

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 885**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 4/6592 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2019** **PCT/KR2019/003896**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2019** **WO19194547**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2019** **E 19781049 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024** **EP 3778668**

54 Título: **Composición de resina de poliolefina y método de producción de la misma**

30 Prioridad:

05.04.2018 KR 20180039862

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
25.10.2024

73 Titular/es:

DL CHEMICAL CO., LTD (100.0%)
134 Tongil-ro, Jongno-gu, Seoul
03181, KR

72 Inventor/es:

LEE, JANG WOO;
SOHN, BYUNG KEEL;
HONG, SAH MUN;
KIM, DA JUNG;
LEE, HEE JUN;
CHOI, SUNG HO y
PARK, SU HYUN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 983 885 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 de poliolefina y método de producción de la misma

Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere a una composición de resina de poliolefina y a un método para preparar la misma, y más particularmente, a una composición de resina de poliolefina que tiene una resistencia al impacto por caída de dardo mejorada que es útil en campos de películas estirables, películas superpuestas, películas de alta resistencia, etc., que requieren alta resistencia al impacto, y a un método para preparar la misma.

Técnica anterior

- 10 El LLDPE (polietileno lineal de baja densidad) se produce copolimerizando etileno y alfa-olefina (comercialmente, se usan comúnmente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno) usando un catalizador de polimerización a baja presión, y tiene una distribución de bajo peso molecular y poca LCB (ramificación de cadena larga). Además, tiene buenas propiedades físicas de resistencia a la rotura, % de deformación, resistencia al desgarro, resistencia al impacto por caída de dardo (resistencia al impacto por caída de dardo) y así sucesivamente a un nivel de densidad similar al LDPE (polietileno de baja densidad) producido mediante un método de alta presión convencional.

- 15 Debido a tales propiedades del LLDPE, el LLDPE se está usando ampliamente en los campos de aplicación de películas estirables, películas superpuestas, etc., en los que el LDPE o HDPE (polietileno de alta densidad) convencionales son difíciles de usar. En tales aplicaciones, las películas deben tener procesabilidad (trabajabilidad) y resistencia a la rotura, resistencia al desgarro, resistencia al impacto por caída de dardo y turbidez excelentes. Entre ellos, la resistencia al impacto por caída de dardo y la procesabilidad son propiedades físicas importantes requeridas en un campo de las películas de alta resistencia recientes.

- 20 El ZN(Ziegler-Natta)-LLDPE producido usando catalizadores de ZN (Ziegler-Natta) convencionales tiene una distribución de peso molecular ancha de modo que su procesabilidad es excelente, pero sus propiedades físicas no son satisfactorias. Por otro lado, el mLLDPE preparado usando un catalizador de metalloceno que tiene un único sitio activo tiene excelentes propiedades físicas, pero tiene la desventaja de una baja procesabilidad debido a una distribución estrecha de pesos moleculares. Para superar estos problemas, se han realizado activamente investigaciones sobre la estructura polimérica de BOCD (distribución de composición ortogonal ancha) en la que comonomeros tales como alfa-olefinas se incorporan predominantemente en cadenas de alto peso molecular. Cuando se consigue la característica de BOCD, se distribuye una cantidad relativamente grande de comonomeros de alfa-olefina en cadenas de etileno de alto peso molecular. De este modo, se mejoran las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la rotura, la resistencia al desgarro, la resistencia al impacto por caída de dardo, etc.

- 25 Se sabe que los catalizadores de metalloceno a base de hafnio logran la estructura de BOCD (C. Zuccaccia, L. Tensi, R.L. Kuhlman, A.P.G. Jr., A. Macchioni, ACS Catalysis, 2017, 7, 563-567.). El uso de múltiples especies catalizadoras o la operación en cascada es esencial cuando se fabrican estructuras de BOCD usando especies catalizadoras que no presentan la estructura de BOCD. Cuando se usan dos o más especies catalizadoras, la primera especie catalizadora puede formar una cadena principal de bajo peso molecular que tiene un bajo contenido de comonomero y la segunda especie catalizadora puede formar una cadena principal de alto peso molecular que tiene un alto contenido de comonomero, respectivamente. Cuando se realiza una operación en cascada en un procedimiento de polimerización en el que dos o más reactores están conectados en serie, se puede preparar una cadena principal de alto peso molecular con un bajo contenido de comonomero en un primer reactor y se puede preparar una cadena principal de alto peso molecular con un alto contenido de comonomero en un segundo reactor, o se puede producir una cadena principal de alto peso molecular con un alto contenido de comonomero en el primer reactor y se puede preparar una cadena principal de bajo peso molecular con un bajo contenido de monómero en el segundo reactor.

