a base de propileno que puede proporcionar un artículo moldeado que tiene un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto.

Técnica anterior

Las resinas de propileno se usan en diversas clases de campos, incluyendo varios artículos diarios, artículos de cocina, películas de envasado, electrodomésticos, piezas de máquinas, piezas eléctricas y piezas de automóviles. Se usan composiciones de resina a base de propileno que contienen diversos modificadores y aditivos según el rendimiento requerido. Adicionalmente, con el fin de fomentar las tres R (Reducir, Reutilizar y Reciclar) para formar una sociedad orientada al reciclaje, recientemente se han realizado intentos de reducción de peso mediante el adelgazamiento de artículos moldeados en campos industriales individuales. Las composiciones de resina a base de propileno están mejorándose además de modo que incluso artículos moldeados delgados y ligeros puedan tener suficiente rigidez y resistencia al impacto.

En general, un modificador añadido a una resina de propileno es una resina a base de olefina blanda constituida por un copolímero a base de etileno/ α -olefina. Para una mejora adicional del rendimiento, se espera aplicar, como modificador, un polímero de bloque a base de olefina preparado uniendo químicamente un segmento de polietileno cristalino a un segmento de copolímero a base de etileno/ α -olefina no cristalino o de baja cristalinidad.

Los ejemplos de técnicas relacionadas con tal polímero de bloque a base de olefina incluyen una técnica relacionada con un polímero de bloque lineal que incluye un segmento de polietileno y un segmento de copolímero a base de etileno/ α -olefina obtenido mediante el uso de un catalizador de polimerización viva divulgado en el documento de patentes 1 y una técnica relacionada con la producción de un polímero multibloque que usa una reacción de transferencia de cadena reversible entre dos clases de catalizadores divulgadas en el documento de patentes 2.

Aparte de tales polímeros de bloque lineales, los documentos de patentes 3 a 8 han propuesto métodos para obtener copolímeros injertados que tienen una cadena principal y una o más cadenas laterales y se componen de segmentos de composición heterogénea, uno de los cuales es un segmento blando y el otro es un segmento duro. Las divulgaciones de estos métodos se basan generalmente en una técnica en la que se sintetiza un segmento duro tal como un polietileno que tiene un grupo vinilo terminal y, tras o simultáneamente a la síntesis, el segmento duro tal como polietileno se copolimeriza con etileno o una α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono que va a introducirse en el segmento blando como la cadena principal.

Por ejemplo, los documentos de patentes 3 y 4 divulgan métodos para obtener un polímero de olefina injertado copolimerizando un polietileno terminado en vinilo producido usando un catalizador de metaloceno específico con etileno. En los métodos divulgados, aunque se obtiene polietileno que tiene un grupo de vinilo terminal, la eficiencia de producción de vinilo terminal es baja, como resultado de lo cual queda una gran cantidad de polietileno no introducido como cadenas laterales. La adición de tal polímero injertado a una resina de polipropileno deteriora las propiedades mecánico-físicas, tales como resistencia al impacto, debido a la gran cantidad de polietileno no reactivo contenido. Por consiguiente, todavía es necesario mejorar el rendimiento del polímero injertado como resina modificadora. Por tanto, el uso del polímero injertado no ha permitido la producción de una composición de resina de polipropileno que presente las propiedades físicas pretendidas.

Mientras tanto, los documentos de patentes 5 a 7 han divulgado técnicas para sintetizar un polietileno terminado en vinilo para una cadena lateral con alta eficiencia de producción usando un catalizador de complejo que no es a base de metaloceno específico. Los presentes inventores realizaron una investigación de seguimiento mediante el uso de un catalizador para la producción de la cadena principal divulgado en los ejemplos de documentos de patentes 5 ó 7 y confirmaron que aunque una cierta cantidad de polietileno terminado en vinilo se copolimeriza en la cadena principal, la productividad es baja en condiciones de alta temperatura para introducir el vinil-polietileno terminado en vinilo con alta eficiencia. En un polímero de bloque así obtenido, la cantidad de cadenas laterales que va a introducirse también es limitada. Por consiguiente, incluso cuando se intenta usar el polímero de bloque como resina modificadora para polipropileno, el rendimiento de modificación del mismo es insuficiente.

El documento de patentes 8 ha divulgado una técnica para introducir una cadena lateral con alta eficiencia mediante un sistema de catalizador soportado conjuntamente. Sin embargo, debido a que la cadena principal está limitada a un polímero cristalino, ha sido difícil producir un polímero para una región no cristalina o de baja cristalinidad adecuada para modificar una resina a base de propileno.

Por tanto, incluso con el uso, como modificador para una resina de polipropileno, de los polímeros de bloque y los polímeros injertados que se componen de polímeros heterogéneos unidos químicamente divulgados en las técnicas conocidas, no se ha obtenido una composición de resina a base de propileno que esté altamente equilibrada en cuanto a rigidez y resistencia al impacto.

5

Lista de referencias

DOCUMENTOS DE PATENTES

10 **[0010]**

[Documento de patentes 1] Documento JP-A-2007-84806

[Documento de patentes 2] Documento JP-A-2012-237013

15

[Documento de patentes 3] Documento JP-T-1996-502303

[Documento de patentes 4] Documento JP-A-2001-527589

20

[Documento de patentes 5] Documento JP-A-2002-105132

[Documento de patentes 6] Documento JP-A-2007-39540

25

[Documento de patentes 7] Documento JP-A-2007-39541

[Documento de patentes 8] Documento JP-A-2009-144148

Sumario de la invención

30 **Problema técnico**

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de resina a base de propileno que tenga un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto.

35 **Solución al problema**

Los presentes inventores llevaron a cabo estudios intensos y extensos para resolver el problema anterior y, como consecuencia, descubrieron que una composición de resina a base de propileno que incluye una resina a base de olefina que contiene una cantidad considerable de un copolímero injertado de etileno/ α -olefina que tiene un polímero de etileno como cadena lateral tiene un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto.

40

El copolímero injertado a base de etileno/ α -olefina incluido en la resina a base de olefina incluye una cadena principal que tiene una baja temperatura de transición vítrea T_g y una cadena lateral de polietileno cristalina que tiene una estructura molecular específica. Por consiguiente, se especula que cuando la resina a base de olefina se añadió al polipropileno, la cadena principal presentó propiedades de impacto a baja temperatura y tenía una baja T_g y, al mismo tiempo, el componente de polietileno de la cadena lateral presentó favorablemente rigidez y dureza, al actuar como punto de reticulación física, como resultado de lo cual el equilibrio entre la rigidez y la dureza de la composición de resina a base de propileno y la resistencia al impacto de la misma mejoraron significativamente.

45

De esta manera, los presentes inventores han sido capaces de lograr todos los requisitos de rigidez, dureza y resistencia al impacto a alto nivel mediante la composición de resina a base de propileno que incluye la resina a base de olefina caracterizada por incluir el copolímero injertado a base de etileno/ α -olefina que tiene el polímero de etileno como la(s) cadena(s) lateral(es), completando de ese modo la presente invención.

50

Específicamente, la composición de resina a base de propileno de la presente invención se refiere a los siguientes puntos [1] a [7]:

55

[1] Una composición de resina a base de propileno que se caracteriza por comprender desde 1 hasta 99 partes en peso de un polímero a base de propileno (α) cuya velocidad de flujo del fundido (MFR, *melt flow rate*) a 230°C bajo una carga de 2,16 kg obtenida según la norma ASTM D1238E es de desde 0,1 hasta 500 g/10 min y desde 1 hasta 99 partes en peso de una resina a base de olefina (β) que satisface los siguientes requisitos (I) a (V) (en la que la suma de (α) y (β) es de 100 partes en peso):

60

(I) la resina a base de olefina (β) incluye un polímero injertado a base de olefina [R1] que tiene una cadena principal que comprende un copolímero de etileno/ α -olefina y al menos una cadena lateral que comprende un polímero de

65

etileno;

5 (II) la resina a base de olefina (β) tiene un pico de fusión en un intervalo de desde 60 hasta 130°C en una medición de calorimetría diferencial de barrido (DSC, *differential scanning calorimetry*) y una cantidad de calor de fusión ΔH en el pico de fusión está en un intervalo de desde 5 hasta 100 J/g;

(III) un porcentaje E de un componente soluble en orto-diclorobenceno a 20°C o menor medido mediante cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC, *cross-fractionation chromatography*) es del 45% en peso o menos;

10 (IV) una temperatura de transición vítrea T_g medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) está en un intervalo de desde -80 hasta -30°C; y

(V) una viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida en decalina a 135°C está en un intervalo de desde 0,1 hasta 12 dl/g.

15 [2] La composición de resina a base de propileno según el punto [1], en la que la cadena lateral del polímero injertado a base de olefina [R1] tiene un peso molecular promedio en peso en un intervalo de desde 500 hasta 10000.

20 [3] La composición de resina a base de propileno según el punto [1] o [2], en la que la cadena lateral está presente con una frecuencia promedio de desde 0,5 hasta 20 por 1000 átomos de carbono incluidos en la cadena principal del polímero injertado a base de olefina [R1].

[4] La composición de resina a base de propileno según uno cualquiera de los puntos [1] a [3], en la que la resina a base de olefina (β) satisface además el siguiente requisito (VI):

25 (VI) cuando la MFR de la resina a base de olefina (β) a 190°C bajo la carga de 2,16 kg obtenida según la norma ASTM D1238E es M g/10 min y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de la resina a base de olefina (β) medida en decalina a 135°C es H g/dl, un valor A representado por la siguiente ecuación relacional (Ec.-1) está en un intervalo de desde 30 hasta 280:

30
$$A = M/\exp(-3,3H) \dots \text{(Ec.-1)}$$

[5] La composición de resina a base de propileno según uno cualquiera de [1] a [4], en la que la resina a base de olefina (β) satisface además el siguiente requisito (VII):

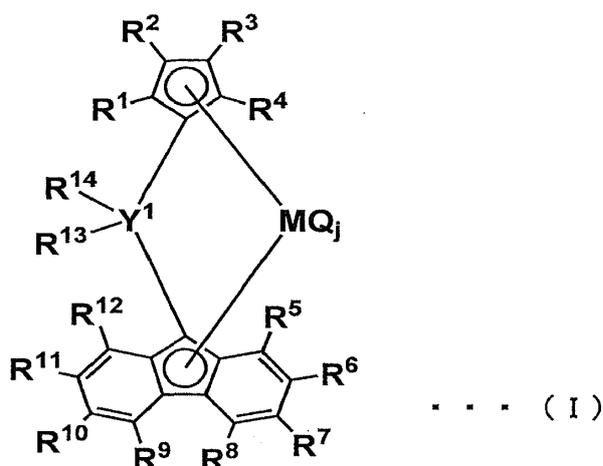
35 (VII) en una aproximación de cuatro componentes mediante una función de Lorentz realizada para una curva de decaimiento de inducción libre obtenida mediante un método de Carr-Purcell-Meiboom-Gill en una medición de resonancia magnética nuclear pulsada (RMN pulsada) a 200°C, un tiempo de relajación de espín-espín (T_2) de un componente que tiene la mayor movilidad está en un intervalo de desde 150 hasta 500 ms y una razón de abundancia del componente está en un intervalo de desde el 15 hasta el 50%.

40 [6] Un método para producir la resina a base de olefina (β) según cualquiera de los puntos [1] a [5], que comprende una etapa de copolimerización de etileno con al menos una α -olefina seleccionada de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en la presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que incluye los siguientes componentes (A) a (C):

(A) un compuesto de metalloceno de reticulación representado por la siguiente fórmula general (I);

50 (B) un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula general [B]; y

(C) al menos un compuesto seleccionado de un compuesto organometálico (C-1), un oxicompuerto de organoaluminio (C-2) y un compuesto (C-3) que reacciona con el compuesto de metalloceno de reticulación (A) o el compuesto de metal de transición (B) para formar un par de iones,



(en la fórmula (I), R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene heteroátomo distinto de grupos que contienen silicio, en los que dos grupos adyacentes de R¹ a R⁴ pueden unirse entre sí para formar un anillo;

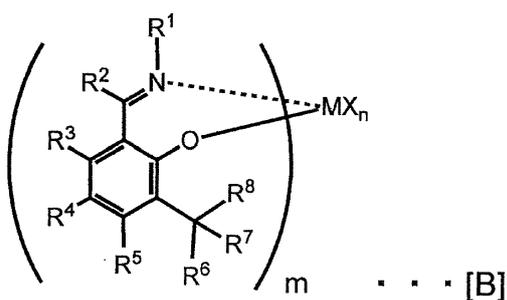
R⁶ y R¹¹ son el mismo átomo o el mismo grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados, grupos que contienen silicio y grupos que contienen heteroátomo distintos de los grupos que contienen silicio, R⁷ y R¹⁰ son el mismo átomo o el mismo grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados, grupos que contienen silicio y grupos que contienen heteroátomo distintos de los grupos que contienen silicio, en los que R⁶ y R⁷ pueden unirse entre sí para formar un anillo, y R¹⁰ y R¹¹ pueden unirse entre sí para formar un anillo, siempre que no todos de R⁶, R⁷, R¹⁰ y R¹¹ sean átomos de hidrógeno;

R¹³ y R¹⁴ representan cada uno independientemente un grupo arilo;

M representa un átomo de titanio, un átomo de zirconio o un átomo de hafnio;

Y¹ representa un átomo de carbono o un átomo de silicio;

Q representa un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado halogenado, un dieno conjugado o no conjugado neutro que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, un ligando aniónico o un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones, y j representa un número entero de 1 a 4, en el que cuando j es un número entero de 2 o mayor, una pluralidad de Q pueden ser iguales o diferentes entre sí),



(en la fórmula general [B], M representa un átomo de metal de transición del grupo IV o V en la tabla periódica;

m representa un número entero de 1 a 4;

R¹ representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono representado por la fórmula general C_nH_{2n+1} (n' es un número entero de 1 a 8);

R² a R⁵ pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un residuo de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, en los que dos o más de los mismos pueden unirse entre sí para formar un anillo;

R⁶ a R⁸ son grupos hidrocarbonados, al menos uno de los cuales es un grupo hidrocarbonado aromático, y cuando

m es un número entero de 2 o mayor, dos de los grupos representados por R^2 a R^8 entre unidades estructurales de fórmula [B] pueden unirse entre sí;

5 n es un valor que satisface una valencia de M, y X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene aluminio, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno, un residuo de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, en la que cuando n es un número entero de 2 o mayor, una pluralidad de X pueden ser iguales o diferentes entre sí y la pluralidad de grupos representados por X pueden unirse entre sí para formar un anillo).
10

[7] El método para producir la resina a base de olefina (β) según el punto [6], en el que la etapa de copolimerización es una etapa de copolimerización mediante un método de polimerización en disolución en un intervalo de temperatura de desde 80 hasta 300°C.
15

Efectos ventajosos de la invención

Dado que la composición de resina a base de propileno según la presente invención está altamente equilibrada en cuanto a rigidez y resistencia al impacto, la composición puede usarse adecuadamente en diversas clases de productos tales como piezas de automóviles, envases para alimentos y envases para medicamentos.
20

Descripción de realizaciones

A continuación en el presente documento, se proporcionará una descripción de un polímero a base de propileno (α) y una resina a base de olefina (β) incluidos en una composición de resina a base de propileno según la presente invención.
25

Polímero a base de propileno (α)

30 El polímero a base de propileno (α) es un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno y al menos uno seleccionado de etileno y α -olefinas, o un copolímero de bloque de propileno y al menos uno seleccionado de etileno y α -olefinas. Los ejemplos específicos de las α -olefinas mencionadas anteriormente incluyen 1-buteno, 2-metil-1-propano, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3,3-dimetil-1-buteno, 1-hepteno, metil-1-hexeno, dimetil-1-penteno, etil-1-penteno, trimetil-1-buteno, metiletil-1-buteno, 1-octeno, metil-1-penteno, etil-1-hexeno, dimetil-1-hexeno, propil-1-hepteno, metiletil-1-hepteno, trimetil-1-penteno, propil-1-penteno, dietil-1-buteno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno. Entre ellos, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno son α -olefinas que pueden usarse preferiblemente.
35

40 Una velocidad de flujo del fundido (MFR) del polímero a base de propileno (α) a 230°C bajo una carga de 2,16 kg obtenida según la norma ASTM D1238 es de desde 0,1 hasta 500 g/10 min, preferiblemente de 0,2 a 400 g/10 min, y más preferiblemente de 0,3 a 300 g/10 min. Cuando la MFR del polímero a base de propileno (α) es menor que el intervalo anterior, la dispersabilidad del polímero a base de propileno (α) y la resina a base de olefina (β) en la composición de resina a base de propileno se deteriora, lo que puede disminuir la resistencia mecánica. Adicionalmente, cualquier MFR del polímero a base de propileno (α) que supere el intervalo anterior disminuye la resistencia del propio polímero a base de propileno (α) y, por tanto, puede disminuir la resistencia mecánica de una composición de resina a base de propileno obtenida.
45

Resina a base de olefina (β)

50 La resina a base de olefina (β) puede incluir sólo un polímero a base de olefina o puede incluir dos o más polímeros a base de olefina, pero se caracteriza porque la resina satisface necesariamente todos de los siguientes requisitos (I) a (V):

55 (I) la resina a base de olefina (β) incluye un polímero injertado a base de olefina [R1] que incluye una cadena principal de copolímero de etileno/ α -olefina y una cadena lateral de polímero de etileno;

(II) la resina a base de olefina (β) tiene un pico de fusión en un intervalo de desde 60 hasta 130°C en la medición de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y tiene una cantidad de calor de fusión ΔH de desde 5 hasta 100 J/g en el pico de fusión
60

(III) un porcentaje E (% en peso) de un componente soluble en orto-diclorobenceno a 20°C o menor medido mediante cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) es del 45% en peso o menos;

65 (IV) una temperatura de transición vítrea T_g medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) está en un

intervalo de desde -80 hasta -30°C; y

(V) una viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida en decalina a 135°C está en un intervalo de desde 0,1 hasta 12 dl/g.

5 A continuación en el presente documento, se describirán específicamente los requisitos (I) a (V).

[Requisito (I)]

10 La resina a base de olefina (β) incluye el polímero a base de olefina [R1] como componente estructural esencial mediante la producción, por ejemplo, mediante un método de polimerización que se describirá más adelante. El polímero a base de olefina [R1] es un copolímero injertado que incluye una cadena principal y una o más cadenas laterales.

15 Además, en la presente invención, el término “copolímero injertado” significa un polímero en forma de T o un polímero en forma de peine en el que una o más cadenas laterales están unidas a una cadena principal. Sin embargo, las cadenas laterales pueden incluir unidad(es) de repetición distinta(s) de etileno sin apartarse de la esencia de la invención.

20 Por tanto, aunque el polímero a base de olefina [R1] tiene una estructura de cadena principal de un copolímero a base de etileno no cristalino o de baja cristalinidad, tiene una estructura de cadena lateral cristalina. Por consiguiente, la resina a base de olefina (β) de la presente invención es menos pegajosa que los elastómeros a base de etileno típicos, tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/buteno y copolímeros de etileno/octeno, lo que facilita por tanto la manipulación de productos de tipo gránulo.

25 El polímero a base de olefina [R1] de la presente invención es el copolímero injertado que tiene una cadena principal y una o más cadenas laterales, tal como se describió anteriormente. En la invención, preferiblemente, el polímero a base de olefina [R1] satisface los siguientes requisitos (i) a (v) en relación con la cadena principal y las cadenas laterales:

30 (i) la cadena principal comprende un copolímero de etileno y al menos una o más α -olefinas seleccionadas de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, e incluye del 60 al 97% en moles de una unidad de repetición derivada del etileno y del 3 al 40% en moles de una unidad de repetición derivada de una o más α -olefinas;

35 (ii) un resto de cadena principal tiene un peso molecular promedio en peso de desde 20000 hasta 400000;

(iii) la una o más cadenas laterales incluyen una unidad de repetición derivada de etileno;

40 (iv) las cadenas laterales tienen un peso molecular promedio en peso de desde 500 hasta 10000; y

(v) las cadenas laterales están presentes con una frecuencia promedio de desde 0,3 hasta 20 por 1000 átomos de carbono incluidos en la cadena principal.

45 A continuación en el presente documento, se describirán específicamente los requisitos (i) a (v).

[Requisito (i)]

50 La cadena principal del polímero a base de olefina [R1] comprende un copolímero de etileno/ α -olefina y sirve como resto que presenta características tales como flexibilidad y características a baja temperatura como modificador. Por consiguiente, preferiblemente, la cadena principal del polímero a base de olefina [R1] incluye unidades de repetición derivadas de etileno y al menos una α -olefina seleccionada de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono.

55 En el presente documento, los ejemplos específicos de al menos una α -olefina que tiene 3 a 20 átomos de carbono que se copolimeriza con etileno incluyen propileno, 1-buteno, 2-metil-1-propeno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 2-etil-1-buteno, 2,3-dimetil-1-buteno, 2-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3,3-dimetil-1-buteno, 1-hepteno, metil-1-hexeno, dimetil-1-penteno, etil-1-penteno, trimetil-1-buteno, metiletil-1-buteno, 1-octeno, metil-1-penteno, etil-1-hexeno, dimetil-1-hexeno, propil-1-hepteno, metiletil-1-hepteno, trimetil-1-penteno, propil-1-penteno, dietil-1-buteno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno y 1-dodeceno.

60 Se prefieren más α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono, y se prefieren todavía más α -olefinas que tienen de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de las mismas incluyen olefinas lineales tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno y olefinas ramificadas tales como 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno y 3-metil-1-buteno. Entre ellos, se prefieren propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

65 Una razón molar de la unidad de repetición derivada de etileno con respecto a todas las unidades de repetición en la

cadena principal del polímero a base de olefina [R1] está en un intervalo de preferiblemente desde el 60 hasta el 97% en moles, más preferiblemente desde el 60 hasta el 95% en moles, todavía más preferiblemente desde el 65 hasta el 90% en moles, y de manera particularmente preferible desde el 65 hasta el 85% en moles. Además, una razón molar de la unidad de repetición derivada de α -olefina con respecto a todas las unidades de repetición está en un intervalo de preferiblemente desde el 3 hasta el 40% en moles, más preferiblemente desde el 5 hasta el 40% en moles, todavía más preferiblemente desde el 10 hasta el 35% en moles, y de manera particularmente preferible desde el 15 hasta el 35% en moles.

Al establecer las razones molares de las unidades de repetición derivadas del etileno y la α -olefina en la cadena principal en los intervalos anteriores, la resina a base de olefina (β) tiene propiedades altamente flexibles y excelentes en cuanto a características a baja temperatura, de modo que la composición de resina a base de propileno de la presente invención que incluye la resina a base de olefina (β) tiene una excelente resistencia al impacto a baja temperatura. Por otro lado, cuando la razón molar de la unidad de repetición derivada de α -olefina está por debajo del intervalo anterior, una resina a base de olefina obtenida se convierte en una resina inferior en cuanto a flexibilidad y características a baja temperatura y, por tanto, una composición de resina a base de propileno que incluye la resina tiende a ser inferior en cuanto a resistencia al impacto a baja temperatura. Además, cuando la razón molar de la unidad de repetición derivada de α -olefina está por encima del intervalo, tiene un efecto desventajoso sobre la copolimerización con un macromonomero que forma una cadena lateral, lo que se describirá más adelante. De este modo, no se obtiene ningún efecto ventajoso del polímero injertado que se describirá más adelante y, por tanto, la composición de resina a base de propileno tiende a ser inferior en cuanto al equilibrio físico entre resistencia al impacto y rigidez.

Las razones molares mencionadas anteriormente de las unidades de repetición derivadas de etileno y α -olefina en la cadena principal pueden ajustarse controlando una razón entre la concentración de etileno y la concentración de α -olefina que se permite que estén presentes en un sistema de reacción de polimerización en un procedimiento para producir la cadena principal.

Además, la razón molar (% en moles) de la unidad derivada de la α -olefina de la cadena principal, es decir, puede calcularse un porcentaje de composición de α -olefina en la cadena principal o definirse mediante el siguiente método (1) o (2):

(1) una composición de α -olefina de un componente que incluye sólo un copolímero de etileno/ α -olefina obtenido como subproducto en un procedimiento para producir la resina a base de olefina (β) se define como la unidad derivada de la α -olefina de la cadena principal. El copolímero de etileno/ α -olefina obtenido como subproducto es equivalente a un componente eluido a una temperatura de 20°C o menor cuando la resina a base de olefina (β) se añade a orto-diclorobenceno. Por tanto, la composición de α -olefina en el componente eluido puede obtenerse mediante cálculo mediante un método conocido que usa un análisis mediante resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN).

(2) un polímero que forma sólo la cadena principal se sintetiza por separado en condiciones razonables a la luz de las condiciones para producir la resina a base de olefina (β), y luego, una composición de α -olefina del copolímero de etileno/ α -olefina obtenido se analiza y se define indirectamente como la composición de α -olefina de la cadena principal del polímero a base de olefina [R1]. Las condiciones razonables son condiciones en las que se produce un equivalente de polímero en principio con respecto al resto de cadena principal del polímero a base de olefina [R1], tales como las concentraciones del etileno y la α -olefina en el sistema de polimerización y una razón de abundancia molecular entre etileno e hidrógeno. Particularmente, en un caso de, como el método para producir la resina a base de olefina (β), emplear un método para producir la resina (β) sintetizando previamente un resto de polímero a base de etileno (un macromonomero) correspondiente a la cadena lateral y copolimerizando el macromonomero, etileno y una α -olefina, se realiza una polimerización en las mismas condiciones excepto en que no se realiza la adición del macromonomero por separado, y luego se analiza una composición de α -olefinas del copolímero de etileno/ α -olefina obtenido y se define indirectamente como la composición de α -olefinas de la cadena principal del polímero a base de olefina [R1].

[Requisito (ii)]

El peso molecular promedio en peso de la cadena principal del polímero a base de olefina [R1] es de desde 20000 hasta 400000, más preferiblemente desde 30000 hasta 300000, y todavía más preferiblemente desde 50000 hasta 200000.