- 35 La patente de EE. UU. No. 6,410,659 describe un método para producir una cadena principal de bajo peso molecular usando un catalizador de metalloceno con baja reactividad de comonomero como la primera especie catalizadora y para producir una cadena principal de alto peso molecular usando un catalizador de Ziegler-Natta como el segundo catalizador.

- 40 La patente de EE. UU. No. 7,989,564 describe un método para realizar la estructura de BOCD usando un sistema catalizador que tiene un catalizador de metalloceno basado en hafnio como el primer catalizador y un catalizador de metalloceno basado en circonio como el segundo catalizador.

- 50 La patente de EE. UU. No. 9,181,372 describe un método para realizar la estructura de BOCD usando un sistema catalizador que tiene un total de tres especies catalizadoras de metalloceno (se mezclan catalizador de hafnio y sistema de circonio).

- 55 La patente de Corea No. 1,397,077 describe un polietileno para una película que tiene una excelente resistencia al impacto por caída de dardo y transparencia usando un catalizador de metalloceno soportado híbrido en el que se soportan al menos dos compuestos de metalloceno diferentes, y un método para producir el mismo.

En el caso de usar un sistema catalizador que incluye al menos dos especies catalizadoras como se ha descrito anteriormente, existe la ventaja de que está disponible una operación de reactor único. Sin embargo, puesto que cada una de las especies catalizadoras debe ser independiente, tener alta estabilidad y tener cinéticas de polimerización similares entre sí, no es fácil encontrar una combinación y composición apropiadas de especies catalizadoras. Por lo tanto, considerando aspectos de ingeniería, se usa principal y comercialmente una tecnología de reactor en cascada (M. Sturzel, S. Mihan, R. Mulhaupt, Chemical Reviews, 2016, 116, 1398-1433).

En estas circunstancias, para satisfacer varias especificaciones requeridas por los campos de aplicación o clientes, existe la necesidad de desarrollar la tecnología de reactor en cascada de modo que la procesabilidad y las propiedades se compensen adecuadamente, o incluso más idealmente, se puede preparar producto de polietileno que tenga las propiedades del polietileno de metaloceno y la procesabilidad del polietileno de Ziegler-Natta al mismo tiempo.

Descripción de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de poliolefina que tiene procesabilidad y resistencia al impacto por caída de dardo mejoradas, en la que la composición de poliolefina se prepara o bien polimerizando independientemente un primer componente polimérico que tiene alto MI (índice de fusión) y alta densidad y un segundo componente polimérico que tiene bajo MI y baja densidad y luego combinándolos en estado fundido, o bien mediante operaciones separadas para MI y densidad usando dos o más reactores conectados en serie en los que se llevan a cabo procedimientos de polimerización.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una película estirable, una película solapable, una película de alta resistencia, etc., que requieren alta resistencia al impacto usando una resina de poliolefina que tiene una distribución de peso molecular apropiada y una nueva composición de estructura de BOCD.

Para conseguir los objetivos anteriores, la presente invención proporciona una resina de poliolefina que satisface las siguientes propiedades (1) a (5):

(1) el índice de fusión (MI_{2.16}, 190°C, bajo una carga de 2.16 kg) es de 0.1 a 1.5 g/10 min; (2) la densidad es de 0.91 a 0.93 g/cm³; (3) el índice de polidispersidad (M_w (peso molecular promedio en peso)/M_n (peso molecular promedio en número)) es de 3 a 7; (4) M_z (peso molecular promedio z)/M_w (peso molecular promedio en peso) es de 2.3 a 4.5; y (5) el valor del COI (índice ortogonal de comonomero) calculado mediante la siguiente Ecuación 1 es de 5 a 12.

[Ecuación 1]

$$\text{Índice ortogonal de comonomero (COI)} = \frac{\text{número de SCB en } M_z \times \text{número de SCB en } M_n}{\log M_z + \log M_n}$$

En la Ecuación 1, "número de SCB en M_z" representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio z (M_z), y "número de SCB en M_n" representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio en número (M_n) cuando se preparó un gráfico de distribución de peso molecular-comonomero en el que el valor logarítmico (log M_w) del peso molecular (M_w) está marcado en el eje x del gráfico y la cantidad de polímero (dw_i/log M_w) correspondiente al valor logarítmico (log M_w) y el número medio de ramificaciones de cadena corta (SCB) derivadas de comonomero (número de ramificaciones por 1.000 átomos de carbono, unidad: número/1.000C) correspondiente al valor logarítmico (log M_w) están marcados en el eje y del gráfico.

La presente invención proporciona una resina de poliolefina que satisface las siguientes propiedades (1) a (6): (1) el índice de fusión (MI_{2.16}, 190°C, bajo una carga de 2.16 kg) es de 0.1 a 1.5 g/10 min; (2) la densidad es de 0.91 a 0.93 g/cm³; (3) el índice de polidispersidad (M_w/M_n) es de 3 a 7; (4) M_z/M_w es de 2.3 a 4.5; (5) el valor del COI calculado por la Ecuación 1 es de 5 a 12; y (6) cuando la curva de TREF (Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura) de distribución multimodal se deconvoluciona, el área de la curva de TREF que tiene un pico a 60 a 70°C es del 40 al 65% del área total de la curva de TREF de distribución multimodal.

Además, la presente invención proporciona un método para preparar una resina de poliolefina que comprende las etapas de: polimerizar un primer polímero que tiene alta densidad y alto MI (índice de fusión) introduciendo un catalizador de metaloceno soportado, etileno y alfa-olefina en un primer reactor de dos o más reactores conectados en serie seleccionados del grupo que consiste en un reactor de polimerización en suspensión y un reactor de polimerización en fase gaseosa; y polimerizar resina de poliolefina transfiriendo el primer polímero a un segundo reactor de los dos o más reactores conectados en serie, en donde la resina de poliolefina satisface las siguientes condiciones: (1) el índice de fusión (MI_{2.16}, 190°C, bajo una carga de 2.16 kg) es de 0.1 a 1.5 g/10 min; (2) la densidad es de 0.91 a 0.93 g/cm³; (3) el índice de polidispersidad (M_w (peso molecular promedio en peso)/M_n (peso molecular promedio en número)) es de 3 a 7; (4) M_z(peso molecular promedio z)/M_w(peso molecular promedio en peso) es de 2.3 a 4.5; (5) el valor del COI (Índice Ortogonal de Comonomero) calculado por la Ecuación 1 es de 5 a 12; y (6) cuando la curva de TREF de distribución multimodal se deconvoluciona, el área de la curva de TREF que tiene un pico a 60 a 70°C es del 40 al 65% del área total de la curva de TREF de distribución multimodal.

Además, la presente invención proporciona un método para preparar una resina de poliolefina que comprende las etapas de: introducir un catalizador de metalloceno soportado, etileno y alfa-olefina en un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de polimerización en suspensión y un reactor de polimerización en fase gaseosa para preparar un primer polímero con un MI de 4 a 15 y una densidad de 0.925 a 0.940 g/cm³; introducir un catalizador de metalloceno soportado, etileno y alfa-olefina en un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de polimerización en suspensión y un reactor de polimerización en fase gaseosa para preparar un segundo polímero con un MI de 0.1 a 0.5 y una densidad de 0.900 a 0.915 g/cm³; y llevar a cabo la mezcla en estado fundido del primer polímero y el segundo componente polimérico para preparar una resina de poliolefina, en la que la resina de poliolefina satisface las siguientes condiciones: (1) el índice de fusión (MI_{2.16}, 190°C, bajo una carga de 2.16 kg) es de 0.1 a 1.5 g/10 min; (2) la densidad es de 0.91 a 0.93 g/cm³; (3) el índice de Polidispersidad (Mw/Mn) es de 3 a 7; (4) Mz/Mw es de 2.3 a 4.5; (5) el valor del COI calculado mediante la Ecuación 1 es de 5 a 12; y (6) cuando la curva de TREF de distribución multimodal se deconvoluciona, el área de la curva de TREF (Fraccionamiento por elución con Aumento de temperatura) que tiene un pico a 60 a 70°C es del 40 al 65% del área total de la curva de TREF de distribución multimodal.