Cuando el peso molecular promedio en peso de la cadena principal del polímero a base de olefina [R1] está en el intervalo anterior, la composición de resina a base de propileno de la presente invención que incluye la resina a base de olefina (β) presenta un equilibrio favorable entre resistencia al impacto, rigidez y tenacidad. Por otro lado, cuando el peso molecular promedio en peso del mismo está por debajo del intervalo, la resistencia al impacto y la tenacidad se reducen, mientras que cuando está por encima del intervalo, empeora la dispersión en una resina a base de

propileno. Por tanto, tiende a ser difícil obtener un equilibrio deseado entre las propiedades físicas.

5 El peso molecular promedio en peso de la cadena principal del polímero a base de olefina [R1] puede ajustarse controlando la concentración de etileno en el sistema de polimerización en el procedimiento de producción que se describirá más adelante. Como método para controlar la concentración de etileno, pueden mencionarse el ajuste de la presión parcial de etileno y el ajuste de la temperatura de polimerización. El peso molecular promedio en peso de la cadena principal también puede ajustarse suministrando hidrógeno en el sistema de polimerización.

10 Además, puede obtenerse el peso molecular promedio en peso de la cadena principal obteniendo un copolímero de etileno/ α -olefina según el método de cálculo o definición de la razón molar (% en moles) de la unidad derivada de α -olefina descrita en el "Requisito (i)" mencionado anteriormente y luego midiendo un peso molecular promedio en peso del polímero mediante un método habitual. Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso de la cadena principal puede obtenerse a partir de un peso molecular promedio en peso en términos de polietileno obtenido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, *gel permeation chromatography*).

15 [Requisito (iii)]

20 La cadena lateral del polímero a base de olefina [R1] es un resto de polímero de etileno que comprende una unidad de repetición derivada sustancialmente de etileno y comprende una cadena de polímero de etileno cristalina.

25 El polímero de etileno que comprende la unidad de repetición derivada sustancialmente de etileno representa un polímero en el que la razón molar de la unidad de repetición derivada de etileno es preferiblemente de desde el 95,0 hasta el 100% en moles, más preferiblemente desde el 98,0 hasta el 100% en moles, y todavía más preferiblemente desde el 99,5 hasta el 100% en moles, con respecto a todas las unidades de repetición incluidas en el polímero de etileno. Dicho de otro modo, el polímero de etileno puede incluir α -olefina(s) distinta(s) de etileno en un intervalo que no afecta al papel y las características del mismo.

30 Las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1] actúan como puntos de reticulación física en la resina a base de olefina (β) y desempeñan un papel de mejora de la dureza superficial y aumentan la rigidez en la composición de resina a base de propileno.

35 El hecho de que las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1] son las cadenas de polímero de etileno cristalinas puede confirmarse observando un pico de fusión en un intervalo de desde 60 hasta 130°C en calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la resina a base de olefina (β) según la presente invención, es decir, al tener una temperatura de fusión (Tf) en el intervalo de desde 60 hasta 130°C.

[Requisito (iv)]

40 El peso molecular promedio en peso de las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1] está en el intervalo de desde 500 hasta 15000, preferiblemente desde 500 hasta 10000, más preferiblemente desde 500 hasta 5000, y de manera particularmente preferible desde 500 hasta 3000.

45 Cuando el peso molecular promedio en peso de las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1] está en el intervalo anterior, la composición de resina a base de propileno que incluye la resina a base de olefina (β) puede presentar una alta resistencia al impacto mientras que tiene una alta rigidez y alta dureza superficial.

50 Cuando el peso molecular promedio en peso de las cadenas laterales está por debajo del intervalo anterior, el papel de los componentes de la cadena lateral como puntos de reticulación física se reduce y, por tanto, la dureza superficial y la rigidez de la composición de resina a base de propileno que incluye la resina a base de olefina (β) tienden a reducirse.

55 Por otro lado, cuando el peso molecular promedio en peso de las cadenas laterales está por encima del intervalo, la reducción del número de cadenas laterales con respecto a la cadena principal disminuye las propiedades mecánicas, tales como rigidez, dureza superficial y tenacidad, de la composición de resina a base de propileno o disminuye una cantidad relativa del resto de copolímero de etileno/ α -olefina, mediante lo cual puede reducirse la resistencia al impacto.

60 El polímero a base de olefina [R1] puede obtenerse copolimerizando un macromonómero que es la cadena de polímero de etileno con etileno y α -olefina(s). Dicho de otro modo, el peso molecular promedio en peso del macromonómero es equivalente al peso molecular promedio en peso de las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1]. Por consiguiente, el peso molecular promedio en peso de las cadenas laterales puede calcularse analizando un peso molecular del resto de polímero a base de etileno (macromonómero) aislado como componente eluido de un lado de bajo peso molecular mediante la medición de GPC de la resina a base de olefina (β) o realizando la medición de GPC de un resto de polímero a base de etileno sintetizado previamente (macromonómero).

65

Los ejemplos del método para ajustar el peso molecular promedio en peso de las cadenas laterales incluyen un método para cambiar la clase de compuesto de metal de transición que se usa como catalizador para producir un macromonomero terminado en vinilo que se describirá más adelante y un método para ajustar las condiciones de polimerización.

[Requisito (v)]

Las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1] están presentes con una frecuencia promedio de desde 0,3 hasta 20, preferiblemente desde 0,5 hasta 15, y más preferiblemente desde 0,5 hasta 10, por 1000 átomos de carbono en una cadena molecular de polímero de cadena principal.

Cuando las cadenas laterales se introducen en la cadena principal con la frecuencia promedio del intervalo anterior, la composición de resina a base de propileno que incluye la resina a base de olefina (β) puede tener una alta dureza superficial y puede presentar una alta resistencia al impacto mientras mantiene su rigidez.

Por otro lado, cuando las cadenas laterales se introducen en la cadena principal con una frecuencia promedio por debajo del intervalo anterior, el efecto ventajoso de los puntos de reticulación física por las cadenas laterales se reduce, mediante lo cual puede disminuir la rigidez de la composición de resina a base de propileno que incluye la resina. Además, cuando las cadenas laterales se introducen en la cadena principal con una frecuencia promedio por encima del intervalo, aumenta la cantidad relativa de componentes cristalinos que comprenden el resto de polímero de etileno, lo que puede disminuir así la resistencia al impacto de la composición de resina a base de propileno que incluye la resina.

Los ejemplos de un método para calcular la frecuencia promedio de las cadenas laterales incluyen [a] un método de uso de espectros de resonancia magnética nuclear de carbono isotópico (^{13}C -RMN) que se describirá más adelante y [b] un método mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

Más adelante en el presente documento, se describirán [a] y [b].

[a] Preferiblemente, la cadena principal del polímero a base de olefina [R1] comprende unidades de repetición derivadas de etileno y al menos una α -olefina seleccionada de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono y, en la medición de espectros de resonancia magnética nuclear de carbono isotópico (^{13}C -RMN), preferiblemente se observa una señal atribuible al carbono de metino de los sitios de unión entre la cadena principal y las cadenas laterales, por separado del carbono de metino derivado de la α -olefina, en un intervalo de 37,8 a 38,1 ppm.

Cuando se observa la señal, puede obtenerse una frecuencia promedio de cadena lateral mediante la siguiente fórmula:

$$[\text{Frecuencia promedio de cadena lateral}] = 1000 \times [I_{\text{PE-metino}}] / \{ [I_{\text{todo-C}}] \times 100 - [R2'] - [M] \} / 100$$

[$I_{\text{PE-metino}}$]: valor de integración del carbono de metino de los sitios de unión entre las cadenas laterales y la cadena principal

[$I_{\text{todo-C}}$]: valor de integración de carbono total

[$R2'$]: razón en peso (% en peso) de [R2] distinto del polímero obtenido como subproducto en la producción de [R1], en resina a base de olefina (β)

[M]: razón en peso (% en peso) de macromonomero añadido o producido en la producción de [R1], en resina a base de olefina (β)

[b] Tal como se describió anteriormente, el pico del lado de bajo peso molecular obtenido al analizar la resina a base de olefina (β) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) deriva del resto de polímero a base de etileno (macromonomero) restante sin copolimerizar en la reacción de copolimerización. Por consiguiente, la razón en peso del macromonomero restante incluido en la resina a base de olefina (β) puede obtenerse a partir de una razón de área del pico. Cuando una composición en peso del macromonomero añadido o generado en la producción de [R1] es obvia, la frecuencia promedio de cadena lateral puede obtenerse a partir de una diferencia entre la composición en peso y la razón en peso del macromonomero restante. Específicamente, la frecuencia promedio puede obtenerse mediante la siguiente fórmula:

$$[\text{Frecuencia promedio de cadena lateral}] = ([M] - [M']) / (100 - [M'])$$

$$\times (1/[M_{n-M}]) \times 14 / \{ 1 - ([M] - [M']) / (100 - [M']) \} \times (1/1000)$$

[M]: razón en peso (% en peso) de macromonomero añadido o producido en la producción de [R1], en la cantidad total [R'] de resina obtenida al producir [R1]

5 [M']: razón de cantidad en peso (% en peso) del macromonomero restante obtenido mediante GPC, en la cantidad total [R'] de resina obtenida al producir [R1],

[M_{n-M}]: peso molecular promedio en número de macromonomero

10 Además, cuando está presente un copolímero de etileno/ α -olefina obtenido como subproducto, la frecuencia promedio obtenida mediante el método anterior [a] o [b] es un valor obtenido cuando el número de cadenas laterales en el polímero se cuenta como 0.

15 El número de cadenas laterales puede ajustarse controlando la concentración molar del macromonomero en el sistema de polimerización. Por ejemplo, en un caso en el que el peso molecular de las cadenas laterales se fija en ciertas condiciones de polimerización, cuando aumenta la masa del macromonomero que va a añadirse o producirse, la concentración molar del macromonomero aumenta y el número de cadenas laterales de un polímero injertado producido aumenta. Además, en un caso en el que la masa del macromonomero que va a añadirse o producirse es fija, la concentración molar del macromonomero aumenta al reducir el peso molecular de la cadena lateral, lo que puede aumentar el número de cadenas laterales de un polímero injertado producido.

20 Además, el número de cadenas laterales también puede ajustarse seleccionando la clase de compuesto de metal de transición (A) que se describirá más adelante. Por ejemplo, el número de cadenas laterales puede aumentarse seleccionando un catalizador de polimerización de olefinas que incluye un compuesto de metal de transición que presenta altas propiedades de copolimerización a alta temperatura y produce un polímero de alto peso molecular.

25 Cuando el polímero a base de olefina [R1] incluido en la resina a base de olefina (β) satisface los requisitos (i) a (v) descritos anteriormente, la composición de resina a base de propileno que incluye la resina a base de olefina (β) puede presentar más significativamente características que satisfacen todos los requisitos de rigidez, dureza y resistencia al impacto a alto nivel. Más preferiblemente, el polímero a base de olefina [R1] satisface además el siguiente requisito (vi).

[Requisito (vi)]

35 El número de ramificaciones de metilo en las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1] es menor de 0,1 por 1000 carbonos incluidos en las cadenas laterales.

40 Cuando el número de ramificaciones de metilo en las cadenas laterales está en el intervalo anterior, la cristalinidad del resto de polímero de etileno de las cadenas laterales aumenta adicionalmente, de modo que aumentan la dureza superficial y la rigidez de la composición de resina a base de propileno que incluye la resina a base de olefina (β).

45 Además, el número de ramificaciones de metilo puede medirse realizando un método conocido que usa un análisis mediante resonancia magnética nuclear de carbono isotópico (¹³C-RMN), por ejemplo, un método divulgado en el documento JP-A-2006-233207, en el resto de polímero a base de etileno (macromonomero) correspondiente a las cadenas laterales aisladas como componente eluido del lado de bajo peso molecular en GPC mediante el método descrito en el "Requisito (iii)" descrito anteriormente o un resto de polímero a base de etileno sintetizado previamente (macromonomero) correspondiente a las cadenas laterales. El resto de polímero a base de etileno de cadena lateral que satisface el requisito anterior puede obtenerse especificando la clase de compuesto de metal de transición que se usa en un catalizador de producción de macromonomero terminado en vinilo que se describirá más adelante.

50 [Requisito (II)]

55 La resina a base de olefina (β) presenta un pico de absorción de calor, es decir, un pico de fusión cuando se mide un aumento de temperatura mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Una temperatura de fusión Tf del mismo está en un intervalo de desde 60 hasta 130°C, preferiblemente desde 80 hasta 125°C, y más preferiblemente desde 90 hasta 120°C.

60 Además, una cantidad de calor de fusión ΔH calculada a partir de un área del pico de fusión anterior está en un intervalo de desde 5 hasta 100 J/g, preferiblemente desde 5 hasta 80 J/g, más preferiblemente desde 5 hasta 70 J/g, y todavía más preferiblemente de 8 a 60 J/g.

65 La Tf y el ΔH se obtienen fundiendo una muestra a través de una etapa de aumento de temperatura una vez mediante DSC, luego cristalizando en una etapa de enfriamiento a 30°C, y analizando un pico de absorción de calor que aparece en una segunda etapa de aumento de temperatura (velocidad de aumento de temperatura: 10°C/minuto).

La temperatura de fusión T_f y la cantidad de calor de fusión ΔH observadas en los intervalos anteriores derivan principalmente del polímero de etileno de cadena lateral del polímero a base de olefina [R1] que forma la resina a base de olefina (β). Cuando la temperatura de fusión T_f y la cantidad de calor de fusión ΔH están en los intervalos anteriores, el equilibrio entre rigidez, resistencia al calor y tenacidad de la composición de resina a base de propileno de la presente invención se vuelve favorable. Por otro lado, cuando la temperatura de fusión T_f o la cantidad de calor de fusión ΔH está por debajo del intervalo anterior, disminuyen la rigidez, resistencia al calor y tenacidad de la composición de resina a base de propileno. Además, cuando la cantidad de calor de fusión ΔH está por encima del intervalo, disminuye la resistencia al impacto de la composición de resina a base de propileno, lo que no se prefiere así.

Como método para ajustar la temperatura de fusión T_f a un valor dentro del intervalo anterior, puede mencionarse un método para seleccionar adecuadamente la clase de compuesto de metal de transición que se usa en un catalizador de producción de macromonómero terminado en vinilo que se describirá más adelante.

Además, como método para ajustar la cantidad de calor de fusión ΔH a un valor dentro del intervalo anterior, puede mencionarse un método para controlar una razón de abundancia del macromonómero terminado en vinilo en un procedimiento de producción que se describirá más adelante. Específicamente, es un método para controlar una cantidad de alimentación de una alimentación de macromonómero terminado en vinilo o controlar una razón de alimentación del compuesto de metal de transición (A) y un compuesto de metal de transición (B) que se describirá más adelante.

[Requisito (III)]

En la resina a base de olefina (β), un porcentaje (valor E) del siguiente componente soluble en orto-diclorobenceno a 20°C o menor medido mediante cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) es del 45% en peso o menos, preferiblemente el 35% en peso o menos, y más preferiblemente el 30% en peso o menos.

Por lo general, los copolímeros de etileno/ α -olefina disponibles comercialmente, por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/buteno y copolímeros de etileno/octeno son polímeros ajustados de modo que la composición de una α -olefina tal como propileno, 1-buteno o 1-octeno es de aproximadamente desde el 10 hasta el 50% en moles. Esos polímeros presentan propiedades no cristalinas o propiedades de baja cristalinidad y son favorablemente solubles en disolventes orgánicos específicos incluso a temperatura ambiente o menor. Por ejemplo, una resina de copolímero de etileno/buteno disponible comercialmente, por ejemplo, TAFMER A-5055S es mayoritariamente soluble en orto-diclorobenceno a 20°C o menos, y el valor E del mismo es generalmente un valor igual al o mayor del 93%.

Por otro lado, en el polímero a base de olefina [R1] que forma la resina a base de olefina (β) según la invención, mientras que la cadena principal del mismo es el copolímero de etileno/ α -olefina tal como se describió anteriormente, las cadenas laterales del mismo son el polímero de etileno cristalino. Por tanto, el polímero a base de olefina [R1] es apenas soluble en orto-clorobenceno a temperatura ambiente o menor. Debido a eso, la resina a base de olefina (β) se caracteriza porque su valor E es pequeño.

El hecho de que la resina a base de olefina (β) tenga un valor E pequeño es evidencia indirecta que indica que la estructura de la cadena principal y la estructura de la cadena lateral del polímero a base de olefina [R1] se unen químicamente entre sí, e indica además que se incluye una cantidad significativa del polímero a base de olefina [R1] en la resina a base de olefina (β).

En la composición de resina a base de propileno de la presente invención, la resina a base de olefina (β) se dispersa en una resina de polipropileno y desempeña un papel de proporcionar una mejora en la resistencia al impacto, como en las resinas de copolímero de etileno/ α -olefina disponibles comercialmente usadas habitualmente como modificadores. En el presente documento, cuando se usa una resina de copolímero de etileno/ α -olefina disponible comercialmente, la resistencia al impacto mejora según la cantidad de adición, mientras que disminuyen la rigidez y la resistencia mecánica inherentes al polipropileno. Por otro lado, cuando se usa la resina a base de olefina (β) según la invención, se especula que el resto de polietileno como las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1] forma puntos de reticulación física en un dominio formado por el copolímero de etileno/ α -olefina, mediante lo cual se proporcionan una alta rigidez, dureza y resistencia mecánica en el propio dominio, como resultado de lo cual la composición de resina a base de propileno de la invención tiene una excelente dureza superficial y un equilibrio mejorado significativamente entre la rigidez y la resistencia al impacto. Por consiguiente, el hecho de que la resina a base de olefina (β) incluya una cantidad significativa del polímero a base de olefina [R1] es un factor importante en términos de presentar un equilibrio favorable entre las propiedades físicas de la composición de polipropileno de la invención.

Además, para mantener favorablemente el equilibrio entre la resistencia al impacto y la rigidez de la composición de

resina a base de propileno de la invención, el valor de ΔH y E de la resina a base de olefina (β) satisface preferiblemente cualquiera de las siguientes relaciones a), b) y c).

5 a) Cuando ΔH es de 5 J/g o más y menos de 15 J/g, E es del 45% en peso o menos, preferiblemente el 40% en peso o menos, y más preferiblemente en un intervalo de desde el 10 hasta el 35% en peso.

b) Cuando ΔH es de 15 J/g o más y menos de 30 J/g, E es del 40% en peso o menos, preferiblemente el 35% en peso o menos, y más preferiblemente en un intervalo de desde el 5 hasta el 30% en peso.

10 c) Cuando ΔH es de 30 J/g o más, E es del 30% en peso o menos, y preferiblemente el 25% en peso o menos.

Satisfacer cualquiera de las relaciones mostradas anteriormente indica que la cantidad de polímero a base de olefina [R1] incluido en la resina a base de olefina (β) según la presente invención es suficientemente grande en términos de obtener una composición de resina a base de propileno que tiene un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto.

20 Cuando las relaciones anteriores no se satisfacen, es decir, cuando el valor E es grande, el contenido del polímero injertado es insuficiente y las propiedades del polímero se vuelven como las de una mezcla de polímeros de un copolímero de etileno/ α -olefina y un polímero a base de etileno, lo que hace que sea difícil presentar el equilibrio físico favorable tal como se describió anteriormente.

25 Por ejemplo, como en el caso en el que ΔH es de 5 J/g o más y menos de 15 J/g, cuando la cantidad del componente de polímero de etileno es pequeña y el valor E supera el 45% en peso, la composición de resina a base de propileno tiene un rendimiento cercano al obtenido cuando se usa un copolímero de etileno/ α -olefina existente, mediante lo cual la composición de resina a base de propileno puede ser una composición de resina que tiene una resistencia al impacto mejorada pero una rigidez inferior. Además, como en el caso en el que ΔH es de 30 J/g o más, cuando la cantidad del componente de polímero de etileno es relativamente grande y el valor de E supera el 30% en peso, aumenta el contenido del componente del polímero de etileno solo no introducido en la cadena principal, lo que no sólo puede deteriorar un efecto de modificación de la resistencia al impacto, sino que también puede disminuir significativamente la rigidez.

30 Tal como se describió ya, la resina a base de olefina (β) incluye la cantidad significativa del componente en el que el resto de polímero de etileno cristalino se une químicamente al copolímero de etileno/ α -olefina y, por tanto, puede satisfacer simultáneamente los requisitos (II) y (III) descritos anteriormente. Para obtener tal resina, es importante seleccionar un catalizador que se use en el procedimiento de copolimerización de etileno con α -olefina(s) y un polímero de etileno terminado en vinilo, y la selección puede lograrse usando el compuesto de metal de transición (A) descrito más adelante.

40 [Requisito (IV)]

En la resina a base de olefina (β), la temperatura de transición vítrea T_g medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) está en un intervalo de desde -80 hasta -30°C, preferiblemente desde -80 hasta -40°C, y más preferiblemente desde -80 hasta -50°C.

45 La temperatura de transición vítrea T_g deriva del copolímero de etileno/ α -olefina de la cadena principal del polímero a base de olefina [R1]. Cuando la temperatura de transición vítrea T_g está en el intervalo de desde -80 hasta -30°C, la composición de resina a base de propileno que incluye la resina a base de olefina (β) presenta favorablemente resistencia al impacto.

50 Puede obtenerse una temperatura de transición vítrea T_g que se encuentra dentro del intervalo anterior controlando la clase y la composición de la α -olefina como comonomero.

[Requisito (V)]

55 La resina a base de olefina (β) tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$, medida en decalina a 135°C, que oscila desde 0,1 hasta 12 dl/g, más preferiblemente desde 0,2 hasta 10 dl/g, y todavía más preferiblemente desde 0,5 hasta 5 dl/g. Cuando la viscosidad intrínseca está en el intervalo, la composición de resina a base de propileno que incluye la resina a base de olefina (β) presenta rigidez y resistencia mecánica favorables además de resistencia al impacto, mediante lo cual también puede lograrse una mayor capacidad de moldeo.

60 La resina a base de olefina (β) satisface preferiblemente el siguiente requisito (VI) además de los requisitos (I) a (V) anteriores.

[Requisito (VI)]

65

5 Cuando se supone que la velocidad de flujo del fundido (MFR) de la resina a base de olefina (β) a 190°C bajo una carga de 2,16 kg obtenida según la norma ASTM D1238E es M g/10 min y se supone que la viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida en decalina a 135°C es H g/dl, un valor A representado por la siguiente ecuación relacional (Ec.-1) está en un intervalo de desde 30 hasta 280, preferiblemente desde 60 hasta 250, y más preferiblemente desde 70 hasta 200.

$$A = M/\exp(-3,3H) \dots \text{(Ec.-1)}$$

10 Cuando la resina a base de olefina (β) tiene el valor A en tal intervalo, indica una alta razón de introducción de macromonomero. La resina a base de olefina (β) que satisface el requisito (VI) se prefiere porque no provoca reducción de las propiedades físicas, tales como rigidez debido a un macromonomero o un polímero no injertado restante, incluso cuando se aplica a la modificación de una resina a base de propileno.

15 La resina a base de olefina (β) satisface preferiblemente el siguiente requisito (VII) además de los requisitos (I) a (V) anteriores.

[Requisito (VII)]

20 En la resina a base de olefina (β), en una aproximación de cuatro componentes mediante una función de Lorentz realizada para una curva de decaimiento de inducción libre obtenida mediante un método de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) en una medición de resonancia magnética nuclear pulsada (RMN pulsada) en 200°C, el tiempo de relajación de espín-espín (T_2) de un componente que tiene la mayor movilidad está en un intervalo de desde 150 hasta 500 ms, y la razón de abundancia del componente está en un intervalo de desde el 15 hasta el 50%.

25 La RMN pulsada es un análisis realizado habitualmente como método para evaluar las movilidades de cadenas moleculares de polímeros y un estado de interacción entre diferentes componentes, y se evalúa midiendo tiempos de relajación transversal de ^1H de todos los componentes que forman una resina. El tiempo de relajación se acorta a medida que disminuye la movilidad de una cadena de polímero. Por tanto, la atenuación de la intensidad de señal se vuelve más rápida, y la intensidad de señal relativa con respecto a una intensidad de señal inicial del 100% se reduce en un corto tiempo. Además, dado que el tiempo de relajación se alarga a medida que aumenta la movilidad de la cadena de polímero, la atenuación de la intensidad de señal se vuelve más lenta y, por tanto, la intensidad de señal relativa con respecto a la intensidad de señal inicial del 100% se reduce suavemente en un tiempo prolongado.

35 En una aproximación de cuatro componentes mediante la función de Lorentz realizada para una curva de decaimiento de inducción libre (FID) de núcleos de ^1H obtenidos en una medición de RMN pulsada realizada a una temperatura de medición de 200°C, con un ancho de pulso observado de 2,0 μs y un tiempo de repetición de 4 mediante el método de CPMG, un componente que tiene el T_2 más largo puede considerarse derivado de un componente que tiene la mayor movilidad de polímero. Particularmente, cuando el T_2 es de desde 150 hasta 500 ms, puede decirse que el tiempo de relajación deriva de la movilidad de un extremo terminal libre de la cadena de polímero.

40 Dado que la resina a base de olefina (β) de la presente invención incluye el polímero a base de olefina [R1] que comprende la cadena principal de copolímero de etileno/ α -olefina que es un componente no cristalino o de baja cristalinidad y las cadenas de polímero injertado como las cadenas laterales de polímero de etileno que son componentes cristalinos, tiene más estructuras terminales que los polímeros no injertados.

45 Por consiguiente, en la resina a base de olefina (β), en la aproximación de cuatro componentes mediante la función de Lorentz realizada para la curva de decaimiento de inducción libre obtenida mediante el método de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) en la medición de resonancia magnética nuclear pulsada (RMN pulsada) a 200°C, la razón de abundancia del componente que tiene la mayor movilidad está en un intervalo de preferiblemente desde el 15 hasta el 50%, y más preferiblemente desde el 15 hasta el 40%.

50 Por tanto, cuando la razón de abundancia de componente correspondiente al contenido de extremos terminales libres de las cadenas laterales de polímero de etileno está en el intervalo anterior, los puntos de reticulación física descritos anteriormente por las cadenas laterales de polímero de etileno se forman fácilmente, de modo que la composición de resina a base de propileno de la presente invención presenta de manera significativamente favorable resistencia al impacto mientras se mantiene su rigidez, y además tiene una dureza superficial muy alta.