La resina de poliolefina según la presente invención tiene una distribución de peso molecular apropiada y exhibe una nueva composición de estructura de BOCD, para tener excelente procesabilidad y resistencia al impacto por caída de dardo. Por lo tanto, la resina de poliolefina según la presente invención se puede usar para fabricar películas estirables, películas superpuestas o películas de alta resistencia que requieren alta resistencia al impacto.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que muestra el análisis de GPC-IR (Cromatografía de Permeación en Gel con detector de IR) de la resina de poliolefina en el Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización.

La Figura 2 es un gráfico que muestra el análisis de GPC-IR de la resina de poliolefina en el Ejemplo Comparativo 2 para Polimerización.

La Figura 3 es un gráfico que muestra el análisis de GPC-IR de la resina de poliolefina en el Ejemplo 1 para la Mezcla en Estado Fundido 1 según la presente invención.

La Figura 4 es un gráfico que muestra el análisis de GPC-IR de la resina de poliolefina del Ejemplo 2 para la Mezcla en Estado Fundido según la presente invención.

La Figura 5 es un gráfico que muestra el análisis de CFC (Cromatografía de Fraccionamiento Cruzado) de la resina de poliolefina del Ejemplo 1 para la Mezcla en Estado Fundido según la presente invención.

La Figura 6 es un gráfico que muestra el análisis de CFC de la resina de poliolefina del Ejemplo 2 para la Mezcla en Estado Fundido según la presente invención.

Mejores modos de llevar a cabo la invención

En la presente memoria descriptiva, los términos "primero", "segundo", etc. se usan para describir varios componentes y se usan solo con el fin de distinguir un componente de otro.

La terminología usada aquí tiene el propósito de describir realizaciones ejemplares solamente y no pretende limitar la invención. Las formas singulares incluyen referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. En la presente memoria descriptiva, las expresiones "que incluye", "que comprende" o "que tiene" pretenden indicar que puede haber cualquier característica, número, etapa, elemento o una combinación de los mismos y debe entenderse que no excluyen la presencia o adición de una o más características, números, etapas, componentes o combinaciones de los mismos.

Aunque la invención es susceptible de varias modificaciones y formas alternativas, las realizaciones específicas de la misma se muestran a modo de ejemplo en los dibujos y se describirán en detalle en el presente documento. Debe entenderse, sin embargo, que la invención no pretende limitarse a la forma particular descrita, sino que incluye todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que caen dentro del espíritu y alcance de la invención.

La resina de poliolefina según una realización de la presente invención satisface las siguientes propiedades físicas:

(1) el índice de fusión (MI_{2.16}, 190°C, bajo una carga de 2.16 kg) es de 0.1 a 1.5 g/10 min;

(2) la relación de índices de fusión (MFRR; MI_{21.6}/MI_{2.16}, el MI_{21.6} es el índice de fusión medido en condiciones de 190°C y una carga de 21.6 kg) es de 17 a 40.

(3) la densidad es de 0.91 a 0.93 g/cm³;

(4) el índice de polidispersidad (Mw (peso molecular promedio en peso)/Mn (peso molecular promedio en número) es de 3 a 7;

(5) M_z (peso molecular promedio z)/ M_w (peso molecular promedio en peso) es de 2.3 a 4.5;

(6) el valor del COI (Índice Ortogonal de Comonomero) calculado por la siguiente Ecuación 1 es de 5 a 12.

[Ecuación 1]

$$\text{Índice ortogonal de comonomero (COI)} = \frac{\text{número de SCB en } M_z - \text{número de SCB en } M_n}{\log M_z - \log M_n}$$

En la Ecuación 1, "número de SCB en M_z " representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio z (M_z), y "número de SCB en M_n " representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio en número (M_n) cuando se preparó un gráfico de distribución de peso molecular-comonomero en el que el valor logarítmico ($\log M_w$) del peso molecular (M_w) está marcado en el eje x del gráfico y la cantidad de polímero ($dw_{dlog} M_w$) correspondiente al valor logarítmico ($\log M_w$) y el número medio de ramificaciones de cadena corta (SCB) derivadas de comonomero (número de ramificaciones por 1000 átomos de carbono, unidad: número/1000C) correspondiente al valor logarítmico ($\log M_w$) están marcados en el eje y del gráfico.

La resina de poliolefina según la presente invención puede tener (1) el índice de fusión (MI2.16) de 0.1 a 1.5 g/10 min, que se mide a 190°C, bajo una carga de 2.16 kg).