60 [Otras propiedades físicas de la resina a base de olefina (β)]

• Módulo de elasticidad

65 La resina a base de olefina (β) tiene un módulo de elasticidad que oscila preferiblemente desde 2 hasta 120 MPa, más de preferiblemente desde 3 hasta 100 MPa, y todavía más preferiblemente desde 5 hasta 90 MPa. Cuando el módulo de elasticidad está en el intervalo anterior, la composición de resina a base de propileno que incluye la

resina a base de olefina (β) tiene un mejor equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto.

5 La resina a base de olefina (β) es altamente flexible porque la estructura de la cadena principal del polímero a base de olefina [R1] comprende el copolímero de etileno/ α -olefina. Dicho de otro modo, la composición de resina a base de propileno que incluye la resina a base de olefina (β) presenta favorablemente resistencia al impacto.

Además, el módulo de elasticidad es preferiblemente un módulo de elasticidad a tracción según la norma ASTM D638.

10 • Estructura de separación de fases

En la resina a base de olefina (β), una fase que representa un componente cristalino observado a través de un microscopio electrónico de transmisión es preferiblemente una fase discontinua del orden de micrómetros. Además, se realiza una observación en cuanto a si la resina a base de olefina (β) contiene o no la estructura de fases mencionada anteriormente, por ejemplo, tal como sigue.

15 En primer lugar, usando una máquina de moldeo por prensado en caliente hidráulica establecida a 170°C, la composición de resina a base de propileno se calienta previamente durante 5 minutos y luego se moldea en 1 minuto a una presión de 10 MPa. Después de eso, el producto moldeado se enfría a 20°C a una presión de 10 MPa durante 3 minutos para crear una lámina que tiene un grosor predeterminado, mediante lo cual se obtiene una probeta de ensayo.

20 La probeta de ensayo como la lámina prensada anterior se forma en una probeta pequeña que tiene un tamaño de 0,5 mm cuadrados y se tiñe con ácido de rutenio (RuO_4). Además, la probeta pequeña obtenida se corta en una probeta de sección ultrafina que tiene un grosor de película de aproximadamente 100 nm mediante un ultramicrotomo dotado de una cuchilla de diamante. Luego, se deposita carbono sobre la probeta de sección ultradelgada, y la probeta de ensayo se observa a través de un microscopio electrónico de transmisión (voltaje de aceleración: 100 kV).

25 En el método de observación, el componente de polímero de etileno de cadena lateral del polímero a base de olefina [R1] se observa con mayor contraste porque un resto no cristalino entre cristales que tiene una estructura laminar formada por el componente se tiñe selectivamente con ácido ósmico.

30 En la resina a base de olefina (β), preferiblemente, la fase que representa el componente cristalino que comprende el polímero de etileno de cadena lateral del polímero a base de olefina [R1] observado de esta manera es una fase discontinua del orden de micrómetros.

35 Tal como se describió anteriormente, la resina a base de olefina (β) incluye, como componente principal, el polímero a base de olefina [R1] en el que la cadena principal no cristalina o de baja cristalinidad y las cadenas laterales cristalinas se unen mediante enlaces covalentes. Existe un efecto altamente compatible entre el componente no cristalino y el componente cristalino. Por tanto, parece que se forma la microestructura de separación de fases tal como se mencionó anteriormente.

40 La fase discontinua observada en la resina a base de olefina (β) es un punto de reticulación física que comprende el polímero de etileno de cadena lateral, y el punto de reticulación física parece formarse también en el dominio de copolímero de etileno/ α -olefina formado en la composición de resina a base de propileno de la presente invención que usa la resina a base de olefina (β). Por tanto, se considera que la composición de resina a base de propileno de la invención tiene un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto, tal como se describió anteriormente.

45 Por otro lado, cuando se usa la mezcla de polímeros de un copolímero de etileno/ α -olefina y un polímero de etileno, no se forma la microestructura de separación de fases tal como se mencionó anteriormente y se observa una fase cristalina gruesa. Debido a esto, en una composición de resina a base de propileno que usa la mezcla de polímeros, no se forma un punto de reticulación física en el dominio de copolímero de olefina. Por tanto, no puede obtenerse una composición de resina a base de propileno que presente un equilibrio de propiedades físicas favorable.

50 Tal como se describió anteriormente, el pico del lado de bajo peso molecular obtenido del análisis de la resina a base de olefina (β) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) deriva del resto de polímero a base de etileno (macromonomero) restante sin copolimerizar en la reacción de copolimerización, y la razón en peso del macromonomero restante que queda incluido en la resina a base de olefina (β) puede obtenerse a partir de la razón de área del pico del lado de bajo peso molecular con respecto a un área de pico total. La razón en peso del macromonomero restante calculado de esta manera es preferiblemente de desde el 0 hasta el 30% en peso, más preferiblemente desde el 0 hasta el 25% en peso, todavía más preferiblemente desde el 0 hasta el 20% en peso, e incluso todavía más preferiblemente desde el 2 hasta el 15% en peso. Cuando el macromonomero restante tiene una razón en peso en el intervalo anterior, significa que el contenido del componente del polímero de etileno solo no introducido en la cadena principal es suficientemente pequeño, de modo que la resina a base de olefina (β) puede

presentar eficazmente un rendimiento de modificación. Por otro lado, cuando la razón en peso del macromonómero restante supera el 30% en peso, no sólo puede producirse un deterioro del efecto de modificación sobre la resistencia al impacto sino también una reducción de rigidez significativa.

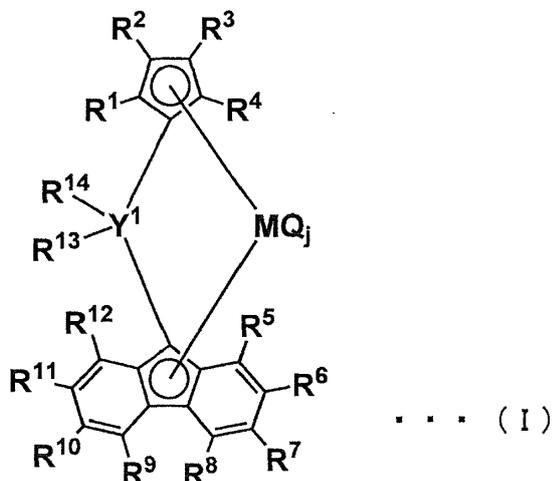
5 <Método para producir la resina a base de olefina (β)>

Un ejemplo de un método para producir la resina a base de olefina (β) de la presente invención es un método para polimerizar una olefina específica en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que se usa combinando los siguientes (A) a (C).

10 Más adelante en el presente documento, se describirá cada componente de (A) a (C) y luego, se describirán métodos de producción específicos, condiciones de producción y similares.

[Compuesto de metaloceno de reticulación (A)]

15 Un compuesto de metaloceno de reticulación (A) que se usa en la presente invención está representado por la siguiente fórmula general (I), y sirve como catalizador de polimerización de olefinas en presencia de un compuesto (C) que se describirá más adelante.



20 (En la fórmula (I), R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^8 , R^9 y R^{12} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene heteroátomo distinto de grupos que contienen silicio, en la que dos grupos adyacentes de R^1 a R^4 pueden unirse entre sí para formar un anillo;

25 R^6 y R^{11} son el mismo átomo o el mismo grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados, grupos que contienen silicio y grupos que contienen heteroátomo distintos de grupos que contienen silicio, R^7 y R^{10} son el mismo átomo o el mismo grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados, grupos que contienen silicio y grupos que contienen heteroátomo distintos de grupos que contienen silicio, en los que R^6 y R^7 pueden unirse entre sí para formar un anillo y R^{10} y R^{11} pueden unirse entre sí para formar un anillo, siempre que no todos de R^6 , R^7 , R^{10} y R^{11} sean átomos de hidrógeno;

R^{13} y R^{14} representan cada uno independientemente un grupo arilo;

35 M representa un átomo de titanio, un átomo de zirconio o un átomo de hafnio;

Y^1 representa un átomo de carbono o un átomo de silicio;

40 Q representa un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado halogenado, un dieno conjugado o no conjugado neutro que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, un ligando aniónico o un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones; y j representa un número entero de 1 a 4, en el que cuando j es un número entero de 2 o mayor, una pluralidad de Q pueden ser iguales o diferentes entre sí).

45 El catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metaloceno de reticulación (A) desempeña un papel de polimerización de etileno, al menos una α -olefina seleccionada de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y además, un macromonómero terminado en vinilo sintetizado mediante un catalizador de polimerización de olefinas que incluye (B) y (C) que se describirá más adelante para producir el resto que forma la cadena principal del polímero a base de olefina [R1].

Dicho de otro modo, el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metalloceno de reticulación (A) se caracteriza porque puede copolimerizar etileno, α -olefina(s) y un macromonomero terminado en vinilo y es altamente polimerizable particularmente con α -olefinas y macromonomeros terminados en vinilo. Además, el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (A) se caracteriza porque presenta una actividad de polimerización de olefinas suficientemente alta incluso en condiciones de temperatura relativamente alta en las que el macromonomero como cadena de polímero de etileno se disuelve y produce un polímero que tiene un peso molecular en la práctica suficientemente alto.

Al permitir que el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metalloceno de reticulación (A) tenga las características anteriores, la resina a base de olefina (β) incluye mucho el polímero a base de olefina [R1] y puede satisfacer los requisitos (I) a (V) descritos anteriormente. De ese modo, la composición de resina a base de propileno de la presente invención tiene una alta dureza superficial y se vuelve excelente en cuanto al equilibrio entre resistencia al impacto y rigidez.

A continuación en el presente documento, se facilitará una descripción de las características de una estructura química del compuesto de metalloceno de reticulación (A) que se usa en la presente invención.

El compuesto de metalloceno de reticulación (A) incluye estructuralmente las siguientes características [m1] a [m3]:

[m1] uno de los dos ligandos es un grupo ciclopentadienilo que puede tener un sustituyente, y el otro es un grupo fluorenilo que tiene un sustituyente (también denominado más adelante en el presente documento "grupo fluorenilo sustituido");

[m2] los dos ligandos se unen mediante un sitio de reticulación de enlaces covalentes que contiene un grupo arilo que comprende un átomo de carbono o un átomo de silicio que contiene un grupo arilo (también denominado más adelante en el presente documento "sitio de reticulación"); y

[m3] un metal de transición (M) que forma el compuesto de metalloceno es un átomo del grupo IV en la tabla periódica, y específicamente, un átomo de titanio, un átomo de zirconio o un átomo de hafnio.

A continuación en el presente documento, se describirán en orden el grupo ciclopentadienilo que puede tener un sustituyente, el grupo fluorenilo sustituido, el sitio de reticulación y otras características incluidas en el compuesto de metalloceno de reticulación (A).

(Grupo ciclopentadienilo que puede tener sustituyente)

En la fórmula (I), R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene heteroátomo distinto de grupos que contienen silicio, entre los cuales se prefieren un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado y un grupo que contiene silicio, y en el que dos grupos adyacentes pueden unirse entre sí para formar un anillo.

Por ejemplo, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son todos un átomo de hidrógeno o uno cualquiera o más de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son un grupo hidrocarbonado (puede denominarse más adelante en el presente documento "grupo hidrocarbonado (f1)"), y preferiblemente, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo que contiene silicio (puede denominarse más adelante en el presente documento "grupo que contiene silicio (f2)"), y preferiblemente, un grupo que contiene silicio que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Otros ejemplos de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden incluir grupos que contienen heteroátomo (excepto los grupos que contienen silicio (f2)), tales como grupos hidrocarbonados halogenados, grupos que contienen oxígeno y grupos que contienen nitrógeno.

Los grupos hidrocarbonados (f1) son preferiblemente grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de los mismos incluyen grupos hidrocarbonados lineales o ramificados tales como grupos alquilo, grupos alquenilo y grupos alquinilo; grupos hidrocarbonados cíclicos saturados tales como grupos cicloalquilo; y grupos hidrocarbonados insaturados cíclicos tales como grupos arilo. Los grupos hidrocarbonados (f1) también incluyen, entre los grupos ejemplificados anteriormente, grupos en los que dos átomos de hidrógeno opcionales unidos a átomos de carbono adyacentes entre sí se sustituyen simultáneamente para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático.

Los ejemplos específicos de los grupos hidrocarbonados (f1) incluyen grupos hidrocarbonados lineales tales como grupos metilo, grupos etilo, grupos n-propilo, grupos n-butilo, grupos n-pentilo, grupos n-hexilo, grupos n-heptilo, grupos n-octilo, grupos n-nonilo, grupos n-decanilo y grupos alilo; grupos hidrocarbonados ramificados tales como grupos isopropilo, grupos isobutilo, grupos sec-butilo, grupos t-butilo, grupos amilo, grupos 3-metilpentilo, grupos neopentilo, grupos 1,1-dietilpropilo, grupos 1,1-dimetilbutilo, grupos 1-metil-1-propilbutilo, grupos 1,1-propilbutilo, grupos 1,1-dimetil-2-metilpropilo y grupos 1-metil-1-isopropil-2-metilpropilo; grupos hidrocarbonados cíclicos saturados tales como grupos ciclopentilo, grupos ciclohexilo, grupos cicloheptilo, grupos ciclooctilo, grupos norbornilo y grupos adamantilo; grupos hidrocarbonados insaturados cíclicos tales como grupos fenilo, grupos naftilo, grupos bifenilo, grupos fenantrilo y grupos antraceno, y grupos de núcleo sustituidos con alquilo de los

mismos; y grupos en los que al menos un átomo de hidrógeno de los grupos hidrocarbonados saturados está sustituido por un grupo arilo, tal como grupos bencilo y grupos cumilo.

5 Los grupos que contienen silicio (f2) son preferiblemente grupos que contienen silicio que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, y ejemplos de los mismos incluyen grupos en los que un átomo de silicio se une directamente de manera covalente al carbono cíclico de un grupo ciclopentadienilo. Los ejemplos específicos de los grupos incluyen grupos alquilsililo tales como grupos trimetilsililo y grupos arilsililo tales como grupos trifenilsililo.

10 Los ejemplos específicos de los grupos que contienen heteroátomo (excepto los grupos que contienen silicio (f2)) incluyen grupos metoxilo, grupos etoxilo, grupos fenoxilo, grupos N-metilamino, grupos trifluorometilo, grupos tribromometilo, grupos pentafluoroetilo y grupos pentafluorofenilo.

15 Cuando dos o más de R¹, R², R³ y R⁴ son sustituyentes distintos de un átomo de hidrógeno, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes entre sí y dos grupos adyacentes de R¹, R², R³ y R⁴ pueden unirse entre sí para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático.

(Grupo fluorenilo sustituido)

20 En la fórmula (I), R⁵, R⁸, R⁹ y R¹² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene heteroátomo distinto de grupos que contienen silicio, entre los cuales se prefieren un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado y un grupo que contiene silicio; R⁶ y R¹¹ son el mismo átomo o el mismo grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados, grupos que contienen silicio y grupos que contienen heteroátomo distintos de grupos que contienen silicio, entre los cuales se prefieren un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados y grupos que contienen silicio; y R⁷ y R¹⁰ son el mismo átomo o el mismo grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados, grupos que contienen silicio y grupos que contienen heteroátomo distintos de grupos que contienen silicio, entre los cuales se prefieren un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados y grupos que contienen silicio; R⁶ y R⁷ pueden unirse entre sí para formar un anillo y R¹⁰ y R¹¹ pueden unirse entre sí para formar un anillo, siempre que no todos de R⁶, R⁷, R¹⁰ y R¹¹ sean átomos de hidrógeno.

30 Desde el punto de vista de la actividad de polimerización, preferiblemente, ni R⁶ ni R¹¹ son átomos de hidrógeno; más preferiblemente, ninguno de R⁶, R⁷, R¹⁰ y R¹¹ son átomos de hidrógeno; y de manera particularmente preferible, R⁶ y R¹¹ son el mismo grupo seleccionado de grupos hidrocarbonados y grupos que contienen silicio, y R⁷ y R¹⁰ son el mismo grupo seleccionado de grupos hidrocarbonados y grupos que contienen silicio. Además, preferiblemente, R⁶ y R⁷ se unen entre sí para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático, y R¹⁰ y R¹¹ se unen entre sí para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático.

40 Grupos a modo de ejemplo y preferibles como los grupos hidrocarbonados en R⁵ a R¹² son los grupos hidrocarbonados (f1) definidos en la sección del grupo ciclopentadienilo sustituido anterior. Grupos a modo de ejemplo y preferibles como los grupos que contienen silicio en R⁵ a R¹² son los grupos que contienen silicio (f2) definidos en la sección del grupo ciclopentadienilo sustituido anterior. Los grupos que contienen heteroátomo en R⁵ a R¹² son los grupos ejemplificados en la sección del grupo ciclopentadienilo sustituido anterior.

45 Los ejemplos adecuados del grupo fluorenilo sustituido en los casos en los que R⁶ y R⁷ y R¹⁰ y R¹¹ se unen entre sí para formar un anillo alicíclico o un anillo aromático incluyen grupos derivados de compuestos representados por las fórmulas generales [II] a [VI] que se describirán más adelante.

(Sitio de reticulación)

50 En la fórmula (I), R¹³ y R¹⁴ representan cada uno independientemente un grupo arilo e Y¹ representa un átomo de carbono o un átomo de silicio. Un punto importante en el método de producción de polímero de olefina es que el átomo de reticulación Y¹ del sitio de reticulación tiene R¹³ y R¹⁴ como grupos arilo que pueden ser iguales o diferentes entre sí. En términos de facilidad de producción, preferiblemente, R¹³ y R¹⁴ son iguales entre sí.

55 Los ejemplos de los grupos arilo incluyen grupos fenilo, grupos naftilo, grupos antraceno y grupos en los que uno o más átomos de hidrógeno aromáticos (átomos de hidrógeno de tipo sp²) de estos grupos están sustituidos por sustituyentes. Los ejemplos de los sustituyentes incluyen los grupos hidrocarbonados (f1) y los grupos que contienen silicio (f2) definidos en la sección del grupo ciclopentadienilo sustituido, átomos de halógeno y grupos hidrocarbonados halogenados.

60 Los ejemplos específicos de los grupos arilo incluyen grupos arilo no sustituidos que tienen de 6 a 14 átomos de carbono, y preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono, tales como grupos fenilo, grupos naftilo, grupos antraceno y grupos bifenilo; grupos arilo sustituidos con grupo alquilo tales como grupos tolilo, grupos isopropilfenilo, grupos n-butilfenilo, grupos t-butilfenilo y grupos dimetilfenilo; grupos arilo sustituidos con grupo cicloalquilo tales como grupos ciclohexilfenilo; grupos arilo halogenados tales como grupos clorofenilo, grupos bromofenilo, grupos diclorofenilo y grupos dibromofenilo; y grupos arilo sustituidos con grupo alquilo halogenado tales como grupos (trifluorometil)fenilo

65

y grupos bis(trifluorometil)fenilo. Los sustituyentes están preferiblemente en una posición meta y/o una posición para. Entre ellos, se prefieren más preferidos los grupos fenilo sustituidos cuyos sustituyentes están en una posición meta y/o una posición para.

5 (Otras características del compuesto de metaloceno de reticulación (A))

En la fórmula (I), Q representa un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado halogenado, un dieno neutro conjugado o no conjugado que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, un ligando aniónico o un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones, y j representa un número entero de 1 a 4, en el que cuando j es un número entero de 2 o mayor, la pluralidad de Q pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Los ejemplos específicos de halógeno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado incluyen grupos hidrocarbonados alifáticos lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono y grupos hidrocarbonados alicíclicos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados alifáticos incluyen grupos metilo, grupos etilo, grupos n-propilo, grupos isopropilo, grupos 2-metilpropilo, grupos 1,1-dimetilpropilo, grupos 2,2-dimetilpropilo, grupos 1,1-dietilpropilo, grupos 1-etil-1-metilpropilo, grupos 1,1,2,2-tetrametilpropilo, grupos sec-butilo, grupos terc-butilo, grupos 1,1-dimetilbutilo, grupos 1,1,3-trimetilbutilo y grupos neopentilo. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados alicíclicos incluyen grupos ciclohexilo, grupos ciclohexilmetilo y grupos 1-metil-1-ciclohexilo.

Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados halogenados en Q incluyen grupos en los que al menos un átomo de hidrógeno del grupo hidrocarbonado en Q está sustituido por un átomo de halógeno.

Los ejemplos específicos del dieno conjugado o no conjugado neutro que tiene de 4 a 10 átomos de carbono incluyen s-cis- o s-trans- η 4-1,3-butadieno, s-cis- o s-trans- η 4-1,4-difenil-1,3-butadieno, s-cis- o s-trans- η 4-3-metil-1,3-pentadieno, s-cis- o s-trans- η 4-1,4-dibencil-1,3-butadieno, s-cis- o s-trans- η 4-2,4-hexadieno, s-cis- o s-trans- η 4-1,3-pentadieno, s-cis- o s-trans- η 4-1,4-ditolil-1,3-butadieno y s-cis- o s-trans- η 4-1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno.

Los ejemplos específicos del ligando aniónico incluyen grupos alcoxilo tales como metoxilo, terc-butoxilo y fenoxilo, grupos carboxilato tales como acetato y benzoato, y grupos sulfonato tales como mesilato y tosilato.

Los ejemplos específicos del ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones incluyen compuestos de fósforo orgánico tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilmetilfosfina o éteres tales como tetrahidrofurano, dietil éter, dioxano y 1,2-dimetoxietano.

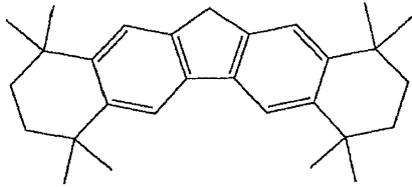
En la fórmula (I), M representa un átomo de titanio, un átomo de zirconio o un átomo de hafnio, entre los cuales se prefiere un átomo de hafnio porque un átomo de hafnio puede copolimerizar un macromonomero con alta eficiencia y puede controlar para dar un alto peso molecular.

Particularmente, en un procedimiento industrial en el que la polimerización se realiza en condiciones de alta presión y alta temperatura para asegurar una alta productividad, M es preferiblemente un átomo de hafnio en términos de las características descritas anteriormente. El motivo para esto es que debido a que las razones de abundancia de etileno y α -olefina son mayores que un macromonomero en condiciones de alta presión y la reducción del peso molecular se produce generalmente en condiciones de alta temperatura, es importante usar un catalizador que tenga un rendimiento que copolimerice un macromonomero con alta eficiencia y puede controlar que un polímero tenga un alto peso molecular, tal como se describió anteriormente.

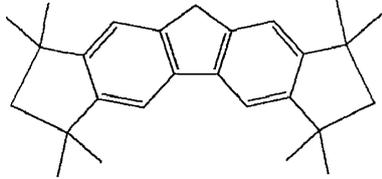
Puede considerarse que las características de un M que es un átomo de hafnio son el resultado de que: (1) la acidez de Lewis del átomo de hafnio es menor y su capacidad de respuesta es menor que el átomo de zirconio y el átomo de titanio, y (2) el hecho de que la energía de unión entre los átomos de hafnio y carbono es mayor que la de los átomos de zirconio y titanio inhibe una reacción de transferencia de cadena que incluye una reacción de eliminación de β -hidrógeno de una especie activa en polimerización unida a una cadena de polímero producida que es uno de los determinantes del peso molecular.

55 (Ejemplo de compuestos de metaloceno de reticulación (A) preferibles)

A continuación en el presente documento, se facilitarán ejemplos específicos del compuesto de metaloceno de reticulación (A) mediante las siguientes fórmulas [II] a [VI]. Además, en los compuestos ejemplificados, octametiloctahidrodibenzofluorenilo representa un grupo derivado de compuestos que tienen estructuras representadas por la fórmula [II]; octametil-tetrahidrociclopentafluorenilo representa un grupo derivado de compuestos que tienen estructuras representadas por la fórmula [III]; dibenzofluorenilo representa un grupo derivado de compuestos que tienen estructuras representadas por la fórmula [IV]; 1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenilo representa un grupo derivado de compuestos que tienen estructuras representadas por la fórmula [V]; y 1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenilo representa un grupo derivado de compuestos que tienen estructuras representadas por la fórmula [VI].

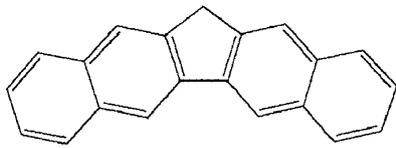


----- [III]

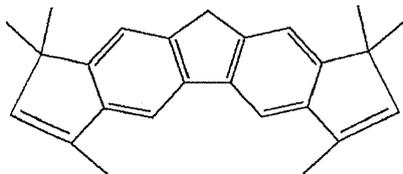


----- [III]

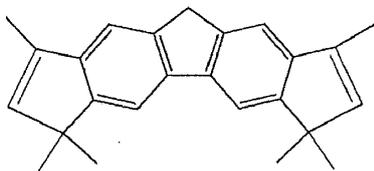
5



----- [IV]



----- [V]



----- [VI]

10

Los ejemplos del compuesto de metalloceno de reticulación (A) incluyen:

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,

15

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodibenzofluorenil)zirconio,

20

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,

25

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,

30

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,

35

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,

dicloruro de difenilmetilén(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,

dicloruro de di(p-tolil)metilén(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,

- dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
 5 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
 10 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 15 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 20 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetrametilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
 25 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
 30 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
 35 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 40 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 45 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
 50 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
 55 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
 60 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 65 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,

- dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 5 dicloruro de di(m-clorofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 10 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 15 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 20 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 25 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio y
 30 dicloruro de di(p-bromofenil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio, dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio, dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio, dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
 35 dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 40 dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 45 dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-trifluorometilfenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 50 dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 55 dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-trifluorometilfenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
 60 dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
 65 dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-

- dihidrodiciclopentadienil)zirconio,
- dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- 5 dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- 10 dicloruro de di(p-trifluorometil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- 15 dicloruro de di(p-terc-butilfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
- 20 dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-terc-butilfenil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
- 25 dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- 30 dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- 35 dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-terc-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- 40 dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
- 45 dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
- 50 dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- 55 dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-n-butilfenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- 60 dicloruro de di(p-n-butil-fenil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
- dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
- 65 dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,

- dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
5 dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
10 dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
15 dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
20 dicloruro de di(p-bifenil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
25 dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
30 dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
35 dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
40 dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
45 dicloruro de di(1-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
50 dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
55 dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
60 dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
65 dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,

- dicloruro de di(2-naftil)metilen(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-tolil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 5 dicloruro de di(m-tolil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-dimetilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(m-tolil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 10 dicloruro de di(p-isopropilfenil)metilen(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-isopropilfenil)metilen(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de di(p-isopropilfenil)metilen(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 15 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 20 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(octametiltahidrodibenzofluorenil)zirconio,
 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(octametiltetrahidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(dibenzofluorenil)zirconio,
 25 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(1,1',3,6,8,8'-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(1,3,3',6,6',8-hexametil-2,7-dihidrodiciclopentafluorenil)zirconio,
 30 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(2,7-difenil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(2,7-dimetil-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(2,7-(trimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio,
 35 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(2,7-(dimetilfenil)-3,6-diterc-butilfluorenil)zirconio, y
 dicloruro de difenilsililil(ciclopentadienil)(2,3,6,7-tetraterc-butilfluorenil)zirconio.

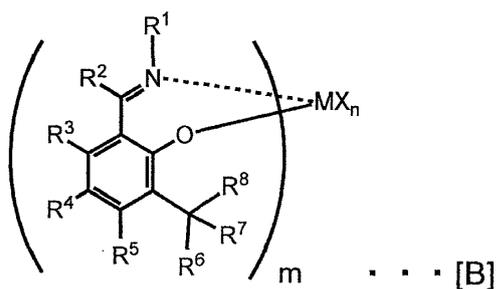
40 Como el compuesto de metaloceno de reticulación (A), también pueden mencionarse compuestos en los que el "zirconio" en los compuestos ejemplificados se reemplaza por "hafnio" o "titanio", compuestos en los que el "dicloruro" en los mismos se reemplaza por "difluoruro", "dibromuro", "diyoduro", "dimetilo", "metiletilo", "dibencilo" o similar, y compuestos en los que el "ciclopentadienilo" en los mismos se reemplaza por "3-terc-butil-5-metil-ciclopentadienilo", "3,5-dimetil-ciclopentadienilo", "3-terc-butil-ciclopentadienilo", "3-metil-ciclopentadienilo" o similar.

45 Los compuestos de metaloceno mencionados anteriormente pueden producirse mediante métodos conocidos, y el método de producción para los mismos no está particularmente limitado. Los ejemplos de los métodos conocidos incluyen los métodos descritos en los documentos WO01/27124 y WO04/029062.

50 Los compuestos de metaloceno de reticulación (A) tal como se mencionó anteriormente se usan individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

[Compuesto de metal de transición (B)]

55 El compuesto de metal de transición (B) que se usa en la presente invención es un compuesto específico que tiene estructuras representadas por la siguiente fórmula general [B] y sirve como catalizador de polimerización de olefinas en presencia del compuesto (C) que se describirá más adelante.



(En la fórmula general [B], M representa un átomo de metal de transición del grupo IV o V en la tabla periódica;

5 m representa un número entero de 1 a 4;

R¹ representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono representado por la fórmula general C_nH_{2n+1} (n' es un número entero de 1 a 8);

10 R² a R⁵ pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un residuo de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, en los que dos o más de estos grupos pueden unirse entre sí para formar un anillo;

15 R⁶ a R⁸ son grupos hidrocarbonados, al menos uno de los cuales es un grupo hidrocarbonado aromático, y cuando m es 2 o mayor, dos de los grupos representados por R² a R⁸ entre unidades estructurales de fórmula [B] pueden unirse entre sí;

20 n es un valor que satisface una valencia de M, y X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene aluminio, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno, un residuo de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, en la que cuando n es un número entero de 2 o mayor, una pluralidad de X pueden ser iguales o diferentes entre sí, y la pluralidad de grupos representados por X pueden unirse entre sí para formar un anillo).

El catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (B) desempeña un papel de producción de un macromonómero terminado en vinilo que es un polímero de etileno para producir un resto que forma las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1].

30 Dicho de otro modo, el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (B) tiene características que polimerizan principalmente etileno y producen un polímero de etileno que se convierte en un grupo vinilo de un extremo terminal con alta selectividad. Además, el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (B) tiene características que producen un polímero de etileno que tiene un peso molecular relativamente bajo (un peso molecular promedio en peso en un intervalo de desde 200 hasta 10000). Dado que el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (B) tiene las características descritas anteriormente, se introducen eficientemente cadenas laterales en el polímero a base de olefina [R1], de modo que la composición de resina a base de propileno de la presente invención tiene una alta dureza superficial y tiene un excelente equilibrio entre resistencia al impacto y rigidez.

40 Adicionalmente, el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (B) tiene las características que polimerizan etileno con alta selectividad incluso en condiciones en las que el etileno coexiste con α -olefina y un macromonómero terminado en vinilo. Las características permiten que las cadenas laterales del polímero a base de olefina [R1] mantengan favorablemente propiedades mecánicas y propiedades térmicas como el polímero de etileno, de modo que la composición de resina a base de propileno de la invención tiene una alta dureza superficial y un excelente equilibrio entre la resistencia al impacto y rigidez. Además, las características anteriores también se prefieren en términos de emplear un método de polimerización [b] del método de producción que se describirá más adelante.

50 Además, el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (B) preferiblemente tiene un rendimiento que sustancialmente no produce estructura de olefina, una denominada olefina interna dentro de la cadena de polímero, desde el punto de vista de la resistencia a la luz, resistencia a la coloración y similares.

55 A continuación en el presente documento, se describirán las características de la estructura química del compuesto

de metal de transición (B) que se usa en la presente invención.

En la fórmula general [B], N ... M representa generalmente que está en un estado coordinado, aunque pueden coordinarse o no en la presente invención.

5 En la fórmula general [B], M representa un átomo de metal de transición del grupo IV o V en la tabla periódica, y ejemplos específicos del mismo incluyen titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio y tantalio. Se prefiere un átomo metálico del grupo V en la tabla periódica, específicamente, titanio, zirconio o hafnio, y se prefiere más el zirconio.

10 m representa un número entero de 1 a 4, preferiblemente de 1 a 2, y de manera particularmente preferible 2.

R¹ representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono representado por una fórmula general C_nH_{2n+1} (n' es un entero de 1 a 8). Los ejemplos específicos del mismo incluyen grupos hidrocarbonados acíclicos tales como grupos metilo, grupos etilo, grupos n-propilo, grupos n-butilo, grupos iso-propilo, grupos iso-butilo, grupos terc-butilo, grupos neopentilo y grupos n-hexilo y grupos hidrocarbonados cíclicos tales como grupos ciclopropilo, grupos ciclobutilo, grupos ciclopentilo y grupos ciclohexilo. Se prefieren grupos hidrocarbonados lineales, y específicamente, grupos metilo, grupos etilo, grupos n-propilo y grupos n-butilo. Entre ellos, se prefieren más los grupos metilo, grupos etilo y grupos n-propilo. Todavía se prefieren más los grupos metilo y los grupos etilo. La selección de los grupos hidrocarbonados anteriores permite la producción de un polímero de etileno que tiene un peso molecular relativamente bajo, por ejemplo, un peso molecular promedio en peso en un intervalo de desde 200 hasta 10000, lo que facilita la obtención de una composición de resina a base de propileno de la presente invención que tiene un excelente equilibrio entre las propiedades físicas, tal como se describió anteriormente.

25 R² a R⁵ pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un residuo de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, en los que dos o más de los mismos pueden unirse entre sí para formar un anillo.

30 Cuando m es 2 o mayor, dos de los grupos representados por R² a R⁸ entre las unidades estructurales de fórmula [B] pueden unirse entre sí.

Los ejemplos del átomo de halógeno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo.

35 Los ejemplos específicos del grupo hidrocarbonado incluyen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupos metilo, grupos etilo, grupos n-propilo, grupos isopropilo, grupos n-butilo, grupos isobutilo., grupos sec-butilo, grupos t-butilo, grupos neopentilo y grupos n-hexilo; grupos alquenilo lineales o ramificados que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, tales como grupos vinilo, grupos alilo y grupos isopropenilo; grupos alquinilo lineales o ramificados que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, tales como grupos etinilo y grupos propargilo; grupos hidrocarbonados cíclicos saturados que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como grupos ciclopropilo, grupos ciclobutilo, grupos ciclopentilo, grupos ciclohexilo y grupos adamantilo; grupos hidrocarbonados insaturados cíclicos que tienen de 5 a 30 átomos de carbono, tales como grupos ciclopentadienilo, grupos indenilo y grupos fluorenilo; grupos arilo que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono, tales como grupos fenilo, grupos naftilo, grupos bifenilo, grupos terfenilo, grupos fenantrilo y grupos antraceno; y grupos arilo sustituidos con alquilo tales como grupos tolilo, grupos isopropilfenilo, grupos t-butilfenilo, grupos dimetilfenilo y grupos di-t-butilfenilo.

50 En los grupos hidrocarbonados, un átomo o átomos de hidrógeno pueden sustituirse por halógeno, y ejemplos de los mismos incluyen grupos hidrocarbonados halogenados que tienen 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupos trifluorometilo, grupos pentafluorofenilo y grupos clorofenilo. Adicionalmente, los grupos hidrocarbonados pueden estar sustituidos con otros grupos hidrocarbonados, y sus ejemplos incluyen grupos alquilo sustituidos con grupos arilo tales como grupos bencilo y grupos cumilo.

55 Todavía más, los grupos hidrocarbonados anteriores pueden incluir un residuo de compuesto heterocíclico; un grupo que contiene oxígeno tal como un grupo alcoxilo, un grupo ariloxilo, un grupo éster, un grupo éter, un grupo acilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonato, un grupo hidroxilo, un grupo peroxi o un grupo anhídrido de ácido carboxílico; un grupo que contiene nitrógeno tal como un grupo amino, un grupo imino, un grupo amida, un grupo imida, un grupo hidrazino, un grupo hidrazono, un grupo nitro, un grupo nitroso, un grupo ciano, un grupo isocianato, un grupo éster de cianato, un grupo amidino, un grupo diazo o una sal de amonio de un grupo amino; un grupo que contiene boro tal como un grupo boranodilo, un grupo boranotrilo o un grupo diboranilo; un grupo que contiene azufre tal como un grupo mercapto, un grupo tioéster, un grupo ditioéster, un grupo alquiltio, un grupo ariltio, un grupo tioacilo, un grupo tioéter, un grupo éster tiociánico, un grupo éster isotiociánico, un grupo éster sulfónico, un grupo amido sulfónico, un grupo tiocarboxilo, un grupo ditiocarboxilo, un grupo sulfo, un grupo sulfonilo, un grupo sulfinilo o un grupo sulfenilo; un grupo que contiene fósforo tal como un grupo fosfuro, un grupo fosforilo, un grupo tiofosforilo o un

grupo fosfato; un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio; o un grupo que contiene estaño.

Entre ellos, se prefieren particularmente los grupos alquilo lineales y ramificados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupos metilo, grupos etilo, grupos n-propilo, grupos isopropilo, grupos n-butilo, grupos isobutilo, grupos sec-butilo, grupos t-butilo, grupos neopentilo y grupos n-hexilo; grupos arilo que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono, tales como grupos fenilo, grupos naftilo, grupos bifenilo, grupos terfenilo, grupos fenantrilo y grupos antracenoilo; y grupos arilo sustituidos en los que los grupos arilo anteriores están sustituidos con de 1 a 5 sustituyentes, tales como un átomo de halógeno, un grupo alquilo o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, y un grupo arilo y un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo que contiene oxígeno, el grupo que contiene nitrógeno, el grupo que contiene boro, el grupo que contiene azufre y el grupo que contiene fósforo incluyen los mismos que los ejemplificados anteriormente. Los ejemplos del residuo de compuesto heterocíclico incluyen compuestos que contienen nitrógeno tales como pirrol, piridina, pirimidina, quinolina y triazina, compuestos que contienen oxígeno tales como furano y pirano, residuos de compuestos que contienen azufre tales como tiofeno, o similares, y grupos en los que estos residuos de compuesto heterocíclico están sustituidos adicionalmente con sustituyentes tales como grupos alquilo o grupos alcoxilo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo que contiene silicio incluyen grupos sililo, grupos siloxilo, grupos sililo sustituidos con hidrocarburo y grupos siloxilo sustituidos con hidrocarburo. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen grupos metilsililo, grupos dimetilsililo, grupos trimetilsililo, grupos etilsililo, grupos dietilsililo, grupos trietilsililo, grupos difenilmetsililo, grupos trifenilsililo, grupos dimetilfenilsililo, grupos dimetil-t-butilsililo y grupos dimetil(pentafluorenilo). Entre ellos, se prefieren grupos metilsililo, grupos dimetilsililo, grupos trimetilsililo, grupos etilsililo, grupos dietilsililo, grupos trietilsililo, grupos dimetilfenilsililo y grupos trifenilsililo. Se prefieren particularmente los grupos trimetilsililo, grupos trietilsililo, grupos trifenilsililo y grupos dimetilfenilsililo. Los ejemplos específicos de los grupos siloxilo sustituidos con hidrocarburo incluyen grupos trimetilsiloxilo.

Los ejemplos del grupo que contiene germanio y el grupo que contiene estaño incluyen grupos en los que el silicio de los grupos que contienen silicio se sustituye por germanio y estaño. A continuación, se describirán más específicamente los ejemplos de R^2 a R^6 descritos anteriormente. Los ejemplos específicos del grupo alcoxilo incluyen grupos metoxilo, grupos etoxilo, grupos n-propoxilo, grupos isopropoxilo, grupos n-butoxilo, grupos isobutoxilo y grupos t-butoxilo.

Los ejemplos específicos del grupo alquiltio incluyen grupos metiltio y grupos etiltio. Los ejemplos específicos del grupo ariloxilo incluyen grupos fenoxilo, grupos 2,6-dimetilfenoxilo y grupos 2,4,6-trimetilfenoxilo. Los ejemplos específicos del grupo ariltio incluyen grupos feniltio, grupos metilfeniltio y grupos naftiltio.

Los ejemplos específicos del grupo acilo incluyen grupos formilo, grupos acetilo, grupos benzoilo, grupos p-clorobenzoilo y grupos p-metoxibenzoilo. Los ejemplos específicos del grupo éster incluyen grupos acetiloxilo, grupos benzoiloxilo, grupos metoxicarbonilo, grupos fenoxicarbonilo y grupos p-clorofenoxicarbonilo.

Los ejemplos específicos del grupo tioéster incluyen grupos acetiltio, grupos benzoiltio, grupos metiltiocarbonilo y grupos feniltiocarbonilo. Los ejemplos específicos del grupo de amida incluyen grupos acetamida, grupos N-metilacetamida y grupos N-metilbenzamida. Los ejemplos específicos del grupo de imida incluyen grupos acetimida y grupos bencimida. Los ejemplos específicos del grupo amino incluyen grupos dimetilamino, grupos etilmetilamino y grupos difenilamino.

Los ejemplos específicos del grupo imino incluyen grupos metilimino, grupos etilimino, grupos propilimino, grupos butilimino y grupos fenilimino. Los ejemplos específicos del grupo éster sulfónico incluyen grupos ácido sulfónico-metilo, grupos ácido sulfónico-etilo y grupos ácido sulfónico-fenilo. Los ejemplos específicos de los grupos de amida sulfónica incluyen grupos fenilsulfonamida, grupos N-metilsulfonamida y grupos N-metil-p-toluenosulfonamida.

Dos o más grupos de R^2 a R^5 , preferiblemente grupos mutuamente adyacentes pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático, un anillo aromático o un anillo hidrocarbonado que incluye un heteroátomo tal como un átomo de nitrógeno, y estos anillos pueden incluir además sustituyentes.

n representa un valor que satisface una valencia de M, y específicamente, es un número entero de 0 a 5, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente de 1 a 3. X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene aluminio, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno, un residuo de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño. Además, cuando n es de 2 o mayor, los X pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Los ejemplos del átomo de halógeno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado incluyen los mismos que los ejemplificados en R² a R⁵ descritos anteriormente. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen grupos alquilo tales como grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo, grupos butilo, grupos hexilo, grupos octilo, grupos nonilo, grupos dodecilo y grupos eicosilo; grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, tales como grupos ciclopentilo, grupos ciclohexilo, grupos norbornilo y grupos adamantilo; grupos alqueno tales como grupos vinilo, grupos propenilo y grupos ciclohexenilo; grupos arilalquilo tales como grupos bencilo, grupos feniletilo y grupos fenilpropilo; y grupos arilo tales como grupos fenilo, grupos toliilo, grupos dimetilfenilo, grupos trimetilfenilo, grupos etilfenilo, grupos propilfenilo, grupos bifenilo, grupos naftilo, grupos metilnaftilo, grupos antrilo y grupos fenantrilo, aunque no están limitados a los mismos. Además, estos grupos hidrocarbonados incluyen grupos hidrocarbonados halogenados, específicamente, grupos en los que al menos un átomo de hidrógeno de grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono se sustituye por halógeno.

Entre ellos, se prefieren los grupos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos del residuo del compuesto heterocíclico incluyen los mismos que los ejemplificados en la sección de R² a R⁵. Los ejemplos del grupo que contiene oxígeno incluyen los mismos que los ejemplificados en la sección de R² a R⁵, y ejemplos específicos de los mismos incluyen grupos hidroxilo; grupos alcoxilo tales como grupos metoxilo, grupos etoxilo, grupos propoxilo y grupos butoxilo; grupos ariloxilo tales como grupos fenoxilo, grupos metilfenoxilo, grupos dimetilfenoxilo y grupos naftoxilo; grupos arilalcoxilo tales como grupos fenilmetoxilo y grupos feniletoxilo; grupos acetoxilo; y grupos carbonilo, aunque no se limitan a los mismos.

Los ejemplos del grupo que contiene azufre incluyen los mismos que los ejemplificados en la sección de R² a R⁵ y os ejemplos específicos de los mismos incluyen grupos sulfonato tales como grupos metilsulfonato, grupos trifluorometanosulfonato, grupos fenilsulfonato, grupos bencilsulfonato, grupos p-toluenosulfonato, grupos trimetilbencenosulfonato, grupos triisobutilbencenosulfonato, grupos p-clorobencenosulfonato y pentafluorobencenosulfonato grupos; grupos sulfinato tales como grupos metilsulfinato, grupos fenilsulfinato, grupos bencilsulfinato, grupos p-toluenosulfinato, grupos trimetilbencenosulfinato y grupos pentafluorobencenosulfinato; grupos alquiltio; y grupos ariltio, aunque no se limitan a los mismos.

Los ejemplos específicos del grupo que contiene nitrógeno incluyen los mismos que los ejemplificados en la sección de R² a R⁵. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen grupos amino; grupos alquilamino tales como grupos metilamino, grupos dimetilamino, grupos dietilamino, grupos dipropilamino, grupos dibutilamino y grupos dicitclohexilamino; y grupos arilamino o grupos alquilarilamino, tales como grupos fenilamino, grupos difenilamino, grupos ditolilamino, grupos dinaftilamino y grupos metilfenilamino, aunque sin limitarse a los mismos.

Los ejemplos específicos del grupo que contiene boro incluyen BR₄ (R representa hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo que puede tener un sustituyente, un átomo de halógeno o similar). Los ejemplos específicos del grupo que contiene fósforo incluyen grupos trialkilfosfina tales como grupos trimetilfosfina, grupos tributilfosfina y grupos triciclohexilfosfina; grupos triarilfosfina tales como grupos trifenilfosfina y grupos tritolilfosfina; grupos fosfito (grupos fosfuro) tales como grupos metilfosfito, grupos etilfosfito y grupos fenilfosfito; grupos ácido fosfónico; y grupos ácido fosfínico, aunque no se limitan a los mismos.

Los ejemplos específicos de los grupos que contienen silicio incluyen los mismos que los ejemplificados en la sección de R² a R⁵. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen grupos sililo sustituidos con hidrocarburo tales como grupos fenilsililo, grupos difenilsililo, grupos trimetilsililo, grupos trietilsililo, grupos tripropilsililo, grupos triciclohexilsililo, grupos trifenilsililo, grupos metildifenilsililo, grupos tritolilsililo y grupos trinaftilsililo; grupos silil éter sustituidos con hidrocarburo tales como grupos trimetil silil éter; grupos alquilo sustituidos con silicio tales como grupos trimetilsililmetilo; y grupos arilo sustituidos con silicio tales como grupos trimetilsililfenilo.

Los ejemplos específicos del grupo que contiene germanio incluyen los mismos que los ejemplificados en la sección de R² a R⁵. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen grupos en los que el silicio de los grupos que contienen silicio se sustituye por germanio. Los ejemplos específicos del grupo que contiene estaño incluyen los mismos que los ejemplificados en la sección de R² a R⁵. Los ejemplos más específicos de los mismos incluyen grupos en los que el silicio de los grupos que contienen silicio se sustituye por estaño.

Los ejemplos específicos del grupo que contiene halógeno incluyen grupos que contienen flúor tales como PF₆ y BF₄, grupos que contienen cloro tales como ClO₄ y SbC₁₆ y grupos que contienen yodo tales como IO₄, aunque no limitado a los mismos. Los ejemplos específicos del grupo que contiene aluminio incluyen AIR₄ (R representa hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo que puede tener un sustituyente, un átomo de halógeno o similar), aunque no está limitado a los mismos.

R⁶ a R⁸ son grupos hidrocarbonados, al menos uno de los cuales es un grupo hidrocarbonado aromático.

Los ejemplos específicos de los grupos hidrocarbonados anteriores incluyen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupos metilo, grupos etilo, grupos n-propilo, grupos isopropilo, grupos n-butilo, grupos isobutilo, grupos sec-butilo, grupos t-butilo, grupos neopentilo y grupos n-hexilo; grupos alqueno lineales o ramificados que tienen de 2 a 30 átomos de

5 carbono, y preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, tales como grupos vinilo, grupos alilo y grupos isopropenilo; grupos alquínico lineales o ramificados que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, tales como grupos etínico y grupos propargilo; grupos hidrocarbonados cíclicos saturados que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como grupos ciclopropilo, grupos ciclobutilo, grupos ciclopentilo, grupos ciclohexilo y grupos adamantilo; grupos hidrocarbonados insaturados cíclicos que tienen de 5 a 30 átomos de carbono, tales como grupos ciclopentadienilo, grupos indenilo y grupos fluorenilo; grupos arilo que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono, tales como grupos fenilo, grupos naftilo, grupos bifenilo, grupos terfenilo, grupos fenantrilo y grupos antracenoilo; y grupos arilo sustituidos con alquilo tales como grupos toliilo, grupos isopropilfenilo, grupos t-butilfenilo, grupos dimetilfenilo y grupos di-t-butilfenilo.

15 En los grupos hidrocarbonados, un átomo o átomos de hidrógeno pueden sustituirse por halógeno. Los ejemplos de tales grupos hidrocarbonados incluyen grupos hidrocarbonados halogenados que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupos trifluorometilo, grupos pentafluorofenilo y grupos clorofenilo. Además, los grupos hidrocarbonados pueden estar sustituidos con otros grupos hidrocarbonados, y sus ejemplos incluyen grupos alquilo sustituidos con grupos arilo tales como grupos bencilo y grupos cumilo.

20 Los ejemplos específicos del grupo hidrocarbonado aromático anterior incluyen grupos arilo que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 6 a 20 átomos de carbono, tales como grupos fenilo, grupos naftilo, grupos bifenilo, grupos terfenilo, grupos fenantrilo y grupos antracenoilo y grupos arilo sustituidos con alquilo tales como grupos toliilo, grupos isopropilfenilo, grupos t-butilfenilo, grupos dimetilfenilo y grupos di-t-butilfenilo. En los grupos hidrocarbonados aromáticos, un átomo o átomos de hidrógeno pueden sustituirse por halógeno, o los grupos hidrocarbonados aromáticos pueden estar sustituidos con otros grupos hidrocarbonados.

25 Cuando al menos uno de los grupos hidrocarbonados de R^6 a R^8 es un grupo hidrocarbonado aromático, el catalizador de polimerización que incluye el compuesto de metal de transición (B) proporciona una actividad favorable incluso en condiciones de polimerización a alta temperatura y, por tanto, es adecuado para producir la resina a base de olefina (β) según la presente invención, de modo que la composición de resina a base de propileno de la invención presenta un rendimiento favorable.

30 Cuando m es 2 o mayor, dos de los grupos representados por R^2 a R^8 entre las unidades estructurales de fórmula [B] pueden unirse entre sí. Además, cuando m es 2 o mayor, los R^1 , los R^2 , los R^3 , los R^4 , los R^5 , los R^6 , los R^7 y los R^8 , respectivamente, pueden ser iguales o diferentes entre sí.

35 Además, cuando n es un número entero de 2 o mayor, una pluralidad de grupos representados por X pueden ser iguales o diferentes entre sí, y la pluralidad de grupos representados por X pueden unirse entre sí para formar un anillo.

40 Adicionalmente, el compuesto de metal de transición (B) representado por la fórmula general [B] tal como se describió anteriormente puede usarse individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

[Compuesto (C)]

45 El compuesto [C] que se usa en la presente invención reacciona con los compuestos (A) y (B) y sirve como catalizador de polimerización de olefinas. Específicamente, el compuesto (C) se selecciona de compuestos que reaccionan con (C-1) un compuesto organometálico, (C-2) un oxicompuerto de organoaluminio y (C-3) el compuesto de metaloceno de reticulación (A) o el compuesto de metal de transición (B) para formar un par iónico. Más adelante en el presente documento, se describirán en orden los compuestos (C-1) a (C-3).

50 ((C-1) Compuesto organometálico)

Los ejemplos específicos del compuesto organometálico (C-1) que se usa en la presente invención incluyen compuestos de organoaluminio representados por la siguiente fórmula general (C-1a), compuestos alquilados complejos de metales del grupo I en la tabla periódica y aluminio representados por la siguiente fórmula general (C-1b), y compuestos dialquilados de metales del grupo II o XII en la tabla periódica representados por la siguiente fórmula general (C-1c). Además, el compuesto organometálico (C-1) no incluye oxicompuertos de organoaluminio (C-2) que se describirán más adelante.

60 $R^a_pAl(OR^b)_qH_rY_s$ (C-1a)

En la fórmula general (C-1a) anterior, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono;

65 Y representa un átomo de halógeno; y p es $0 < p \leq 3$, q es $0 \leq q < 3$, r es $0 \leq r < 3$, s es $0 \leq s < 3$, y $m + n + p + q = 3$.