La resina de poliolefina según la presente invención puede tener (2) la MFRR (MI21.6/MI2.16, el MI21.6 es el índice de fusión medido en condiciones de 190°C y 21.6 kg de carga) de 17 a 40, preferiblemente de 25 a 35. Si la MFRR está fuera del intervalo anterior, existe el problema de que es difícil satisfacer tanto la procesabilidad como las propiedades físicas.

(3) La densidad puede ser de 0.91 a 0.93, pero no está limitada a ellos.

(4) El Índice de polidispersidad (M_w/M_n) puede ser de 3 a 7, preferiblemente de 4 a 6. Si el Índice de Polidispersidad está fuera del intervalo anterior, existe el problema de que es difícil satisfacer tanto la procesabilidad como las propiedades físicas.

Además, (5) el M_z/M_w puede ser de 2.3 a 4.5, preferiblemente de 3.3 a 4.0. Si el M_z/M_w está fuera del intervalo anterior, existe el problema de que es difícil satisfacer tanto la procesabilidad como las propiedades físicas.

(6) El COI (Índice Ortogonal de Comonomero) es una medida que muestra cómo el contenido de comonomeros tales como alfa-olefinas se distribuye según el peso molecular.

La SCB (ramificación de cadena corta) en la Ecuación 1, cuando se usa una alfa-olefina como comonomero en el procedimiento de polimerización de etileno, se refiere a las ramificaciones laterales unidas a la cadena principal derivada de la misma. Las ramificaciones laterales incluyen tanto SCB que tiene de 1 a 6 átomos de carbono como LCB (ramificación de cadena larga) que tiene 7 o más átomos de carbono.

El COI se puede calcular a partir de M_z , M_n , contenido de SCB, que se miden por cromatografía de permeación de gel con detector de IR (GPC-IR).

En la Ecuación 1, "número de SCB en M_z " representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio z (M_z), y "número de SCB en M_n " representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio en número (M_n) cuando se preparó un gráfico de distribución de peso molecular-comonomero en el que el valor logarítmico ($\log M_w$) del peso molecular (M_w) está marcado en el eje x del gráfico y la cantidad de polímero ($dw_{dlog} M_w$) correspondiente al valor logarítmico ($\log M_w$) y el número medio de ramificaciones de cadena corta (SCB) derivadas de comonomero (número de ramificaciones por 1000 átomos de carbono, unidad: número/1000C) correspondiente al valor logarítmico ($\log M_w$) están marcados en el eje y del gráfico.

Cuando el valor del COI es positivo, quiere decir que el polímero tiene un contenido de comonomero más alto en la región de alto peso molecular en comparación con la región de bajo peso molecular. Por el contrario, cuando el valor del COI es negativo, quiere decir que el polímero tiene un contenido de comonomero más alto en la región de bajo peso molecular en comparación con la región de alto peso molecular.

El valor del COI de la poliolefina según la presente invención, calculado mediante el método anterior es de alrededor de 5 a 12, preferiblemente de alrededor de 6 a 12, más preferiblemente de alrededor de 7 a 10. Cuando el valor del COI es 5 o menos, las propiedades mecánicas del polímero pueden deteriorarse debido a la propiedad de baja BODC (distribución de composición ortogonal ancha). Cuando el valor del COI es 12 o más, las propiedades mecánicas del polímero son excelentes debido a la alta propiedad de BODC, sin embargo, existe el temor de que la calidad del artículo moldeado pueda deteriorarse debido al aumento de la turbidez y la generación de ojos de pez cuando la película se produce a partir de dicho polímero debido a que la miscibilidad entre los componentes poliméricos

disminuye. Es decir, la resina de poliolefina según la presente invención muestra tal característica de BOCD que el contenido de SCB es bajo en una región de bajo peso molecular y el contenido de SCB es relativamente alto en una región de alto peso molecular, estando la pendiente de la misma dentro del intervalo del valor del COI anterior. Además, la poliolefina según la presente invención tiene de 3 a 20, preferiblemente de 5 a 20 de número medio de SCBs por 1000 átomos de carbono (1000 C) en todo el intervalo de peso molecular medido. El número medio de SCBs por 1000 carbonos en todo el intervalo de peso molecular es una medida del contenido de comonomero medio contenido en la resina de poliolefina.