En la fórmula general (C-1b) anterior, M^3 representa Li, Na o K, y R^c representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.



En la fórmula general (C-1c) anterior, R^d y R^e pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y M^4 es Mg, Zn o Cd.

Los ejemplos de los compuestos de organoaluminio representados por la fórmula general (C-1a) pueden incluir compuestos de organoaluminio representados por las siguientes fórmulas generales (C-1a-1) a (C-1a-4).



(En la fórmula, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y P es preferiblemente $1,5 \leq p \leq 3$).



(En la fórmula, R^a representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; Y representa un átomo de halógeno; y P es preferiblemente $0 < p < 3$).



(En la fórmula, R^a representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y P es preferiblemente $2 \leq p < 3$).



(En la fórmula, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono; Y representa un átomo de halógeno; y p es $0 < p \leq 3$, q es $0 \leq q < 3$, s es $0 \leq s < 3$ y $p + q + s = 3$).

Los ejemplos específicos de los compuestos de organoaluminio pertenecientes a la fórmula general (C-1a) incluyen tri-n-alkilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, tripropilaluminio, tripentilaluminio, trihexilaluminio, trioctilaluminio y tridecilaluminio; tri(alkil ramificado)aluminios tales como tri-isopropilaluminio, tri-isobutilaluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-terc-butilaluminio, tri-2-metilbutilaluminio, tri-3-metilbutilaluminio, tri-2-metilpentilaluminio, tri-3-metilpentilaluminio, tri-4-metilpentilaluminio, tri-2-metilhexilaluminio, tri-3-metilhexilaluminio y tri-2-etilhexilaluminio; tri-cicloalquilaluminios tales como tri-ciclohexilaluminio y tri-ciclooctilaluminio; triarilaluminios tales como trifenilaluminio y tritolilaluminio; hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de diisobutilaluminio; trialkenilaluminios tales como tri-isopenilaluminio representado por $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (en la fórmula, x, y y Z son valores positivos, y $z \geq 2x$); alcóxidos de alquilaluminio tales como metóxido de isobutilaluminio, etóxido de isobutilaluminio e isopropóxido de isobutilaluminio; alcóxidos de dialquilaluminio tales como metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio y butóxido de dibutilaluminio; sesquialcóxidos de alquilaluminio tales como sesquietóxido de etilaluminio y sesquibutóxido de butilaluminio; alquilaluminios parcialmente alcoxilados que tienen una composición promedio presentada por $R^{a_{2,5}}Al(OR^b)_{0,5}$ (en la fórmula, R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 15 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono); arilóxidos de dialquilaluminio tales como fenóxido de dietilaluminio, (2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de dietilaluminio, bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de etilaluminio, (2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de diisobutilaluminio y bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de isobutilaluminio; haluros de dialquilaluminio tales como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, bromuro de dietilaluminio y cloruro de diisobutilaluminio; sesquihaluros de alquilaluminio tales tal como sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio y sesquibromuro de etilaluminio; alquilaluminios parcialmente halogenados tales como dihaluros de alquilaluminio tales como dicloruro de etilaluminio, dicloruro de propilaluminio y dibromuro de butilaluminio; hidruros de dialquilaluminio tales como hidruro de dietilaluminio e hidruro de dibutilaluminio; alquilaluminios parcialmente hidrogenados tales como dihidruros de alquilaluminio tales como dihidruro de etilaluminio y dihidruro de propilaluminio; y alquilaluminios parcialmente alcoxilados y halogenados tales como etoxicloruro de etilaluminio, buticloruro de butilaluminio y etoxibromuro de etilaluminio.

Además, también pueden usarse compuestos similares a (C-1a) en la presente invención, y los ejemplos de tales compuestos incluyen compuestos de organoaluminio en los que dos o más compuestos de aluminio se unen a través de un átomo de nitrógeno. Los ejemplos específicos de tales compuestos incluyen $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$.

Los ejemplos de compuestos pertenecientes a la fórmula general (C-1b) anterior incluyen $LiAl(C_2H_5)_4$ y $LiAl(C_7H_{15})_4$.

Los ejemplos de compuestos pertenecientes a la fórmula general (C-1c) anterior incluyen dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dibutilmagnesio, butiletilmagnesio, dimetilzinc, dietilzinc, difenilzinc, di-n-propilzinc, di-isopropilzinc, di-n-butilzinc, di-isobutilzinc, bis(pentafluorofenil)zinc, dimetilcadmio y dietilcadmio.

Además, además de ellos, los ejemplos de compuestos organometálicos (C-1) que pueden usarse incluyen metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio, bromuro de metilmagnesio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de propilmagnesio, cloruro de propilmagnesio, bromuro de butilmagnesio y cloruro de butilmagnesio.

Adicionalmente, como el compuesto organometálico (C-1), también pueden usarse compuestos en los que los compuestos de organoaluminio anteriores se forman en un sistema de polimerización, tal como por ejemplo, combinaciones de aluminio halogenado y alquil-litio o combinaciones de aluminio halogenado y alquilmagnesio.

Los compuestos organometálicos (C-1) tal como se mencionó anteriormente se usan individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

((C-2) Oxidocompuesto de organoaluminio)

El oxidocompuesto de organoaluminio (C-2) que se usa en la presente invención puede ser aluminóxano conocido convencionalmente o puede ser un oxidocompuesto de organoaluminio insoluble en benceno tal como se ejemplifica en el documento JP-A-H2-78687. Los ejemplos específicos del oxidocompuesto de organoaluminio (C-2) incluyen metilaluminóxano, etilaluminóxano e isobutilaluminóxano.

Los ejemplos de un método para producir un aluminóxano conocido convencionalmente incluyen los siguientes métodos, y los aluminóxanos conocidos convencionalmente pueden obtenerse habitualmente como una disolución en disolvente hidrocarbonado.

(1) Un método de adición de un compuesto de organoaluminio tal como trialkilaluminio a una suspensión de medio hidrocarbonado de un compuesto que contiene agua adsorbida o una sal que contiene agua de cristalización, tal como por ejemplo, cloruro de magnesio hidratado, sulfato de cobre hidratado, sulfato de aluminio hidratado, sulfato de níquel hidratado o cloruro de cerio hidratado para permitir que el agua adsorbida o el agua cristalizada reaccionen con el compuesto de organoaluminio;

(2) un método para permitir que agua, hielo o vapor de agua actúen directamente sobre un compuesto de organoaluminio tal como trialkilaluminio en un medio tal como benceno, tolueno, etil éter o tetrahidrofurano; y

(3) un método para permitir que un óxido de estaño orgánico tal como óxido de dimetilestaño u óxido de dibutilestaño reaccione con un compuesto de organoaluminio tal como trialkilaluminio en un medio tal como decano, benceno o tolueno.

Además, los aluminóxanos pueden incluir una pequeña cantidad de un componente organometálico. Adicionalmente, después de destilar y eliminar un disolvente o un compuesto de organoaluminio no reactivo de la disolución recuperada del aluminóxano, el aluminóxano obtenido puede redisolverse en un disolvente o suspenderse en un mal disolvente de aluminóxano.

Los ejemplos específicos del compuesto de organoaluminio usado para preparar aluminóxano incluyen los mismos compuestos de organoaluminio que los ejemplificados como los compuestos de organoaluminio pertenecientes a la fórmula general (C-1a) anterior.

Entre ellos, se prefieren trialkilaluminio y tri-cicloalkilaluminio, y el trimetilaluminio se prefiere particularmente.

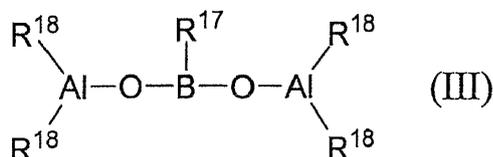
Los compuestos de organoaluminio tal como se mencionó anteriormente se usan individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

Como disolvente usado para preparar aluminóxano, pueden mencionarse hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, cumeno y cimeno; hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano, hexadecano y octadecano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano, ciclooctano y metilciclopentano; fracciones de petróleo tales como gasolina, queroseno y aceite ligero; o productos halogenados de los hidrocarburos aromáticos, los hidrocarburos alifáticos y los hidrocarburos alicíclicos, en particular, disolventes hidrocarbonados de productos clorados y productos bromados. Además, también pueden usarse éteres tales como etil éter y tetrahidrofurano. Entre estos disolventes, se prefieren particularmente los hidrocarburos aromáticos o hidrocarburos alifáticos.

Además, el oxidocompuesto de organoaluminio insoluble en benceno usado en la presente invención incluye un componente de Al que se disuelve en benceno a 60°C en una cantidad de habitualmente el 10% o menos,

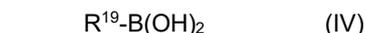
preferiblemente el 5% o menos, y de manera particularmente preferible el 2% o menos en términos de átomos de Al. Dicho de otro modo, el oxicompuerto de organoaluminio insoluble en benceno es preferiblemente insoluble o apenas soluble en benceno.

- 5 Como el oxicompuerto de organoaluminio (C-2) usado en la presente invención, también pueden mencionarse oxicompuertos de organoaluminio que incluyen boro representados por la siguiente fórmula general (III).



- 10 (En la fórmula general (III), R^{17} representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y cuatro R^{18} pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno y grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono).

- 15 El oxicompuerto de organoaluminio que incluye boro representado por la fórmula general (III) anterior puede producirse permitiendo que un ácido alquilborónico representado por la siguiente fórmula general (IV) reaccione con un compuesto de organoaluminio durante de 1 minuto a 24 horas a una temperatura de desde -80°C hasta temperatura ambiente en un disolvente inerte en una atmósfera de gas inerte.



- 20 (En la fórmula general (IV), R^{19} representa el mismo grupo que R^{17} en la fórmula general (III) anterior).

- 25 Los ejemplos específicos del ácido alquilborónico representado por la fórmula general (IV) anterior incluyen ácido metilborónico, ácido etilborónico, ácido isopropilborónico, ácido n-propilborónico, ácido n-butilborónico, ácido isobutilborónico, ácido n-hexilborónico, ácido ciclohexilborónico, ácido fenilborónico, ácido 3,5-difluoroborónico, ácido pentafluorofenilborónico y ácido 3,5-bis(trifluorometil)fenilborónico. Entre ellos, se prefieren el ácido metilborónico, el ácido n-butilborónico, el ácido isobutilborónico, el ácido 3,5-difluorofenilborónico y el ácido pentafluorofenilborónico. Estos se usan individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

- 30 Los ejemplos específicos de un compuesto de organoaluminio que se permite que reaccione con dicho ácido alquilborónico incluyen los mismos que los ejemplificados como el compuesto de organoaluminio perteneciente a la fórmula general (C-1a) anterior.

- 35 El compuesto de organoaluminio es preferiblemente trialquilaluminio y tri-cicloalquilaluminio, y particularmente, se prefieren trimetilaluminio, trietilaluminio y triisobutilaluminio. Estos se usan individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

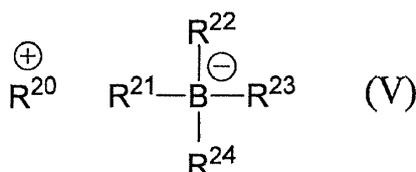
- Los oxicompuertos de organoaluminio (C-2) tal como se mencionó anteriormente se usan individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

- 40 ((C-3) Compuesto que reacciona con el compuesto de metaloceno de reticulación (A) o el compuesto de metal de transición (B) para formar un par iónico)

- 45 Ejemplos del compuesto (C-3) (denominado también más adelante en el presente documento "compuesto iónico ionizado") que reacciona con el compuesto de metaloceno de reticulación (A) o el compuesto de metal de transición (B) para formar un par iónico, que se usa en el presente invención, incluye ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano y compuestos de carborano descritos en los documentos JP-A-H1-501950, JP-A-H1-502036, JP-A-H3-179005, JP-A-H3-179006, JP-A-H3-207703, JP-A-H3-207704, USP-5321106, y similares. Además, también pueden usarse heteropolicompuestos e isopolicompuestos.

- 50 Los ejemplos específicos de los ácidos de Lewis incluyen compuestos representados por BR_3 (R es un grupo fenilo que puede tener un sustituyente tal como flúor, un grupo metilo o un grupo trifluorometilo o flúor), tales como trifluoroboro, trifenilboro, tris(4-fluorofenil)boro, tris(3,5-difluorofenil)boro, tris(4-fluorometilfenil)boro, tris(pentafluorofenil)boro, tris(p-tolil)boro, tris(o-tolil)boro y tris(3,5-dimetilfenil)boro.

- 55 Los ejemplos del compuesto iónico ionizado incluyen compuestos representados por la siguiente fórmula general (V).



(En la fórmula general (V), R^{20} es H^+ , un catión carbonio, un catión oxonio, un catión amonio, un catión fosfonio, un catión de cicloheptitrieno o un catión ferrocenio que contiene un metal de transición, y R^{21} a R^{24} pueden ser iguales o diferentes entre sí y son grupos orgánicos, y preferiblemente grupos arilo o grupos arilo sustituidos).

Los ejemplos específicos del catión carbonio incluyen cationes carbonio trisustituidos tales como un catión trifenilcarbonio, un catión tri(metilfenil)carbonio y un catión tri(dimetilfenil)carbonio.

Los ejemplos específicos del catión amonio incluyen cationes trialkilamonio tales como un catión trimetilamonio, un catión trietilamonio, un catión tripropilamonio, un catión tributilamonio y un catión tri(n-butil)amonio; cationes N,N-dialquil-anilinio tales como un catión N,N-dimetil-anilinio, un catión N,N-dietil-anilinio y un catión N,N-2,4,6-pentametil-anilinio; y cationes dialquilamonio tales como un catión di(isopropil)amonio y un catión dicitlohexilamonio.

Los ejemplos específicos del catión fosfonio incluyen cationes triarilfosfonio tales como un catión trifenilfosfonio, un catión tri(metilfenil)fosfonio y un catión tri(dimetilfenil)fosfonio.

Como R^{15} , se prefieren los cationes carbonio y los cationes amonio, y se prefieren particularmente los cationes trifenilcarbonio, los cationes N,N-dimetilanilinio y los cationes N,N-dietilanilinio.

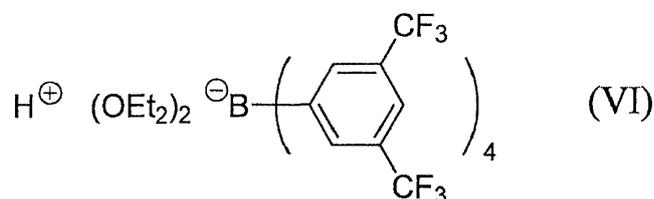
Además, los ejemplos del compuesto iónico incluyen sales de (trialquil sustituido)amonio, sales de N,N-dialquil-anilinio, sales de dialquil-amonio y sales de triaril-fosfonio.

Los ejemplos específicos de las sales de (trialquil sustituido)amonio incluyen tetra(fenil)boro de trietilamonio, tetra(fenil)boro de tripropilamonio, tetra(fenil)boro de tri(n-butil)amonio, tetra(p-tolil)boro de trimetilamonio, tetra(o-tolil)boro de trimetilamonio, tetra(pentafluorofenil)boro de tri(n-butil)amonio, tetra(o,p-dimetilfenil)boro de tripropilamonio, tetra(m,m-dimetilfenil)boro de tri(n-butil)amonio, tetra(p-trifluorometilfenil)boro de tri(n-butil)amonio, tetra(3,5-ditri fluorometilfenil)boro de tri(n-butil)amonio y tetra(o-tolil)boro de tri(n-butil)amonio.

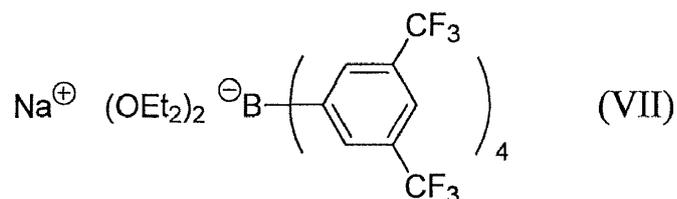
Los ejemplos específicos de las sales de N,N-dialquil-anilinio incluyen tetra(fenil)boro de N,N-dimetilanilinio, tetra(fenil)boro de N,N-dietilanilinio y tetra(fenil)boro de N,N, 2,4,6-pentametilanilinio.

Los ejemplos específicos de las sales de dialquilamonio incluyen tetra(pentafluorofenil)boro de di(1-propil)amonio y tetra(fenil)boro de dicitlohexilamonio.

Además, los ejemplos del compuesto iónico ionizado incluyen tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio, tetrakis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetra(pentafluorofenil)borato de ferrocenio, complejo de penta fenilciclopentadienilo de trifenilcarbenio, complejo de penta fenilciclopentadienilo de N,N-dietilanilinio y compuestos de boro representados por la siguiente fórmula (VI) o (VII).



(En la fórmula (VI), Et representa un grupo etilo).



(En la fórmula (VII), Et representa un grupo etilo).

Los ejemplos específicos de los compuestos de borano como el ejemplo del compuesto iónico ionizado (compuesto (C-3)) incluyen decaborano; sales aniónicas tales como nonaborato de bis[tri(n-butil)amonio], decaborato de bis[tri(n-butil)amonio], undecaborato de bis[tri(n-butil)amonio], dodecaborato de bis[tri(n-butil)amonio], decaclorodecaborato de bis[tri(n-butil)amonio] y dodecaclorododecaborato de bis[tri(n-butil)amonio]; sales aniónicas de borano de metal tales como bis[dodecahidruro-dodecaborato]cobaltato (III) de tri(n-butil)amonio y bis(dodecahidruro-dodecaborato)-niquelato (III) de bis[tri(n-butil)amonio].

Los ejemplos específicos de los compuestos de carborano como el ejemplo del compuesto iónico ionizado incluyen sales aniónicas tales como 4-carbanonaborano, 1,3-dicarbanoaborano, 6,9-dicarbadeborano, dodecahidruro-1-fenil-1,3-dicarbanoaborano, undecahidrido-1,3-dimetil-1,3-dicarbanoaborano, 7,8-dicarbundeborano, 2,7-dicarbundeborano, undecahidrido-7,8-dimetil-7,8-dicarbundeborano, dodecahidruro-11-metil-2,7-dicarbundeborano, 1-carbadeborato de tri(n-butil)amonio, 1-carbundeborato de tri(n-butil)amonio, 1-carbadeborato de tri(n-butil)amonio, 1-trimetilsilil-1-carbadeborato de tri(n-butil)amonio, bromo-1-carbadeborato de tri(n-butil)amonio, 6-carbadeborato, de tri(n-butil)amonio 6-carbadeborato de tri(n-butil)amonio, 7-carbundeborato de tri(n-butil)amonio, 7,8-dicarbundeborato de tri(n-butil)amonio, 2,9-dicarbundeborato de tri(n-butil)amonio, dodecahidruro-8-metil-7,9-dicarbundeborato de tri(n-butil)amonio, undecahidruro-8-etil-7,9-dicarbundeborato de tri(n-butil)amonio, undecahidruro-8-butil-7,9-dicarbundeborato de tri(n-butil)amonio, undecahidruro-8-alil-7,9-dicarbundeborato de tri(n-butil)amonio, undecahidruro-9-trimetilsilil-7,8-dicarbundeborato de tri(n-butil)amonio y undecahidruro-4,6-dibromo-7-carbundeborato de tri(n-butil)amonio; y sales aniónicas de carborano de metal tales como bis(nonahidruro-1,3-dicarbanoaborato)cobaltato (III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidruro-7,8-dicarbundeborato)ferrato (III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidruro-7,8-dicarbundeborato)cobaltato (III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidruro-7,8-dicarbundeborato)niquelato (III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidruro-7,8-dicarbundeborato)cuprato (III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidruro-7,8-dicarbundeborato)aurato (III) de tri(n-butil)amonio, bis(nonahidruro-7,8-dimetil-7,8-dicarbundeborato)ferrato (III) de tri(n-butil)amonio, bis(nonahidruro-7,8-dimetil-7,8-dicarbundeborato)cromato (III) de tri(n-butil)amonio, bis(tribromooctahidruro-7,8-dicarbundeborato)cobaltato (III) de tri(n-butil)amonio, bis(undecahidruro-7-carbundeborato)cromato (III) de tris[tri(n-butil)amonio], bis(undecahidruro-7-carbundeborato)manganato (IV) de bis[tri(n-butil)amonio], bis(undecahidruro-7-carbundeborato)cobaltato (III) de bis[tri(n-butil)amonio] y bis(undecahidruro-7-carbundeborato)niquelato (IV) de bis[tri(n-butil)amonio].

Los heteropolícompuestos que son el ejemplo del compuesto iónico ionizado son compuestos que incluyen un átomo seleccionado de silicio, fósforo, titanio, germanio, arsénico y estaño y uno o dos átomos seleccionados de vanadio, niobio, molibdeno y tungsteno. Los ejemplos específicos de los compuestos incluyen ácido fosfovanádico, ácido germanovanádico, ácido arsenovanádico, ácido fosfonióico, ácido germanonióico, ácido silicomolibdico, ácido fosfomolibdico, ácido titanomolibdico, ácido germanomolibdico, ácido arsenomolibdico, ácido estannomolibdico, ácido fosfotúngstico, ácido germanotúngstico, ácido estannotúngstico, ácido fosfomolibdovanádico, ácido fosfotungstovanádico, ácido germanotungstovanádico, ácido fosfomolibdotungstovanádico, ácido germanomolibdotungstovanádico, ácido fosfomolibdotúngstico, ácido fosfomolibdoniobico y sales de estos ácidos, aunque no se limitan a los mismos. Además, los ejemplos de las sales incluyen sales de los ácidos y metales del grupo I o II en la tabla periódica mencionados anteriormente, y específicamente, tales como de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, y bario, y sales orgánicas tales como sales de trifeniletilo.

Los isopolícompuestos que son un ejemplo del compuesto iónico ionizado son compuestos que se componen de un ion de metal seleccionado de vanadio, niobio, molibdeno y tungsteno, y pueden considerarse como especies iónicas moleculares de óxidos de metal. Los ejemplos específicos de los compuestos incluyen ácido vanádico, ácido niobico, ácido molibdico, ácido túngstico y sales de estos ácidos, aunque no se limitan a los mismos. Además, los ejemplos de las sales anteriores incluyen sales de los ácidos y metales del grupo I o II en la tabla periódica anteriores, específicamente, tales como de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario, y sales orgánicas tales como sales de trifeniletilo.

Los compuestos iónicos ionizados (compuesto (C-3)) tal como se describió anteriormente se usan individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

Cuando el oxícompuesto de organoaluminio (C-2) tal como metilaluminoxano como componente de cocatalizador se usa en combinación con el compuesto de metaloceno de reticulación (A), el compuesto presenta una actividad de polimerización muy alta en un compuesto olefínico.

Los compuestos iónicos ionizados tal como se describió anteriormente se usan individualmente o en combinación de dos o más de los mismos.

A continuación, se proporcionará una descripción de los métodos para polimerizar olefinas en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que incluye los compuestos (A), (B) y (C) descritos anteriormente para producir la resina a base de olefina (β).

La polimerización puede realizarse mediante cualquiera de los métodos de polimerización en fase líquida, tales

como los métodos de polimerización en disolución, los métodos de polimerización en masa y la polimerización en suspensión, y los métodos de polimerización en fase gaseosa. Un procedimiento posterior [a-2] de un método de polimerización [a] y un método de polimerización [b] que se describirán más adelante se realizan mediante un método de polimerización en fase líquida.

5 Los ejemplos específicos de un medio hidrocarbonado inerte que se usa en el método de polimerización en fase líquida incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno, clorobenceno y diclorometano o mezclas de los mismos. La olefina misma también puede usarse como disolvente.

15 En la producción de la resina a base de olefina (β), cuando se usa el catalizador de polimerización de olefinas descrito anteriormente, el compuesto de metaloceno de reticulación (A) se usa en una cantidad de habitualmente desde 10^{-8} hasta 1 mol, y preferiblemente desde 10^{-7} hasta 0,5 moles por litro de volumen de reacción, y el compuesto de metal de transición (B) se usa en una cantidad de habitualmente desde 10^{-12} hasta 10^{-2} moles, y preferiblemente desde 10^{-10} hasta 10^{-3} moles por litro de volumen de reacción. Además, el compuesto de metaloceno de reticulación (A) y el compuesto de metal de transición (B) se usan en una cantidad tal que una razón molar (B/A) del compuesto de metal de transición (B) con respecto al compuesto de metaloceno de reticulación (A) es habitualmente de desde 0,00001 hasta 100, preferiblemente desde 0,00005 hasta 10, y más preferiblemente desde 0,0001 hasta 5.

25 El compuesto organometálico (C-1) se usa en una cantidad tal que una razón molar (C-1/M) del compuesto organometálico (C-1) con respecto al átomo de metal de transición (M) (un átomo de titanio, un átomo de zirconio o un átomo de hafnio en el compuesto de metaloceno de reticulación (A)) en el compuesto de metaloceno de reticulación (A) y el compuesto de metal de transición (B) es generalmente de desde 0,01 hasta 100000, y preferiblemente de desde 0,05 hasta 50000.

30 El oxicompuerto de organoaluminio (C-2) se usa en una cantidad tal que una razón molar (C-2/M) de un átomo de aluminio en el oxicompuerto de organoaluminio (C-2) con respecto al átomo de metal de transición (M) (un átomo de titanio, un átomo de zirconio o un átomo de hafnio en el compuesto de metaloceno de reticulación (A)) en el compuesto de metaloceno de reticulación (A) y el compuesto de metal de transición (B) es generalmente de desde 10 hasta 500000, y preferiblemente desde 20 hasta 100000.

35 El compuesto iónico ionizado (C-3) se usa en una cantidad tal que una razón molar (C-3/M) del compuesto iónico ionizado (C-3) con respecto al átomo de metal de transición (M) (un átomo de titanio, un átomo de zirconio o un átomo de hafnio en el compuesto de metaloceno de reticulación (A)) en el compuesto de metaloceno de reticulación (A) y el compuesto de metal de transición (B) es generalmente de desde 1 hasta 10, y preferiblemente de desde 1 hasta 5.

40 Además, una temperatura de polimerización de olefinas usando tal catalizador de polimerización de olefinas está en un intervalo de habitualmente desde -50 hasta $+300^{\circ}\text{C}$, y preferiblemente desde 0 hasta 170°C . La condición de presión de polimerización suele ser desde presión normal hasta 9,8 MPa (100 kg/cm^2), y preferiblemente desde presión normal hasta 4,9 MPa (50 kg/cm^2), y la reacción de polimerización puede realizarse mediante cualquier método discontinuo, un método semicontinuo y un método continuo.

50 El peso molecular del polímero de olefina que va a obtenerse puede ajustarse añadiendo hidrógeno al sistema de polimerización o cambiando la temperatura de polimerización. Además, el peso molecular del mismo también puede ajustarse mediante la selección de cualquier compuesto usado para los compuestos (A), (B) y (C) o la selección de cualquier combinación de los mismos.

55 Como olefinas que se usan en la polimerización, se mencionan etileno y las α -olefinas mencionadas anteriormente que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Estas olefinas pueden usarse en combinación con etileno como monómero esencial y uno o más de otros monómeros.

En la presente invención, la resina a base de olefina (β) puede producirse mediante el siguiente método [a] o [b].

• Método de polimerización [a]

60 Un método que incluye un procedimiento previo [a-1] para obtener un macromonómero terminado en vinilo mediante la polimerización de etileno en presencia del compuesto de metal de transición (B) y el compuesto (C) y luego un procedimiento posterior [a-2] para copolimerizar etileno con al menos una α -olefina seleccionada de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en presencia del compuesto de metaloceno de reticulación (A) y el compuesto (C) en presencia de un producto de reacción del procedimiento previo [a-1].

65 • Método de polimerización [b]

Un método de copolimerización de etileno con al menos una α -olefina seleccionada de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en presencia del compuesto de metaloceno de reticulación (A), el compuesto de metal de transición (B) y el compuesto (C).

A continuación en el presente documento, se describirán realizaciones preferibles de los métodos de polimerización [a] y [b].

• Método de polimerización [a]

Procedimiento previo [a-1]

El procedimiento previo es un procedimiento para polimerizar principalmente etileno mediante un catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (B) y el compuesto (C) para obtener un macromonomero terminado en vinilo que es sustancialmente un polímero de etileno. El método de polimerización no está particularmente limitado en el intervalo mencionado anteriormente. En el caso de la polimerización en fase líquida, puede introducirse una disolución de reacción obtenida tal cual en un procedimiento posterior. Alternativamente, después de obtener el macromonomero terminado en vinilo, el macromonomero terminado en vinilo puede introducirse en el procedimiento posterior en forma de grumos tal cual o en forma de polvo, o puede formarse en suspensión o fundirse de nuevo antes de introducirse en el procedimiento posterior.

Procedimiento posterior [a-2]

Es un método que incluye un procedimiento posterior para copolimerizar etileno, al menos una α -olefina seleccionada de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y el macromonomero terminado en vinilo obtenido en el procedimiento previo [a-1] en presencia del compuesto de metaloceno de reticulación (A) y el compuesto (C). El método de polimerización no está particularmente limitado en el intervalo descrito anteriormente. Dado que este es un procedimiento que produce un resto de copolímero de etileno/ α -olefina no cristalino o de baja cristalinidad, se prefiere un método de polimerización en fase líquida, y particularmente, se prefiere la polimerización en disolución en términos de controlar cada concentración de monómero para obtener una resina basada en olefina (β) que tiene una estructura deseada.

En la reacción de polimerización, el procedimiento previo [a-1] puede realizarse mediante un método discontinuo, y el procedimiento posterior [a-2] también puede realizarse mediante un método discontinuo, o el procedimiento previo [a-1] puede realizarse mediante el método discontinuo, mientras que el procedimiento posterior [a-2] puede realizarse mediante un método continuo mediante la introducción del macromonomero obtenido. Alternativamente, el procedimiento previo [a-1] puede realizarse mediante un método continuo, y el procedimiento posterior [a-2] también puede realizarse mediante un método continuo mediante la introducción de un producto tal cual. Todavía alternativamente, el procedimiento previo [a-1] puede realizarse mediante el método continuo, y el procedimiento posterior [a-2] también puede realizarse mediante un método discontinuo.

• Método de polimerización [b]

Este es un método de polimerización, en una sola etapa, de etileno con al menos una α -olefina seleccionada de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en presencia del compuesto de metaloceno de reticulación (A), el compuesto de metal de transición (B) y el compuesto (C), y puede realizarse en un único dispositivo de polimerización. Un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto de metal de transición (B) y el compuesto (C) tiende a polimerizar etileno con alta selectividad incluso cuando cualquier α -olefina distinta de etileno esté presente en el sistema de polimerización. Además, el catalizador tiende a producir un polímero que tiene un peso molecular relativamente pequeño, y el polímero obtenido tiene un extremo terminal de vinilo. Por consiguiente, el catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (B) y el compuesto (C) puede producir un macromonomero terminado en vinilo que es sustancialmente un polímero de etileno.

Por otro lado, un catalizador de polimerización de olefinas que comprende el compuesto de metaloceno de reticulación (A) y el compuesto (C) puede producir un polímero que tiene un gran peso molecular y puede copolimerizar etileno, una(s) α -olefina(s) y, adicionalmente, el vinilo macromonomero terminado mediante el uso del catalizador de polimerización de olefinas que incluye el compuesto de metal de transición (B) y el compuesto (C). De esta manera, en las condiciones de reacción de polimerización individuales, el polímero a base de olefina [R1] puede incluirse en la resina a base de olefina (β).

En el método para producir la resina a base de olefina (β), el procedimiento posterior [a-2] del método de polimerización [a] y el procedimiento de polimerización del método de polimerización [b] se realizan preferiblemente mediante un método de polimerización en disolución en un intervalo de temperatura de desde 80 hasta 300°C.

La "polimerización en disolución" mencionada anteriormente es un término general para un método de realización de polimerización en un estado en el que el polímero se ha disuelto en un hidrocarburo inerte que se describirá más adelante como disolvente de polimerización. Los ejemplos del disolvente de polimerización usado en el procedimiento posterior [a-2] del método de polimerización [a] y el procedimiento de polimerización del método de polimerización [b] incluyen hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos aromáticos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; e hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno, clorobenceno y diclorometano, y estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Adicionalmente, entre ellos, desde el punto de vista industrial, se prefieren los hidrocarburos alifáticos tales como hexano y heptano, y además, el hexano se prefiere desde el punto de vista de la separación y purificación de la resina a base de olefina (β).

Además, la temperatura de polimerización del procedimiento posterior [a-2] del método de polimerización [a] y el procedimiento de polimerización del método de polimerización [b] está en un intervalo de preferiblemente desde 80 hasta 200°C, y más preferiblemente desde 90 hasta 200°C. El motivo para el intervalo de temperatura preferible es que el macromonómero terminado en vinilo se disuelve favorablemente a temperaturas de 90°C o mayores en un hidrocarburo alifático tal como hexano o heptano usado a nivel industrial preferiblemente como el disolvente de polimerización mencionado anteriormente. Se prefiere una mayor temperatura de polimerización en términos de mejorar la eficacia de introducción de la cadena lateral de polietileno. Además, también desde el punto de vista de la mejora de la productividad, se prefiere una temperatura mayor para la polimerización.

La condición de presión de polimerización para el procedimiento posterior [a-2] del método de polimerización [a] y el procedimiento de polimerización del método de polimerización [b] habitualmente es desde presión normal hasta una presión manométrica de 10 MPa, preferiblemente desde una presión normal hasta una presión manométrica de 5 MPa, y más preferiblemente desde presión normal hasta una presión manométrica de 3 MPa. Además, desde el punto de vista de la mejora de la productividad, se prefiere una presión manométrica de desde 0,5 hasta 3 MPa.

La reacción de polimerización puede realizarse mediante cualquiera de un método discontinuo, un método semicontinuo y un método continuo. Además, la polimerización también puede realizarse dividiendo en dos o más etapas diferentes en las condiciones de reacción. Entre tales métodos, se prefiere para la presente invención emplear un método para realizar la copolimerización mediante el suministro continuo de monómeros a un reactor.

El tiempo de reacción (un tiempo de retención promedio en el caso de realizar una copolimerización mediante el método continuo) del procedimiento posterior [a-2] del método de polimerización [a] y el procedimiento de polimerización del método de polimerización [b] varía con condiciones tales como la concentración de catalizador y la temperatura de polimerización. Sin embargo, el tiempo de reacción es generalmente de desde 0,5 minutos hasta 5 horas, y preferiblemente desde 5 minutos hasta 3 horas.

En el procedimiento posterior [a-2] del método de polimerización [a] y el método de polimerización [b], una concentración de polímero en funcionamiento normal es habitualmente de desde el 5 hasta el 50% en peso, y preferiblemente desde el 10 hasta el 40% en peso. La concentración de polímero es preferiblemente de desde el 15 hasta el 35% en peso, desde el punto de vista de la limitación de la viscosidad en la capacidad de polimerización, una carga del procedimiento de procesamiento posterior (desolvatación) y la productividad.

El peso molecular del polímero de olefina que va a obtenerse también puede ajustarse cambiando la concentración de hidrógeno en el sistema de polimerización y la temperatura de polimerización dentro del intervalo. Además, el peso molecular del mismo también puede ajustarse por la cantidad del compuesto (C) que va a usarse. Cuando se añade hidrógeno, una cantidad apropiada del mismo es de aproximadamente desde 0,001 hasta 5,000 NI por kg de un polímero de olefina que va a producirse.

Además, pueden añadirse otras resinas, cauchos, rellenos inorgánicos y/o similares a la resina a base de olefina (β) en un intervalo que no perjudique el objeto de la presente invención. Además, pueden añadirse aditivos tales como un estabilizador frente a la intemperie, un estabilizador frente al calor, un agente antiestático, un agente antideslizante, un agente antibloqueo, un agente antiempañamiento, un lubricante, pigmentos, colorantes, un plastificante, un agente antienviejecimiento, un absorbente de ácido clorhídrico, un antioxidante o similar, y un agente de nucleación de cristales. En la resina a base de olefina según la presente invención, las cantidades de adición de las otras resinas, los otros cauchos, los rellenos inorgánicos y los aditivos, y similares no están particularmente limitadas en el intervalo que no perjudica el objeto de la invención. Por ejemplo, en una realización que puede ejemplificarse, la resina a base de olefina (β) se incluye en una cantidad de desde el 5 hasta el 100% en peso, preferiblemente desde el 25 hasta el 100% en peso, más preferiblemente desde el 50 hasta el 100% en peso, y todavía más preferiblemente desde el 70 hasta el 100% en peso con respecto a un peso total.

Composición de resina a base de propileno

En la composición de resina a base de propileno de la presente invención, cuando la suma de (α) y (β) es de 100

partes en peso, el polímero a base de propileno (α) está en una cantidad de desde 1 hasta 99 partes por peso, preferiblemente desde 3 hasta 97 partes en peso, y más preferiblemente desde 5 hasta 95 partes en peso. La resina a base de olefina (β) está en una cantidad de desde 1 hasta 99 partes en peso, preferiblemente desde 3 hasta 97 partes en peso, y más preferiblemente desde 5 hasta 95 partes en peso. Cuando las cantidades del polímero a base de propileno (α) y la resina a base de olefina (β) están en los intervalos anteriores, el equilibrio entre la resistencia al impacto y la rigidez de la composición de resina a base de propileno se vuelve favorable, de modo que la composición puede usarse adecuadamente en diversas clases de artículos moldeados.

Además, en la composición de resina a base de propileno según la presente invención, pueden añadirse otras resinas, cauchos, rellenos inorgánicos, rellenos orgánicos y similares en el intervalo que no perjudica el objeto de la invención. Además, pueden añadirse aditivos como estabilizador frente a la intemperie, un estabilizador frente al calor, un agente antiestático, un agente antideslizante, un agente antibloqueo, un agente antiempañamiento, un lubricante, pigmentos, colorantes, un plastificante, un agente antienviejamiento, un absorbente de ácido clorhídrico, un antioxidante o similar, y un agente de nucleación de cristales. En la composición de resina a base de propileno según la presente invención, las cantidades de adición de las otras resinas, los otros cauchos, los rellenos inorgánicos, los aditivos y similares no están particularmente limitados en el intervalo que no perjudica el objeto de la invención.

El método para preparar la composición de resina a base de propileno según la presente invención no está particularmente limitado, y puede usarse un método de fusión, un método de disolución o similar. En la práctica, se prefiere un método de fusión y de amasado. El método de fusión y de amasado puede ser un método de fusión y de amasado que generalmente se usa en la práctica para resinas termoplásticas. Por ejemplo, los componentes respectivos en forma de polvo o granular se mezclan uniformemente, si es necesario, junto con los aditivos descritos en la sección de los componentes adicionales, y similares mediante una mezcladora Henschel, una mezcladora de cinta, una mezcladora en forma de V o similar, y luego la mezcla se amasa con una extrusora de amasado de un único husillo o de husillos múltiples, un rodillo de amasado, una amasadora discontinua, una amasadora, una mezcladora Banbury o similar para preparar la composición de resina.

La temperatura de fusión y de amasado para cada componente (por ejemplo, la temperatura de un cilindro en el caso de una extrusora) es generalmente de desde 170 hasta 250°C, y preferiblemente desde 180 hasta 230°C. Además, el orden y el método de amasado para cada componente no están particularmente limitados.

Artículo moldeado

La composición de resina a base de propileno según la presente invención puede mejorar la resistencia al impacto al tiempo que mantiene la rigidez y tiene un excelente equilibrio entre la rigidez y la resistencia al impacto. Por tanto, la composición de resina puede moldearse en diversas clases de artículos moldeados mediante métodos de moldeo conocidos, tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión, moldeo por inflado, moldeo por soplado, moldeo por extrusión y soplado, moldeo por inyección, moldeo por presión, moldeo a vacío, moldeo por calandrado y moldeado por espumación. Luego, la composición de resina puede usarse para diversos propósitos conocidos, tales como piezas de automóviles, envases para alimentos y medicamentos, y materiales de envasado para alimentos y materiales electrónicos.

Los artículos moldeados producidos usando la composición de resina a base de propileno según la presente invención tienen el excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto, junto con una alta dureza superficial y también una excelente resistencia química. Por tanto, pueden usarse para diversas clases de piezas de automóviles. Por ejemplo, los artículos moldeados pueden usarse para piezas exteriores de automóviles, tales como parachoques, galerías laterales y cubiertas inferiores aerodinámicas, piezas interiores de automóviles tales como paneles de instrumentos y embellecedores interiores, piezas de placas externas como guardabarros, paneles de puertas y escalones, piezas alrededor de motores, tales como cubierta del motor, un ventilador y una cubierta de ventilador, y similares.

Los ejemplos de los envases para alimentos y medicamentos incluyen envases para alimentos, envases para retortas y envases para botellas tales como vajillas, envases para retortas, envases para almacenamiento congelado, bolsas para retortas, envases resistentes al calor para microondas, envases para alimentos congelados, copas de postres congelados, copas y botellas para bebidas, conjuntos de transfusión de sangre, frascos para medicamentos, envases para medicamentos, frascos huecos para medicamentos, bolsas para medicamentos, bolsas para transfusiones, bolsas para conservación de sangre, envases químicos para botellas para transfusiones, envases para detergentes, envases para cosméticos, envases para perfumes y envases para tóner.

Los ejemplos de los materiales de envasado incluyen materiales de envasado de alimentos, materiales de envasado de carne, materiales de envasado de pescado procesado, materiales de envasado de verduras, materiales de envasado de frutas, envasado de alimentos fermentados, materiales de envasado de dulces, materiales de envasado absorbentes de oxígeno, materiales de envasado de alimentos en retorta, películas de conservación de frescura, materiales de envasado de medicamentos, bolsas de cultivo celular, películas de inspección de células, materiales de envasado de bulbos, materiales de envasado de semillas, películas de cultivo de material

vegetal/hongos, envases moldeados a vacío resistentes al calor, envases de alimentos preparados, tapas de envases de alimentos preparados, películas de envoltura industriales, películas de envoltura domésticas y cajas de cartón para hornear.

5 Los ejemplos de películas, láminas y cintas incluyen películas de protección tales como películas de protección de placa de polarización, películas de protección de panel de cristal líquido, películas de protección de componentes ópticos, películas de protección de lentes, películas de protección para piezas eléctricas y electrodomésticos, películas de protección de teléfonos móviles, películas de protección de PC, películas de enmascaramiento, películas de condensadores, películas de reflexión, materiales laminados (incluido el vidrio), películas resistentes a la radiación, películas resistentes a los rayos γ y películas porosas.

Los ejemplos de otros propósitos de uso incluyen carcasas de electrodomésticos, mangueras, tubos, materiales de recubrimiento de cables eléctricos, aislantes de cables eléctricos de alta tensión, tubos de pulverización de cosméticos y perfumes, tubos para medicamentos, tubos de transfusión, tuberías, arneses de cables, materiales interiores para motocicletas, vehículos ferroviarios, aviones, barcos y similares, revestimientos de paneles de instrumentos, revestimientos de embellecedores de puertas, revestimientos de embellecedores de paquetes traseros, revestimientos de techo, revestimientos de pilares traseros, guarniciones de respaldos, cajas de consola, reposabrazos, tapas de carcasas de bolsas de aire, perillas de cambio, agarres de asistencia, alfombrillas laterales, fundas reclinables, láminas en el maletero, hebillas de cinturones de seguridad, materiales de galerías tales como galerías internas/externas, galerías de techo y galerías de cinturones, materiales de sellos automotrices tales como sellos de puertas y sellos de carrocería, piezas interiores/exteriores de automóviles tales como canales de aislamiento de vidrio, guardabarros, placas de apoyo, alfombrillas, carcasas de matrículas, componentes de mangueras de automóviles, mangueras de conductos de aire, cubiertas de conductos de aire, tuberías de admisión de aire, faldones de deflector de aire, sellos de la cubierta de la correa de distribución, topes del capó, y topes de puertas, neumáticos especiales tales como neumáticos de amortiguación de vibraciones, neumáticos silenciosos, neumáticos de carreras de automóviles y neumáticos de radiocontrol, paquetes, cubiertas antipolvo para automóviles, sellos de lámparas, materiales de maletero para automóviles, maleteros de cremallera y piñón, correas de distribución, arneses de cables, ojales, emblemas, paquetes de filtros de aire, materiales de revestimiento para muebles, zapatos, prendas de vestir, bolsos, materiales de construcción y similares, materiales de sellado de edificios, láminas impermeables, láminas de materiales de construcción, juntas de estanqueidad de materiales de construcción, películas para ventanas para materiales de construcción, materiales de protección con núcleo de hierro, juntas de estanqueidad, puertas, marcos de puertas, marcos de ventanas, cornisas, zócalos, marcos abiertos y similares, materiales de suelo, materiales de techo, papeles pintados, artículos sanitarios (por ejemplo, alfombrillas/láminas antideslizantes, películas/alfombrillas/láminas anticaídas), componentes de dispositivos sanitarios, materiales absorbentes de impactos tales como almohadillas amortiguadoras de impactos, protectores/herramientas de protección (por ejemplo, cascos y protecciones), equipos deportivos (por ejemplo, agarres y protectores deportivos), herramientas de protección para deportes, raquetas, protectores bucales, pelotas, pelotas de golf, herramientas de transporte (por ejemplo, empuñaduras de absorción de impactos y láminas de absorción de impactos), paletas de amortiguación de vibraciones, amortiguadores de absorción de impactos, aisladores, amortiguadores de impacto para zapatos, artículos de espuma que absorben impactos y películas de absorción de impactos, materiales de agarre, mercadería en general, juguetes, superficies de pisada de zapatos, suelas de zapatos, suelas intermedias/suelas interiores de zapatos, suelas, sandalias, ventosas, cepillos de dientes, materiales para suelos, alfombrillas de gimnasia, componentes de herramientas eléctricas, componentes de equipos agrícolas, materiales de disipación de calor, sustratos transparentes, materiales insonorizados, materiales de amortiguación, cables de alambre, materiales con memoria de forma, juntas de estanqueidad médicas, tapas médicas, tapas de medicamentos, juntas de estanqueidad, materiales de paquete usados para productos sometidos a procesamiento a alta temperatura tal como ebullición y esterilización con vapor de agua a alta presión después de llenar biberones con alimentos para bebés, productos lácteos, medicamentos, agua esterilizada o similares, materiales de sellado industriales y mesas de máquinas de coser industriales, carcasas de matrículas, revestimientos de tapones tales como tapones de botellas de PET, productos estacionarios, suministros de oficina, elementos de soporte para instrumentos de precisión y dispositivos de ofimática, tales como patas de impresora de ofimática, patas de FAX, patas de máquinas de coser, alfombrillas de soporte de motor y materiales que impiden las vibraciones de audio, paquetes de ofimática resistentes al calor, jaulas de animales, herramientas experimentales de ciencias físicas y químicas tales como vasos de precipitados y probetas graduadas, celdas de medición ópticas, fundas para prendas de vestir, fundas transparentes, limas transparentes, láminas transparentes, tapetes de escritorio, aplicaciones de fibra tales como materiales textiles no tejidos, materiales textiles no tejidos extensibles, fibras, materiales textiles impermeables, materiales textiles y prendas permeables al aire, pañales de papel, productos sanitarios, productos de higiene, filtros de insectos, filtros de recogida de polvo, purificadores de aire, filtros de fibra hueca, filtros de purificación de agua y membranas de separación de gases.

Entre ellos, los propósitos de uso particularmente adecuados son piezas internas/externas de automóviles tales como parachoques y paneles de instrumentos, piezas de placas externas, envases para alimentos y envases para bebidas, porque los artículos moldeados obtenidos a partir de la composición de resina a base de propileno de la presente invención pueden mejorar la resistencia al impacto mientras mantienen la rigidez y pueden tener un excelente equilibrio entre rigidez y resistencia al impacto.

Ejemplos

Más adelante en el presente documento, la presente invención se describirá más específicamente con referencia a los ejemplos. La invención no se limita a los ejemplos sin apartarse de la esencia de la invención.

En los siguientes ejemplos, se midieron las propiedades físicas de las resinas a base de olefina (β), los polímeros a base de propileno (α) y las composiciones de resina a base de propileno mediante los siguientes métodos.

<< Métodos para medir las propiedades físicas de la resina a base de olefina (β) >>

Los métodos para medir las propiedades físicas de la resina a base de olefina (β) se facilitan a continuación.

(1) Medición de la temperatura de fusión (T_f) y la cantidad de calor de fusión (ΔH)

Se obtuvieron los picos de fusión (T_f) y las cantidades de calor de fusión ΔH realizando una medición de DSC en las siguientes condiciones.

Usando un calorímetro diferencial de barrido [RDC 220 fabricado por Seiko Instruments Inc.], se calentaron aproximadamente 10 mg de una muestra desde 30°C hasta 200°C a una velocidad de aumento de temperatura de 50°C/min en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvo a esa temperatura durante 10 minutos. Adicionalmente, se enfrió la muestra hasta 30°C a una velocidad de disminución de la temperatura de 10°C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 5 minutos, seguido de calentamiento hasta 200°C a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/min. Se usó un pico de absorción de calor observado en el segundo aumento de temperatura como pico de fusión, y se obtuvo la temperatura en el pico como temperatura de fusión (T_f). Además, se obtuvo una cantidad de calor de fusión ΔH calculando un área del pico de fusión. Cuando se observaron múltiples picos de fusión, se calculó el área completa de los picos de fusión para obtener una cantidad de calor de fusión ΔH .

(2) Medición de la temperatura de transición vítrea T_g

Se realizó la medición de la temperatura de transición vítrea T_g realizando una medición de DSC en las siguientes condiciones.

Usando un calorímetro diferencial de barrido [RDC 220 fabricado por Seiko Instruments Inc.], se calentaron aproximadamente 10 mg de una muestra desde 30°C hasta 200°C a una velocidad de aumento de temperatura de 50°C/min en una atmósfera de nitrógeno y se mantuvo a esa temperatura durante 10 minutos. Adicionalmente, se enfrió la muestra hasta -100°C a una velocidad de disminución de temperatura de 10°C/min y se mantuvo a esa temperatura durante 5 minutos, seguido de calentamiento hasta 200°C a una velocidad de aumento de temperatura de 10°C/min. Se detecta una temperatura de transición vítrea T_g de tal manera que, en el segundo aumento de temperatura, se curva una curva de DSC debido a un cambio en el calor específico y una línea base se mueve en paralelo. Se usó una temperatura en una intersección entre una línea tangente de la línea base en un lado de menor temperatura desde la curva y una línea tangente de un punto que tiene una inclinación máxima en la porción curvada como temperatura de transición vítrea T_g .

(3) Medición del componente soluble en orto-diclorobenceno

Se obtuvo el porcentaje E (% en peso) de un componente soluble en orto-diclorobenceno a 20°C o menor realizando la medición de CFC en las siguientes condiciones.

Dispositivo: cromatógrafo de fraccionamiento cruzado CFC2 (Polymer ChAR), detector (incorporado): espectrofotómetro de infrarrojos IR⁴ (Polymer ChAR), longitud de onda de detección: 3,42 μm (2.920 cm^{-1}); fija, concentración de muestra: 120 mg/30 ml, volumen de inyección: 0,5 ml, tiempo de disminución de temperatura: 1,0°C/min, segmentación de elución: intervalo de 4,0°C (de -20 a 140°C), columna GPC: Shodex HT-806M \times 3 columnas (Showa Denko Co., Ltd.), temperatura de columna de GPC: 140°C, calibración de columna de GPC: poliestireno monodisperso (Tosoh at), método de calibración de peso molecular: método de calibración universal (en términos de peso molecular de poliestireno), fase móvil: o-diclorobenceno (BHT añadido), y velocidad de flujo: 1,0 ml/min.

(4) Medida de RMN pulsada

Se realizó la medición de RMN pulsada en las siguientes condiciones.

Dispositivo: JNM-MU25 fabricado por JEOL, Co. Ltd., técnica de medición: método de Carr-Purecell-Meiboom-Gill (método CPMG), ancho de pulso: pulso de 90°C, 2,0 μs , tiempo de repetición: 4 s, número de veces de integración: 8 veces, y temperatura de medición: 200°C.