Cuando el valor del COI está dentro del intervalo anterior y la Mw/Mn es de 1 a 3, que es estrecha, las propiedades físicas de la resina de poliolefina se optimizan para exhibir alta resistencia al impacto y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, en este caso, dado que la procesabilidad se reduce, es preferible que la distribución de peso molecular (Mw/Mn) se aumente a de 3 a 7.

Por lo tanto, cuando se satisfacen las siguientes condiciones en la poliolefina de la presente invención, la resistencia al impacto por caída de dardo y la procesabilidad pueden satisfacerse al mismo tiempo. Las condiciones son las siguientes: valor del COI, índice de fusión, relación de índices de fusión (MFRR), densidad, etc., están dentro del intervalo mencionado anteriormente; Mw/Mn es de 3 a 7; y Mz/Mw es de 2.3 a 4.5.

La resina de poliolefina según otra realización de la presente invención satisface las siguientes propiedades físicas:

(1) el índice de fusión (MI2.16, 190°C, bajo una carga de 2.16 kg) es de 0.1 a 1.5 g/10 min;

(2) la relación de índices de fusión (MFRR; MI21.6/MI2.16, el MI21.6 es el índice de fusión medido en condiciones de 190°C y carga de 21.6 kg) es de 17 a 40.

(3) la densidad es de 0.91 a 0.93 g/cm³;

(4) el índice de polidispersidad (Mw (peso molecular promedio en peso)/Mn (peso molecular promedio en número) es de 3 a 7;

(5) Mz (peso molecular promedio z)/Mw (peso molecular promedio en peso) es de 2.3 a 4.5;

(6) el valor del COI (Índice Ortogonal de Comonomero) calculado por la siguiente Ecuación 1 es de 5 a 12; y

(7) cuando la curva de TREF de distribución multimodal se deconvoluciona, el área de la curva de TREF que tiene un pico a de 60 a 70°C es del 40 al 65% del área total de la curva de TREF de distribución multimodal.

[Ecuación 1]

$$\text{Índice ortogonal de comonomero (COI)} = \frac{\text{número de SCB en } M_z - \text{número de SCB en } M_n}{\log M_z - \log M_n}$$

En la Ecuación 1, "número de SCB en Mz" representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio z (Mz), y "número de SCB en Mn" representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio en número (Mn) cuando se preparó un gráfico de distribución de peso molecular-comonomero en el que el valor logarítmico (log Mw) del peso molecular (Mw) está marcado en el eje x del gráfico y la cantidad de polímero (dw_dlog Mw) correspondiente al valor logarítmico (log Mw) y el número medio de ramificaciones de cadena corta (SCB) derivadas de comonomero (número de ramificaciones por 1000 átomos de carbono, unidad: número/1000C) correspondiente al valor logarítmico (log Mw) están marcados en el eje y del gráfico.

Las propiedades físicas de (1) a (6) satisfacen las condiciones anteriores.

(7) La curva de TREF (Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura) de distribución multimodal muestra la distribución de la composición química del polímero. En la curva de TREF de distribución multimodal, un pico a una temperatura relativamente baja indica un gran número de ramificaciones (cadenas), y un pico a una temperatura relativamente alta indica un pequeño número de ramificaciones (cadenas).

Cuando la curva de TREF de distribución multimodal se deconvoluciona, el área de la curva de TREF que tiene un pico de 60 a 70°C se ajusta para que sea del 40 al 65% del área total de la curva de TREF de distribución multimodal, de modo que la resistencia al impacto por caída de dardo y la procesabilidad se puedan satisfacer al mismo tiempo. Si el área de la curva de TREF que tiene un pico de 60 a 70°C es del 40% o menos, existe el problema de que las propiedades mecánicas se reducen, y si es del 65% o más, el punto de fusión se reduce debido a la baja densidad, causando así un problema en la estabilidad del procedimiento.

El área del pico de TREF situado de 60 a 70°C en la curva de TREF anterior de distribución multimodal significa el contenido de un copolímero con muchas ramificaciones derivadas de un comonomero, y cuando está contenido el contenido apropiado del copolímero con muchas ramificaciones de cadena larga, la resistencia al impacto por caída de dardo y la procesabilidad pueden satisfacerse simultáneamente.