ES 2 784 518 T3

(5) Medición de módulo de elasticidad (ensayo de tracción)

Se midió el módulo de elasticidad usando una probeta de muestra obtenida moldeando a presión una resina a base de olefina (β) a 200°C durante 5 minutos, según la norma ASTM D638.

(6) Medición de ^{13}C -RMN

Para realizar un análisis de composición de una α -olefina de un polímero y verificar el número de ramificaciones de metilo y la estructura injertada de un macromonomero, se realizó medición de ^{13}C -RMN en las siguientes condiciones.

Dispositivo: dispositivo de resonancia magnética nuclear tipo AVANCE III 500 CryoProbe Prodigy fabricado por Bruker Biospin GmbH, núcleo de medición: ^{13}C (125 MHz), modo de medición: desacoplamiento de banda ancha de protón de pulso único, ancho de pulso: 45° (5,00 μs), número de puntos: 64 k, intervalo de medición: 250 ppm (de -55 a 195 ppm), tiempo de repetición: 5,5 segundos, número de veces de integración: 512 veces, disolvente de medición: orto-diclorobenceno/benceno- d_6 (4/1 v/v), concentración de muestra: aprox. 60 mg/0,6 ml, temperatura de medición: 120°C, función de ventana: exponencial (BF: 1,0 Hz), y referencia de desplazamiento químico: benceno- d_6 (128,0 ppm).

(7) Análisis de GPC

Para realizar un análisis de peso molecular de un polímero y estimar una cantidad de macromonomero restante, se realizó un análisis de GPC en las siguientes condiciones.

Dispositivo: modelo Alliance GPC 2000 fabricado por Waters Corporation, columna: 2 columnas TSK-gel GMH6-HT, 2 columnas TSK-gel GMH6-HTL (todas fabricadas por Tosoh Corporation; diámetro interior: 7,5 mm, longitud: 30 cm), temperatura de columna: 140°C, fase móvil: orto-diclorobenceno (que incluye el 0,025% de dibutilhidroxitolueno), detector: refractómetro diferencial, velocidad de flujo: 1,0 ml/min, concentración de muestra: 0,15% (p/v), volumen de inyección: 0,5 ml, intervalo de tiempo de muestreo: 1 segundo, y calibración de columna: poliestireno monodisperso (fabricado por Tosoh Corporation).

(8) Medición de la viscosidad intrínseca ($[\eta]$ [dl/g])

Se midió la viscosidad intrínseca a 135°C en un disolvente de decalina.

(9) Velocidad de flujo del fundido (MFR [g/10 min])

Se midió la velocidad de flujo del fundido bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238E. Se realizó la medición a 190°C.

(10) Se estimó aproximadamente la razón de composición (% en peso) de un polímero a base de olefina [R1] restando la razón de composición de macromonomero restante (% en peso) calculada a partir del análisis de GPC y la razón de composición (% en peso) de un copolímero de etileno/ α -olefina que no tiene cadenas laterales estimada aproximadamente a partir del porcentaje de un componente soluble en orto-diclorobenceno a 20°C o menos de la cantidad total (100% en peso).

<<Métodos para medir las propiedades físicas del polímero a base de propileno (α) y la composición de resina a base de propileno>>

A continuación, se proporcionará una descripción de los métodos para medir las propiedades físicas de los polímeros a base de propileno (α) y las composiciones de resina a base de propileno. Además, se midió la viscosidad intrínseca mediante el método anterior (8).

(11) Velocidad de flujo del fundido (MFR [g/10 min])

Se midió la velocidad de flujo del fundido bajo una carga de 2,16 kg según la norma ASTM D1238E. Se realizó la medición a 230°C.

(12) Cantidad de componente soluble en n-decano y cantidad de componente insoluble en n-decano a 23°C ([% en peso])

Se cargaron aproximadamente 3 g de un polímero a base de propileno (α), 500 ml de decano y una pequeña cantidad de un estabilizador de resistencia al calor soluble en decano en un recipiente de medición de vidrio y se calentaron hasta 150°C en 2 horas mientras se agitaban con un agitador en una atmósfera de nitrógeno para disolver el polímero a base de propileno (α). Se mantuvo la disolución resultante a 150°C durante 2 horas, y luego se

enfrió gradualmente hasta 23°C en 8 horas. Se filtró a presión reducida la disolución obtenida que contenía un precipitado de copolímero de bloque a base de propileno, a través de un filtro de vidrio de la norma 25G-4 fabricado por Iwata Glass Co., Ltd. Luego, se recogieron 100 ml del filtrado y se secaron a presión reducida para obtener una parte de un componente soluble en decano. Después de esta operación, se determinó una cantidad de componente soluble en decano (Dsol.) y una cantidad de componente insoluble en decano (Dinsol.) mediante las siguientes fórmulas. Además, se midió el polímero a base de propileno (α) hasta una unidad de 10^{-4} g, y su peso estaba representado por b (g) en las siguientes fórmulas. Adicionalmente, se midió el peso de una parte del componente soluble en decano hasta la unidad de 10^{-4} g, y su peso estaba representado por a (g) en las siguientes fórmulas.

10 Contenido de componente soluble en n-decano a 23°C (Dsol.) = $100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

Contenido de componente soluble en n-decano a 23°C (Dinsol.) = $100 - 100 \times (500 \times a) / (100 \times b)$

15 (13) Medida de la fracción de péntadas mmmm

Se calculó la fracción de péntadas mmmm [%] que es un índice de tacticidad de un polímero y representa la microtacticidad del polímero, a partir de una razón de intensidad de pico de espectros de ^{13}C -RMN atribuidos basándose en Macromolecules 8,687 (1975) en el polímero a base de propileno (α). Se midieron los espectros de ^{13}C -RMN mediante un aparato EX-400 fabricado por JOEL Ltd., usando TMS como referencia, a 130°C en un disolvente de o-diclorobenceno.

(14) Medición del contenido de esqueleto derivado de propileno y etileno

Para medir una concentración de esqueleto derivado de etileno en el Dsol., se disolvieron de 20 a 30 mg de una muestra en 0,6 ml de una disolución de 1,2,4-triclorobenceno/benceno pesado (razón en masa 2:1), y luego, se realizó un análisis de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN). El propileno y el etileno se cuantificaron mediante una distribución de cadena de díadas. En el caso de un copolímero de propileno-etileno, se obtuvieron cantidades del mismo mediante las siguientes fórmulas de cálculo usando $\text{PP} = \text{S}\alpha\alpha$, $\text{EP} = \text{S}\alpha\gamma + \text{S}\alpha\beta$, y $\text{EE} = 1/2(\text{S}\beta\delta + \text{S}\delta\delta) + 1/4\text{S}\gamma\delta$.

Propileno (% en moles) = $(\text{PP} + 1/2\text{EP}) \times 100 / [(\text{PP} + 1/2\text{EP}) + (1/2\text{EP} + \text{EE})]$

Etileno (% en moles) = $(1/2\text{EP} + \text{EE}) \times 100 / [(\text{PP} + 1/2\text{EP}) + (1/2\text{EP} + \text{EE})]$

(15) Medición del módulo de flexión

Se midió el módulo de flexión FM [MPa] en las siguientes condiciones según la norma JIS K7171.

<Condiciones de medición>

Probeta de ensayo: 10 mm (anchura) × 4 mm (grosor) × 80 mm (longitud)

Velocidad de curvado: 2 mm/min.

Amplitud de curvado: 64 mm

(16) Ensayo de impacto de Charpy

Se midió el valor de impacto de Charpy [kJ/m^2] en las siguientes condiciones según la norma JIS K7111.

<Condiciones de ensayo>

Temperatura: -30°C

Probeta de ensayo: 10 mm (anchura) × 80 mm (longitud) × 4 mm (grosor)

Entalladura: formada mediante mecanizado.

(17) Medición de dureza Rockwell

Se midió la dureza Rockwell (escala R) en las siguientes condiciones según la norma JIS K7202.

<Condiciones de medición>

Probeta de ensayo: 30 mm (anchura) × 30 mm (longitud) × 2 mm (grosor)

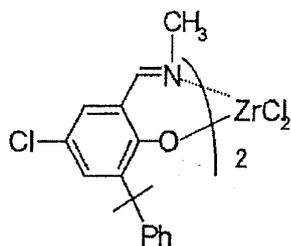
Se realizó la medición apilando dos probetas de ensayo juntas.

A continuación, se dará una descripción de ejemplos de producción de la resina a base de olefina (β). Además, para garantizar la obtención de una cantidad de muestra necesaria para la evaluación, hubo casos en que la producción se realizó varias veces.

[Ejemplo de producción 1] Producción de resina a base de olefina (β -1)

<Síntesis de macromonómero (P-1) (Procedimiento previo [a-1])>

Se sintetizó un compuesto (1) representado por la siguiente fórmula (1) usado como catalizador según el [Ejemplo de síntesis 3] del documento WO2006/057229, y se sintetizó un macromonómero (P-1) según el [Ejemplo 1] de la misma publicación. El producto obtenido tenía un Mw de 1550 en términos de polietileno y un Mw/Mn de 2,32, y un porcentaje de insaturación de un terminal medido mediante $^1\text{H-RMN}$ fue del 99,0% en moles.

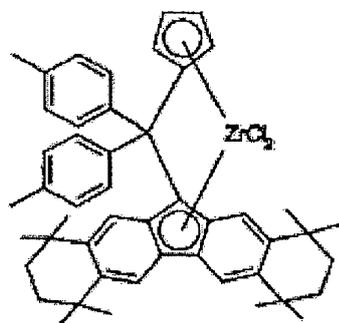


(1)

<Copolimerización de injerto (procedimiento posterior [b-1])>

Se sintetizó un compuesto (2) representado por la siguiente fórmula (2) usado como catalizador mediante un método conocido.

En un reactor de vidrio con sustitución completa de su atmósfera por nitrógeno con un volumen interno de 1 l, se colocaron 2,2 g del macromonómero (P-1) y 500 ml de xileno y se calentaron hasta 90°C para disolver el macromonómero. En la disolución, se suministraron de manera continua 120 litros/h de etileno y 31 litros/h de 1-buteno para saturar una fase líquida y una fase gaseosa. Posteriormente, mientras se suministraba de manera continua etileno y 1-buteno, se añadieron 1,5 ml (1,5 mmol) de una disolución en decano (1,0 mol/l) de triisobutilaluminio (también denominado $i\text{Bu}_3\text{Al}$), 1,5 ml (0,0030 mmol) de una disolución en tolueno (0,0020 mol/l) del compuesto (2), y luego, 1,9 ml (0,0076 mmol) de una disolución en tolueno (4,0 mmol/l) de tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio (también denominado $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), y se realizó la polimerización a 90°C durante 15 minutos a presión normal. Se detuvo la polimerización añadiendo una pequeña cantidad de isobutanol. Se añadió la disolución de reacción de polimerización obtenida a 1,5 litros de metanol que contenía una pequeña cantidad de ácido clorhídrico para precipitar un polímero. Se lavó el precipitado con metanol y luego se secó a presión reducida a 80°C durante 10 horas para obtener 24,4 g de una resina a base de olefina (β -1). La tabla 1 representa los resultados del análisis de la resina a base de olefina (β -1) obtenida.



(2)

[Ejemplo de producción 2] Producción de resina a base de olefina (β -2)

Se produjo una resina a base de olefina (β -2) de la misma manera que en el ejemplo de producción 1, excepto en que en las etapas del procedimiento posterior del ejemplo de producción 1, se cambió la cantidad del

macromonomero (P-1) que iba a cargarse a 5,0 g, se cambiaron las cantidades de los monómeros gaseosos que iban a suministrarse a 110 litros/hora de etileno y 44 litros/hora de 1-buteno, y se cambió el tiempo de polimerización a 18 minutos. La cantidad de resina a base de olefina obtenida (β -2) fue de 27,3 g. La tabla 1 representa los resultados del análisis de la resina a base de olefina (β -2) obtenida.

5

[Ejemplo de producción 3] Producción de resina a base de olefina (β '-1)

Se produjo una resina a base de olefina (β '-1) de la misma manera que el ejemplo de producción 1, excepto en que en el procedimiento posterior del ejemplo de producción 1, se cambió la cantidad de 1-buteno que iba a suministrarse a 32 litros/h, se cambió la temperatura de polimerización a 93°C, y se realizó la polimerización sin añadir el macromonomero (P-1). La cantidad de resina a base de olefina (β '-1) obtenida fue de 22,3 g. La tabla 1 representa los resultados del análisis de la resina a base de olefina (β '-1) obtenida.

10

[Ejemplo de producción 4] Producción de resina a base de olefina (β -3)

15

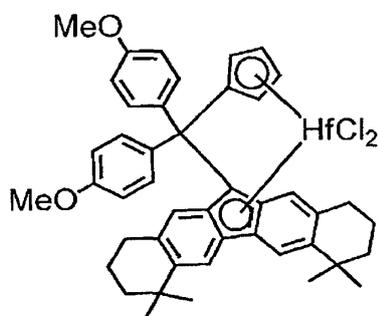
Se sintetizó un compuesto (4) representado por la siguiente fórmula (4) usado como catalizador mediante un método conocido.

En un autoclave de acero inoxidable con un volumen interno de 1 l equipado con una válvula de control de presión, se cargaron de manera continua 1079 ml/h de heptano, 181 ml/h de octeno, 28 ml/h de una disolución en tolueno (compuesto (4): 0,10 mmol/l, compuesto (1): 0,30 mmol/l y MMAO: 15,0 mmol/l (como concentración atómica de aluminio)) como una mezcla del compuesto (4), el compuesto (1) y un metilaluminoxano modificado (también denominado MMAO), 112 ml/h de una disolución en tolueno (0,4 mmol/l) de tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio (denominado también $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$), 300 g/l de etileno y 2,7 ml/h de hidrógeno, respectivamente (se cargaron de manera intermitente a intervalos de 92 segundos). Se ajustó la válvula de control de presión a 0,74 MPa, y se retiró de manera continua una disolución de reacción de polimerización de modo que la cantidad de disolución en el dispositivo de polimerización se mantuviese en 700 ml. Después de 2 horas desde el inicio de la carga de la totalidad del disolvente, los monómeros y el catalizador, se recogió la disolución de reacción de polimerización durante 30 minutos. Se añadió la disolución de reacción de polimerización obtenida a una disolución mixta de 1,5 litros de metanol (750 ml) que contenía una pequeña cantidad de ácido clorhídrico y acetona (750 ml) para precipitar un polímero. Se lavó el precipitado con metanol y luego se secó a presión reducida a 80°C durante 10 horas para obtener 92,3 g de una resina a base de olefina. La tabla 1 representa los resultados del análisis de la resina a base de olefina obtenida.

20

25

30



35

(4)

[Ejemplo de producción 5] Producción de resina a base de olefina (β '-2)

Se produjo una resina a base de olefina (β '-2) de la misma manera que en el ejemplo de producción 4, excepto en que en el ejemplo de producción 4, se usó una disolución en tolueno (compuesto (4): 0,10 mmol/l y MMAO: 15,0 mmol/l (como concentración atómica de aluminio)) como una mezcla del compuesto (4) y MMAO en lugar de la disolución en tolueno como la mezcla del compuesto (4), el compuesto (1) y MMAO. La resina a base de olefina (β '-2) se obtuvo en una cantidad de 93,4 g. La tabla 1 representa los resultados del análisis de la resina a base de olefina (β '-2) obtenida.

40

45

[Ejemplo de producción 6] Producción de resina a base de olefina (β -4)

Se sintetizó un compuesto (5) representado por la siguiente fórmula (5) usado como catalizador mediante un método conocido.

50

En un dispositivo de polimerización de acero inoxidable con un volumen interno de 100 l equipado con un impulsor (número de rotaciones de agitación = 250 rpm), se suministraron de manera continua 23 l/h de hexano deshidratado, 0,0095 mmol/h del compuesto (4), 0,0029 mmol/h del compuesto (5), 0,045 mmol/h de tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio y 5,0 mmol/h de triisobutilaluminio. Se suministraron de manera

5 continua propileno, etileno e hidrógeno de modo que una composición gaseosa en el dispositivo de polimerización en fase gaseosa se convirtió en 0,34 (razón molar) como buteno/etileno y 0,058 (razón molar) como hidrógeno/etileno. Se descargó de manera continua la disolución de polimerización producida a través de una salida de descarga proporcionada en una pared lateral del dispositivo de polimerización mientras se regulaba el grado de apertura de una válvula de control de superficie de disolución para que se mantuviese la cantidad de disolución en el dispositivo de polimerización en 28 l. Se introdujo la disolución de polimerización obtenida en un calentador y se calentó hasta 180°C. Luego, se añadió metanol, como desactivador del catalizador, a una velocidad de 80 ml por hora para detener la polimerización. Se transfirió de manera continua la disolución resultante a una etapa de desvolatilización a presión reducida y se secó para obtener una resina a base de olefina (β -4) a una velocidad de producción de 4,2 kg/h. La tabla 1 representa los resultados del análisis de la resina a base de olefina (β -4) obtenida.

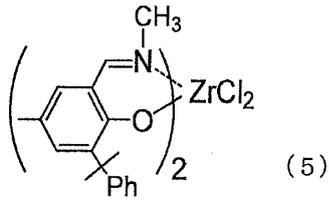


Tabla 1

15

		Ej. de producción 1	Ej. de producción 2	Ej. de producción 3	Ej. de producción 4	Ej. de producción 5	Ej. de producción 6
Símbolo de resina a base de olefina		β -1	β -2	β '-1	β -3	β '-2	β -4
Temperatura Tf de 60°C o mayor a la que aparece un pico de fusión (°C)		89,0	93,8	No observado	96,2	No observado	98,8
Cantidad de calor de fusión ΔH (J/g)		9,0	28,0	No observado	59,5	No observado	34,6
Porcentaje E del componente soluble en ortodichlorobenceno a 20°C o menor (% en peso)		25,0	13,7	93,0	10,1	95,0	18,2
Temperatura de transición vítrea Tg (°C)		-67,4	-70,3	-67,3	-68,2	-67	-70,6
Viscosidad intrínseca $[\eta]$ (g/dl)		2,05	1,69	n.d.	1,28	1,93	1,35
MFR (g/10 min)		0,25	0,18	n.d.		0,75	1,08
Valor A		226	49	n.d.	n.d.	n.d.	95
4° componente de RMN pulsada		220	243	n.d.	360	n.d.	n.d.
Razón de abundancia (%)		16,2	18,9	n.d.	42,0	n.d.	n.d.
Módulo de elasticidad (MPa)		n.d.	14,5	n.d.	53,46	2,25	20,5
Estructura del polímero a base de olefina [R1]	Cadena principal: unidad de copolímero de etileno/ α -olefina	1-buteno	1-buteno	1-buteno	1-octeno	1-octeno	1-buteno
	Composición de α -olefina (% en moles)	19	24	19	21	21	24
	Peso molecular promedio en peso	113000	99000	91000	167000	167000	75000
	Peso molecular promedio en peso	1600	1600	Sin cadenas laterales	1600	Sin cadenas laterales	2800
	Cadena lateral: unidad de polímero de etileno	1,5	3,2	Sin cadenas laterales	3,2	Sin cadenas laterales	1,6
Razón de composición del macromonomero restante (% en peso)		< 0,05	< 0,05	Sin cadenas laterales	< 0,05	Sin cadenas laterales	< 0,05
Razón de composición del polímero a base de olefina [R1] (% en peso)		2,2	5,5	0	22	0	12
Razón de composición del polímero a base de olefina [R1] (% en peso)		> 65,0	> 79,5	0	> 70	0	> 66

[Ejemplo de producción 7]

(1) Preparación del componente de catalizador de titanio sólido

Después de obtener una disolución uniforme calentando y haciendo reaccionar 95,2 g de cloruro de magnesio anhidro, 442 ml de decano y 390,6 g de alcohol 2-etilhexílico a 130°C durante 2 horas, se añadieron 21,3 g de anhídrido ftálico a la disolución. Luego, se agitó y mezcló a 130°C durante 1 hora para disolver el anhídrido ftálico.

Se enfrió hasta temperatura ambiente la disolución uniforme así obtenida. Después de eso, se cargaron gota a gota 75 ml de la disolución uniforme a lo largo de 1 hora en 200 ml de tetracloruro de titanio mantenido a -20°C. Después de finalizarse la carga, se elevó hasta 110°C la temperatura de la disolución mixta en 4 horas, y cuando la temperatura alcanzó los 110°C, se añadieron 5,22 g de ftalato de diisobutilo (DIBP), y se mantuvo la disolución mixta a la misma temperatura mientras se agita durante 2 horas desde el punto en el tiempo.

Después de finalizar la reacción de 2 horas, se recogió una fracción sólida mediante filtración en caliente. Se suspendió de nuevo la fracción sólida en 275 ml de tetracloruro de titanio, y luego se calentó la suspensión de nuevo a 110°C durante 2 horas. Después de finalizar la reacción, se recogió una fracción sólida de nuevo mediante filtración en caliente y se lavó meticulosamente con decano y hexano a 110°C hasta que no se detectó ninguna cantidad de compuesto de titanio libre en la disolución.

En el presente documento, se confirmó la detección del compuesto de titanio libre mediante el siguiente método. Se recogieron diez ml de una disolución sobrenadante del componente de catalizador sólido con una jeringa y se cargaron en un matraz Schlenk de 100 ml con sustitución previa de su atmósfera por nitrógeno con un tubo lateral. A continuación, se secó el disolvente de hexano mediante un flujo de gas de nitrógeno y, además, se secó el sobrenadante a vacío durante 30 minutos. En el residuo se cargaron 40 ml de agua sometida a intercambio iónico y 10 ml de ácido sulfúrico (1:1), seguido de agitación durante 30 minutos. Se transfirió la disolución obtenida a un matraz de medición de 100 ml a través de un papel de filtro. Posteriormente, se añadieron 1 ml de una disolución acuosa concentrada de ácido fosfórico como agente de enmascaramiento para iones de hierro (II) y 5 ml de una disolución de peróxido de hidrógeno al 3% como reactivo de color para titanio. Además, se diluyó hasta 100 ml la disolución en el matraz de medición con agua sometida a intercambio iónico y se mezcló agitando el matraz. Veinte minutos después, se observó una absorbancia de luz a 420 nm a través de UV, y se realizó la retirada por lavado del titanio libre hasta que no se observó la absorción.

Se almacenó un componente de catalizador de titanio sólido (A) así preparado como suspensión en decano. Se secó una parte de la suspensión para investigar una composición de catalizador. La composición del componente de catalizador de titanio sólido (A) así obtenido incluía el 2,3% en peso de titanio, el 61% en peso de cloro, el 19% en peso de magnesio y el 12,5% en peso de DIBP.

(2) Producción de catalizador de polimerización previa

Se colocaron cien g del componente de catalizador sólido, 39,3 ml de trietilaluminio y 100 l de heptano en un autoclave con un volumen interno de 200 l equipado con un agitador. Se mantuvo la temperatura interna del autoclave a entre 15 y 20°C. Luego, se colocaron 600 g de propileno en el mismo, y se permitió que reaccionase la mezcla mientras se agitaba durante 60 minutos, mediante lo cual se obtuvo una suspensión de catalizador.

(3) Polimerización principal

En un dispositivo de polimerización tubular de circulación con camisa con un volumen interno de 58 l, se suministraron de manera continua 43 kg/h de propileno, 177 NI/h de hidrógeno, 0,58 g/h de la suspensión de catalizador producida en (2) como componente de catalizador sólido, 3,1 ml/h de trietilaluminio y 3,3 ml/h de dicitlopentildimetoxisilano y se polimerizaron en un estado completamente líquido sin ninguna cantidad de fase gaseosa. La temperatura y la presión del dispositivo de polimerización tubular fueron de 70°C y 3,53 MPa/G.

Se transfirió la suspensión obtenida a un dispositivo de polimerización en recipiente con un volumen interno de 100 l equipado con un agitador para realizar adicionalmente la polimerización. En el dispositivo de polimerización, se suministró propileno a 45 kg/h, y se suministró hidrógeno de modo que la fracción de fase gaseosa tuviera una concentración de hidrógeno del 3,2% en moles. Se realizó la polimerización a una temperatura de polimerización de 70°C y una presión de 3,28 MPa/G.

Se secó a vacío un homopolímero a base de propileno (α -h-1) obtenido a 80°C. La tabla 2 representa las propiedades físicas del homopolímero a base de propileno (α -h-1).

Tabla 2

	Ej. de producción 7
Polímero	α -h-1
MFR (g/10 min)	30
mmmm (%)	97,8

[Ejemplo de producción 8]

(1) Preparación del compuesto de magnesio

Se substituyó por completo por gas de nitrógeno la atmósfera de una cámara de reacción con un agitador (volumen interno: 500 litros), y se cargaron 97,2 kg de etanol, 640 g de yodo y 6,4 kg de magnesio metálico y se permitió que reaccionasen mientras se agitaba en condiciones de reflujo hasta que no se produjo gas de hidrógeno en el sistema, mediante lo cual se obtuvo un producto de reacción sólido. Se secó la disolución de reacción que contenía el producto de reacción sólido a presión reducida para obtener un compuesto de magnesio pretendido (un soporte de catalizador sólido).

(2) Preparación del componente de catalizador sólido

En la cámara de reacción con su atmósfera substituida por completo por gas de nitrógeno con un agitador (volumen interno: 500 litros), se añadieron 30 kg del compuesto de magnesio (sin pulverizar), 150 litros de heptano purificado (n-heptano), 4,5 litros de tetracloruro de silicio y 5,4 litros de ftalato de di-n-butilo. Se mantuvo el interior del sistema a 90°C, y se cargaron 144 litros de tetracloruro de titanio mientras se agitaba, seguido por permitir que reaccionasen a 110°C durante 2 horas. Luego, se aisló un componente sólido y se lavó con heptano purificado a 80°C. Además, se añadieron 228 litros de tetracloruro de titanio, y se permitió que reaccionase la mezcla a 110°C durante 2 horas. Después de eso, se lavó meticulosamente el producto resultante con heptano purificado para obtener un componente de catalizador sólido.

(3) Procesamiento previo

En una cámara de reacción con un volumen interno de 500 litros equipado con un agitador, se cargaron 230 litros de heptano purificado, y luego se suministraron 25 kg del componente de catalizador sólido, 1,0 mol/mol de trietilaluminio con respecto a los átomos de titanio en el componente de catalizador sólido y 1,8 mol/mol de dicitlopentildimetoxisilano con respecto al mismo. Después de eso, se introdujo propileno hasta que se alcanzó una presión parcial de propileno de 0,03 MPa-G, y se permitió que la mezcla reaccionase a 25°C durante 4 horas. Después de finalizar la reacción, se lavó el componente de catalizador sólido resultante con heptano purificado un par de veces, y, además, se suministró dióxido de carbono, seguido de agitación durante 24 horas.

(4) Polimerización

En un dispositivo de polimerización con un volumen interno de 200 l equipado con un agitador, 3 mmol/h del componente de catalizador sólido procesado en términos de átomos de titanio en el componente, se suministraron 2,5 mmol/kg-PP de trietilaluminio y 0,25 mmol/kg-PP de dicitlopentildimetoxisilano, respectivamente. Luego, se suministraron de manera continua propileno, etileno y 1-buteno, respectivamente, a 46,0 kg/h, 2,0 kg/h y 2,4 kg/h, respectivamente, a una temperatura de polimerización de 82°C y una presión de polimerización de 2,8 MPa-G para permitir que reaccionasen. En este momento, en el dispositivo de polimerización, la concentración de etileno era del 2,4% en moles, la concentración de 1-buteno era del 1,8% en moles y la concentración de hidrógeno era del 8,2% en moles.

Como resultado de eso, se obtuvo un copolímero al azar a base de propileno (α -r-1) que tenía un contenido de etileno del 3,6% en peso, un contenido de 1-buteno del 2,4% en peso y una MFR de 7,0 g/10 minutos. La tabla 3 representa las propiedades físicas del copolímero al azar a base de propileno (α -r-1).

Tabla 3

	Ej. de producción 8
Polímero	α -r-1
MFR (g/10 min)	7
Contenido de etileno (% en peso)	3,6
Contenido de buteno (% en peso)	2,4
Tf (°C)	138

[Ejemplo de producción 9]

(1) Preparación del componente de catalizador de titanio sólido

5 Se obtuvo un componente de catalizador de titanio sólido en el mismo método que el método descrito en el ejemplo de producción 7.

(2) Producción de catalizador de polimerización previa

10 Se obtuvo una suspensión de catalizador que incluía el componente de catalizador de polimerización previa en el mismo método que el método descrito en el ejemplo de producción 7.

(3) Polimerización principal

15 En un dispositivo de polimerización tubular de circulación con camisa con un volumen interno de 58 l, se suministraron de manera continua 43 kg/h de propileno, 300 NI/h de hidrógeno, 0,55 g/h de la suspensión de catalizador producida en (2) como componente de catalizador sólido, 2,9 ml/h de trietilaluminio y 3,1 ml/h de dicitlopentildimetoxisilano y se polimerizaron en un estado completamente líquido sin ninguna cantidad de fase gaseosa. La temperatura y la presión del dispositivo de polimerización tubular fueron de 70°C y 3,74 MPa/G.

20 Se transfirió la suspensión obtenida a un dispositivo de polimerización de recipiente con un volumen interno de 100 l equipado con un agitador para realizar adicionalmente la polimerización. En el dispositivo de polimerización, se suministró propileno a 45 kg/h, y se suministró hidrógeno de modo que la fracción de fase gaseosa tuviera una concentración de hidrógeno del 8,7% en moles. Se realizó la polimerización a una temperatura de polimerización de 70°C y una presión de 3,49 MPa/G.

30 Se transfirió la suspensión obtenida a una pipeta con un volumen interno de 2,4 l, en la que se gasificó la suspensión para realizar una separación sólido-gas, seguido del suministro de un polvo de homopolímero de polipropileno a un dispositivo de polimerización en fase gaseosa con un volumen interno de 480 l para realizar copolimerización de bloque de etileno/propileno. Además, se tomaron muestras de una parte del polvo antes de la copolimerización para medir MFR y mmmm. Se suministraron de manera continua propileno, etileno e hidrógeno de modo que la composición gaseosa en el dispositivo de polimerización en fase gaseosa se convirtió en 0,23 (razón molar) como etileno/(etileno + propileno) y se convirtió en 0,031 (razón molar) como hidrógeno/etileno. Se realizó la polimerización a una temperatura de polimerización de 70°C y una presión de 1,0 MPa/G.

35 Se secó a vacío un copolímero de bloque a base de propileno (α -b-1) obtenido a 80°C. La tabla 4 representa las propiedades físicas del copolímero de bloque a base de propileno (α -b-1) obtenido.

[Ejemplo de producción 10]

40 (1) Preparación del componente de catalizador de titanio sólido

45 Se obtuvo un componente de catalizador de titanio sólido en el mismo método que el método descrito en el ejemplo de producción 7.

(2) Producción del catalizador de polimerización previa

50 Se colocaron cien g del componente de catalizador sólido, 131 ml de trietilaluminio, 37,3 ml de dietilaminotrietoxisilano y 14,3 l de heptano en un autoclave con un volumen interno de 20 l equipado con un agitador. Se mantuvo la temperatura interna del autoclave a entre 15 y 20°C, y se colocaron 1000 g de propileno. Se permitió que reaccionase la mezcla mientras se agitaba durante 120 minutos. Después de finalizar la polimerización, se sedimentó un componente sólido, se retiró una disolución sobrenadante y se lavó dos veces con heptano. Se suspendió de nuevo el catalizador de polimerización previa obtenido en heptano purificado, y se realizó un ajuste con heptano de modo que el componente de catalizador sólido tuviera una concentración de 1,0 g/l, mediante lo cual se obtuvo una suspensión de catalizador.

(3) Polimerización principal

60 En un dispositivo de polimerización tubular de circulación con camisa con un volumen interno de 58 l, se suministraron de manera continua 43 kg/h de propileno, 256 NI/h de hidrógeno, 0,49 g/h de la suspensión de catalizador producida en (2) como componente de catalizador sólido, 4,5 ml/h de trietilaluminio y 1,8 ml/h de dietilaminotrietoxisilano y se polimerizaron en un estado completamente líquido sin ninguna cantidad de fase gaseosa. La temperatura y la presión del dispositivo de polimerización tubular fueron de 70°C y 3,57 MPa/G.

65 Se transfirió la suspensión obtenida a un dispositivo de polimerización en recipiente de un volumen interno de 100 l equipado con un agitador para realizar adicionalmente la polimerización. En el dispositivo de polimerización, se

suministró propileno a 45 kg/h, y se suministró hidrógeno de modo que la fracción de fase gaseosa tuviera una concentración de hidrógeno del 8,8% en moles. Se realizó la polimerización a una temperatura de polimerización de 68°C y una presión de 3,36 MPa/G.

5 Se transfirió la suspensión obtenida a una pipeta con un volumen interno de 2,4 l, en la que se gasificó la suspensión para realizar una separación sólido-gas, seguido del suministro de un polvo de homopolímero de polipropileno a un dispositivo de polimerización en fase gaseosa con un volumen interno de 480 l realizar copolimerización de bloque de etileno/propileno. Además, se tomaron muestra de una parte del polvo antes de la copolimerización para medir MFR y mmmm. Se suministraron de manera continua propileno, etileno e hidrógeno de modo que la composición gaseosa en el dispositivo de polimerización en fase gaseosa se convirtió en 0,20 (razón molar) como etileno/(etileno + propileno) y se convirtió en 0,0063 (razón molar) como hidrógeno/etileno. Se realizó la polimerización a una temperatura de polimerización de 70°C y una presión de 1,40 MPa/G.

15 Se secó a vacío un copolímero de bloque a base de propileno obtenido a 80°C. La tabla 4 representa las propiedades físicas del copolímero de bloque a base de propileno (α -b-2) obtenido.

Tabla 4

		Ej. de producción 9	Ej. de producción 10
Polímero		α -b-1	α -b-2
Resto de homo-PP	MFR (g/10 min)	70	270
	mmmm (%)	97,7	97,8
Dsol.	Contenido (% en peso)	12,0	9,0
	Contenido de etileno (% en moles)	42	40
	$[\eta]$	3,4	7,5
MFR (g/10min)		30	85

20 [Ejemplo 1]

Después de mezclar 25 partes en peso de la resina a base de olefina (β -1) producida en el ejemplo de producción 1, 75 partes en peso del homopolímero a base de propileno (α -h-1) producido en el ejemplo de producción 7, 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGANOX 1010 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation), 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGAFOS 168 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation) y 0,1 partes en peso de estearato de calcio mediante un tambor, se fundió la mezcla y se amasó mediante una extrusora de doble husillo en las siguientes condiciones para preparar una composición de resina a base de propileno en forma de gránulos y formar una probeta de ensayo mediante una máquina de moldeo por inyección en las siguientes condiciones. La tabla 5 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

<Condiciones para la fusión y el amasado>

Extrusora de doble husillo en la misma dirección: n.º de producto KZW-15, fabricado por Technovel Corporation

Temperatura de amasado: 190°C

Número de rotaciones de husillo: 500 rpm

Número de rotaciones de alimentador: 40 rpm

<Condiciones de moldeo por inyección/probeta de ensayo compacta según normas JIS>

Máquina de moldeo por inyección: n.º de producto EC40 fabricado por Toshiba Machine Co., Ltd.

Temperatura de cilindro: 190°C

Temperatura de molde: 40°C

Tiempo de inyección - tiempo de permanencia: 13 segundos (tiempo de llenado primario: 1 segundo)

Tiempo de enfriamiento: 15 segundos

[Ejemplo 2]

Después de mezclar 25 partes en peso de la resina a base de olefina (β -1) producida en el ejemplo de producción 1, 75 partes en peso del copolímero al azar a base de propileno (α -r-1) producido en el ejemplo de producción 8, 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGANOX 1010 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation), 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGAFOS 168 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation) y 0,1 partes en peso de estearato de calcio mediante un tambor, se fundió la mezcla y se amasó mediante una extrusora de doble husillo para preparar una composición de resina a base de propileno en forma de gránulos y formar una probeta de ensayo mediante una máquina de moldeo por inyección, como en el ejemplo 1. La tabla 5 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

[Ejemplo 3]

Después de mezclar 25 partes en peso de la resina a base de olefina (β -1) producida en el ejemplo de producción 1, 75 partes en peso del copolímero de bloque a base de propileno (α -b-1) producido en el ejemplo de producción 9, 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGANOX 1010 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation), 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGAFOS 168 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation) y 0,1 partes en peso de estearato de calcio mediante un tambor, se fundió la mezcla y se amasó mediante una extrusora de doble husillo para preparar una composición de resina a base de propileno en forma de gránulos y formar una probeta de ensayo mediante una máquina de moldeo por inyección, como en el ejemplo 1. La tabla 5 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

[Ejemplo comparativo 1]

Se realizó el ejemplo comparativo 1 de la misma manera que el ejemplo 1, excepto en que en el ejemplo 1, se usaron 25 partes en peso de la resina a base de olefina (β' -1) producida en el ejemplo de producción 3 en lugar de 25 partes en peso de la resina a base de olefina (β -1) producida en el ejemplo de producción 1. La tabla 5 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

[Ejemplo comparativo 2]

Se realizó el ejemplo comparativo 2 de la misma manera que el ejemplo 2, excepto en que en el ejemplo 2, se usaron 25 partes en peso de la resina a base de olefina (β' -1) producida en el ejemplo de producción 3 en lugar de 25 partes en peso de la resina a base de olefina (β -1) producida en el ejemplo de producción 1. La tabla 5 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

[Ejemplo comparativo 3]

Se realizó el ejemplo comparativo 3 de la misma manera que el ejemplo 3, excepto en que en el ejemplo 3, se usaron 25 partes en peso de la resina a base de olefina (β' -1) producida en el ejemplo de producción 3 en lugar de 25 partes en peso de la resina a base de olefina (β -1) producida en el ejemplo de producción 1. La tabla 5 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

[Ejemplo comparativo 4]

Después de mezclar 15 partes en peso de la resina a base de olefina (β' -1) producida en el ejemplo de producción 3, 10 partes en peso del macromonomero (P-1) sintetizado en el procedimiento previo [a-1] del ejemplo de producción 1, 75 partes en peso del homopolímero a base de propileno (α -h-1) producido en el ejemplo de producción 7, 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGANOX 1010 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation), 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGAFOS 168 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation), y 0,1 partes en peso de estearato de calcio mediante un tambor, se fundió la mezcla y se amasó con una extrusora de doble husillo para preparar una composición de resina a base de propileno en forma de gránulos y formar una probeta de ensayo mediante una máquina de moldeo por inyección, como en el ejemplo 1. La tabla 5 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

Tabla 5

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
Resina a base de olefina (β -1)	25	25	25				
Resina a base de olefina (β' -1)				25	25	25	15
Macromonomero (P-1)							10
Homopolimero a base de propileno (α -h-1)	75			75			75
Polimero al azar a base de propileno (α -r-1)		75			75		
Copolimero de bloque a base de propileno (α -b-1)			75			75	
MFR (g/10 min)	14	5	12	19	6	17	36
FM (MPa)	1080	650	740	1110	620	780	1190
Valor de impacto Charpy (-30°C)(kJ/m ²)	3,2	6,0	10,0	2,6	2,4	8,5	1,3
Dureza Rockwell (escala R)	70	40	34	54	14	11	59

[Ejemplo 4]

Después de mezclar 20 partes en peso de la resina a base de olefina (β -2) producida en el ejemplo de producción 2, 60 partes en peso del homopolímero a base de propileno (α -b-2) producido en el ejemplo de producción 10, 20 partes en peso de talco (JM-209 (marca comercial), fabricado por Asada Milling Co., Ltd.), 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGANOX 1010 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation), 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGAFOS 168 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation) y 0,1 partes en peso de estearato de calcio mediante un tambor, se fundió la mezcla y se amasó mediante una extrusora de doble husillo en las siguientes condiciones para preparar una composición de resina a base de propileno en forma de gránulos y formar una probeta de ensayo mediante una máquina de moldeo por inyección en las siguientes condiciones. La tabla 6 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

<Condiciones para la fusión y el amasado>

Extrusora de doble husillo en la misma dirección: n.º de producto KZW-15, fabricado por Technovel Corporation

Temperatura de amasado: 190°C

Número de rotaciones de husillo: 500 rpm

Número de rotaciones de alimentador: 40 rpm

<Condiciones de moldeo por inyección/probeta de ensayo compacta según normas JIS>

Máquina de moldeo por inyección: n.º de producto EC40 fabricado por Toshiba Machine Co., Ltd.

Temperatura de cilindro: 190°C

Temperatura de molde: 40°C

Tiempo de inyección - tiempo de permanencia: 13 segundos (tiempo de llenado primario: 1 segundo)

Tiempo de enfriamiento: 15 segundos

[Ejemplo 5]

Después de mezclar 23 partes en peso de la resina a base de olefina (β -2) producida en el ejemplo de producción 2, 57 partes en peso del homopolímero a base de propileno (α -b-2) producido en el ejemplo de producción 10, 20 partes en peso de talco (JM-209 (marca comercial), fabricado por Asada Milling Co., Ltd.), 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGANOX 1010 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation), 0,1 partes en peso de un estabilizador resistente al calor IRGAFOS 168 (marca comercial, Ciba-Geigy Corporation) y 0,1 partes en peso de estearato de calcio mediante un tambor, se fundió la mezcla y se amasó mediante una extrusora de doble husillo para preparar una composición de resina a base de propileno en forma de gránulos y formar una probeta de ensayo mediante una máquina de moldeo por inyección, como en el ejemplo 4. La tabla 6 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

[Ejemplo 6]

Se realizó el ejemplo 6 de la misma manera que el ejemplo 4, excepto en que en el ejemplo 4, se usaron 20 partes en peso de la resina a base de olefina (β -4) producida en el ejemplo de producción 6 en lugar de 20 partes en peso de la olefina a base de resina (β -2) producida en el ejemplo de producción 2. La tabla 6 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno obtenida.

[Ejemplo comparativo 5]

Se realizó el ejemplo comparativo 5 de la misma manera que el ejemplo 4, excepto en que en el ejemplo 4, se usaron 20 partes en peso de la resina a base de olefina (β '-1) producida en el ejemplo de producción 3 en lugar de 20 partes en peso de la resina a base de olefina (β -2) producida en el ejemplo de producción 2. La tabla 6 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno.

[Ejemplo comparativo 6]

Se realizó el ejemplo comparativo 6 de la misma manera que el ejemplo 5, excepto en que en el ejemplo 5, se usaron 23 partes en peso de la resina a base de olefina (β '-1) producida en el ejemplo de producción 3 en lugar de

23 partes en peso de la resina a base de olefina (β -2) producida en el ejemplo de producción 2. La tabla 6 representa las propiedades físicas de la composición de resina a base de propileno.

[Ejemplo comparativo 7]

5 Se realizó el ejemplo comparativo 7 de la misma manera que el ejemplo 4, excepto en que en el ejemplo 4, se usaron 20 partes en peso de una resina a base de olefina (un polímero de bloque a base de olefina lineal, XLT 8677 (marca comercial) fabricado por Dow Chemical Company)(β '-3) en lugar de 20 partes en peso de la resina a base de olefina (β -2) producida en el ejemplo de producción 2. La tabla 6 representa las propiedades físicas de la
10 composición de resina a base de propileno.

[Ejemplo comparativo 8]

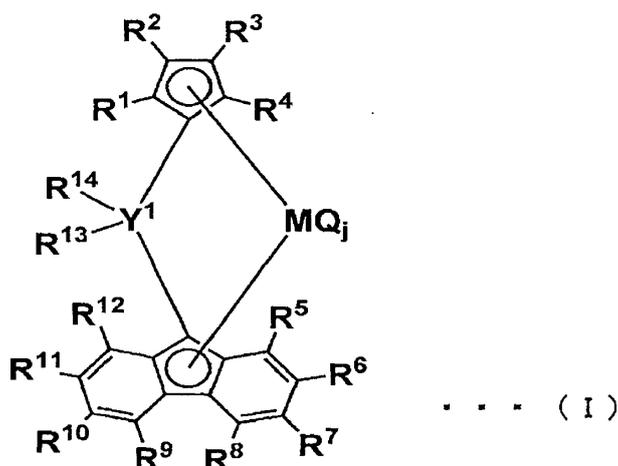
15 Se realizó el ejemplo comparativo 8 de la misma manera que el ejemplo 5, excepto en que en el ejemplo 5, se usaron 23 partes en peso de la resina a base de olefina (el polímero de bloque a base de olefina lineal, XLT 8677 (marca comercial) fabricado por Dow Chemical Company) (β '-3) en lugar de 23 partes en peso de la resina a base de olefina (β -2) producida en el ejemplo de producción 2. La tabla 6 representa las propiedades físicas de la
composición de resina a base de propileno.

20 Tabla 6

	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8
Composición (partes en peso)	Resina a base de olefina (β -2)	23					
	Resina a base de olefina (β -4)		20				
	Resina a base de olefina (β '-1)			20	23		
	Resina a base de olefina (β '-3)					20	23
Propiedades mecánico-físicas	Copolímero de bloque a base de propileno (α -b-2)	60	57	60	57	60	57
	Talco	20	20	20	20	20	20
	MFR (g/10min)	31	29	32	38	34	33
	FM (Mpa)	2130	1960	2090	2040	1940	2010
	Valor de impacto Charpy (-30°C)(kJ/m ²)	5,2	6,5	4,9	4,3	5,0	5,8
	Dureza Rockwell (escala R)	66	59	65	58	51	48

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina a base de propileno caracterizada porque comprende desde 1 hasta 99 partes en peso de un polímero a base de propileno (α) cuya velocidad de flujo del fundido (MFR) a 230°C bajo una carga de 2,16 kg obtenida según la norma ASTM D1238E es de desde 0,1 hasta 500 g/10 min y desde 1 hasta 99 partes en peso de una resina a base de olefina (β) que satisface los siguientes requisitos (I) a (V) (en la que la suma de (α) y (β) es de 100 partes en peso):
- (I) la resina a base de olefina (β) incluye un polímero injertado a base de olefina [R1] que tiene una cadena principal que comprende un copolímero de etileno/ α -olefina y al menos una cadena lateral que comprende un polímero de etileno;
- (II) la resina a base de olefina (β) tiene un pico de fusión en un intervalo de desde 60 hasta 130°C en una medición de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y una cantidad de calor de fusión ΔH en el pico de fusión está en un intervalo de desde 5 hasta 100 J/g;
- (III) un porcentaje E de un componente soluble en orto-diclorobenceno a 20°C o menor medido mediante cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC) es del 45% en peso o menos;
- (IV) una temperatura de transición vítrea T_g medida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) está en un intervalo de desde -80 hasta -30°C; y
- (V) una viscosidad intrínseca $[\eta]$ medida en decalina a 135°C está en un intervalo de desde 0,1 hasta 12 dl/g.
2. Composición de resina a base de propileno según la reivindicación 1, en la que la cadena lateral del polímero injertado a base de olefina [R1] tiene un peso molecular promedio en peso en un intervalo de desde 500 hasta 10000.
3. Composición de resina a base de propileno según la reivindicación 1 ó 2, en la que la cadena lateral está presente con una frecuencia promedio de desde 0,3 hasta 20 por 1000 átomos de carbono incluidos en la cadena principal del polímero injertado a base de olefina [R1].
4. Composición de resina a base de propileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la resina a base de olefina (β) satisface además el siguiente requisito (VI):
- (VI) cuando la MFR de la resina a base de olefina (β) a 190°C bajo la carga de 2,16 kg obtenida según la norma ASTM D1238E es M g/10 min y la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de la resina a base de olefina (β) medida en decalina a 135°C es H g/dl, un valor A representado por la siguiente ecuación relacional (Ec.-1) está en un intervalo de desde 30 hasta 280:
- $$A = M/\exp(-3,3H) \dots \text{(Ec.-1)}$$
5. Composición de resina a base de propileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la resina a base de olefina (β) satisface además el siguiente requisito (VII):
- (VII) en una aproximación de cuatro componentes mediante una función de Lorentz realizada para una curva de decaimiento de inducción libre obtenida mediante un método de Carr-Purcell-Meiboom-Gill en una medición de resonancia magnética nuclear pulsada (RMN pulsada) a 200°C, un tiempo de relajación de espín-espín (T_2) de un componente que tiene la mayor movilidad está en un intervalo de desde 150 hasta 500 ms y una razón de abundancia del componente está en un intervalo de desde el 15 hasta el 50%.
6. Método para producir la resina a base de olefina (β) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende una etapa de copolimerización de etileno con al menos una α -olefina seleccionada de α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que incluye los siguientes componentes (A) a (C):
- (A) un compuesto de metalloceno de reticulación representado por la siguiente fórmula general (I);
- (B) un compuesto de metal de transición representado por la siguiente fórmula general [B]; y
- (C) al menos un compuesto seleccionado de un compuesto organometálico (C-1), un oxicompuerto de organoaluminio (C-2) y un compuesto (C-3) que reacciona con el compuesto de metalloceno de reticulación (A) o el compuesto de metal de transición (B) para formar un par de iones,



(en la fórmula (I), R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁸, R⁹ y R¹² representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo que contiene silicio o un grupo que contiene heteroátomo distinto de grupos que contienen silicio, en la que dos grupos adyacentes de R¹ a R⁴ pueden unirse entre sí para formar un anillo;

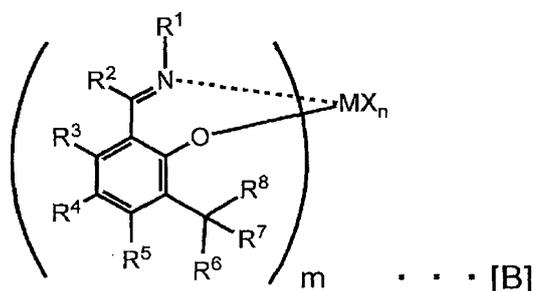
R⁶ y R¹¹ son el mismo átomo o el mismo grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados, grupos que contienen silicio y grupos que contienen heteroátomo distintos de los grupos que contienen silicio, R⁷ y R¹⁰ son el mismo átomo o el mismo grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados, grupos que contienen silicio y grupos que contienen heteroátomo distintos de los grupos que contienen silicio, en la que R⁶ y R⁷ pueden unirse entre sí para formar un anillo, y R¹⁰ y R¹¹ pueden unirse entre sí para formar un anillo, siempre que no todos de R⁶, R⁷, R¹⁰ y R¹¹ sean átomos de hidrógeno;

R¹³ y R¹⁴ representan cada uno independientemente un grupo arilo;

M representa un átomo de titanio, un átomo de zirconio o un átomo de hafnio;

Y¹ representa un átomo de carbono o un átomo de silicio;

Q representa un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado halogenado, un dieno conjugado o no conjugado neutro que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, un ligando aniónico o un ligando neutro capaz de coordinarse con un par solitario de electrones, y j representa un número entero de 1 a 4, en el que cuando j es un número entero de 2 o mayor, una pluralidad de Q pueden ser iguales o diferentes entre sí),



(en la fórmula general [B], M representa un átomo de metal de transición del grupo IV o V en la tabla periódica;

m representa un número entero de 1 a 4;

R¹ representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono representado por la fórmula general C_nH_{2n+1} (n' es un número entero de 1 a 8);

R² a R⁵ pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un residuo de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene azufre, un

grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, en los que dos o más de los mismos pueden unirse entre sí para formar un anillo;

5 R^6 a R^8 son grupos hidrocarbonados, al menos uno de los cuales es un grupo hidrocarbonado aromático, y cuando m es un número entero de 2 o mayor, dos de los grupos representados por R^2 a R^8 entre unidades estructurales de fórmula [B] pueden unirse entre sí;

10 n es un valor que satisface una valencia de M, y X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno, un grupo que contiene boro, un grupo que contiene aluminio, un grupo que contiene fósforo, un grupo que contiene halógeno, un residuo de compuesto heterocíclico, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene germanio o un grupo que contiene estaño, en la que cuando n es un número entero de 2 o mayor, una pluralidad de X pueden ser iguales o diferentes entre sí, y la pluralidad de grupos representados por X pueden unirse entre sí para formar un anillo).

15 7. Método para producir la resina a base de olefina (β) según la reivindicación 6, en el que la etapa de copolimerización es una etapa de copolimerización mediante un método de polimerización en disolución en un intervalo de temperatura de desde 80 hasta 300°C.

20 8. Artículo moldeado que puede obtenerse a partir de la composición de resina a base de propileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.