- 5 La deconvolución de la curva de TREF significa separar la curva de TREF en una pluralidad de picos individuales. El área total de la curva de TREF de distribución multimodal puede ser un área de la curva de TREF completa antes de la deconvolución o un área de la curva completa sumando una pluralidad de picos individuales cuando se deconvoluciona.

- 10 En la resina de poliolefina según la presente invención, el número de picos deconvolucionados en la curva de TREF es, por ejemplo, de 2 a 5, preferiblemente de 3 a 5.

- 15 La resina de poliolefina según otra realización de la presente invención es más excelente en resistencia al impacto por caída de dardo y procesabilidad, si el área de su curva de TREF (Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura) que tiene un pico de 60 a 70°C es del 40 al 65% con respecto al área total del pico de TREF de la distribución multimodal, cuando se deconvoluciona, mientras se mantiene el índice de fusión, el caudal de fusión y la densidad, etc., que están dentro del intervalo descrito anteriormente, siendo Mw/Mn de 3 a 7, siendo Mz/Mw de 2.3 a 4.5 y estando el valor del COI dentro del intervalo anterior.

- 20 Es preferible que la resina de poliolefina que satisface las propiedades físicas según la presente invención sea un copolímero de etileno, un monómero olefínico y un comonomero de alfa-olefina. Como comonomero, se puede usar una alfa-olefina que tiene 3 o más átomos de carbono. Los ejemplos del comonomero que tiene 3 o más átomos de carbono incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno o 1-eicoceno, y similares. El contenido del comonomero de alfa-olefina puede ser del 1 al 4% en moles, preferiblemente del 1.4 al 4% en moles en el copolímero de etileno y alfa-olefina.

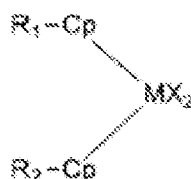
- 25 La resina de poliolefina según la presente invención puede usarse sola o en una forma combinada con otro polímero (es decir, heterogénea) que tiene diferentes valores de MI (índice de fusión) y densidad de los de la presente invención, de modo que puede aplicarse en varios campos tales como películas estirables, películas superpuestas o películas de alta resistencia que requieren alta resistencia al impacto con excelente procesabilidad. El otro polímero puede incluir un primer componente polimérico que tiene un MI y una densidad elevados y un segundo componente polimérico que tiene un MI y una densidad bajos. El primer componente polimérico que tiene un MI y una densidad elevados y el
30 segundo componente polimérico que tiene un MI y una densidad bajos se polimerizan cada uno independientemente, después de lo cual se mezclan en estado fundido, de modo que la resina de poliolefina según la presente invención tiene un peso molecular y una distribución de comonomeros característicos para mejorar de ese modo la resistencia al impacto por caída de dardo y la procesabilidad.

- 35 El LDPE principalmente se usa comercialmente como el otro polímero. Por ejemplo, el otro polímero puede contener un primer polímero que tiene un MI de 4 a 15, una densidad de 0.925 a 0.940 g/cm³, y un segundo polímero que tiene un MI de 0.1 a 0.5 y una densidad de 0.900 a 0.915 g/cm³. La relación de contenido del primer polímero y el segundo polímero puede ser de 50:50 a 35:65 en base al peso total de la resina de poliolefina.

- 40 El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de poliolefina según la presente invención puede ser de 50000 a 200000 g/mol, preferiblemente de 60000 a 170000 g/mol, más preferiblemente de 100000 a 160000 g/mol, pero limitado a estos. Si el peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de poliolefina es 50000 o menos, hay problemas tales como deterioro de las propiedades físicas y generación de humo durante el procesamiento de extrusión, y si es 200000 o más, hay un problema de disminución de la eficiencia del procesamiento de extrusión (alto consumo de energía por contenido de extrusión).

- 45 Una composición de catalizador de metalloceno soportado usada en la presente invención incluye un catalizador de metalloceno, aluminóxano, un soporte poroso y un modificador. Como componente catalizador de metalloceno, se pueden usar sin limitación varios componentes de metalloceno usados comúnmente en la polimerización de etileno, pero es preferible usar un compuesto representado por la siguiente fórmula (1).

[Fórmula 1]



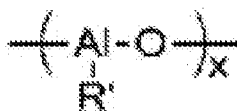
En la Fórmula 1, Cp es un radical ciclopentadienilo, y R₁ y R₂ son cada uno independientemente hidrógeno, fosfina, amino, un radical alquilo, alcoxi, alquilamino, dialquilamino, alcoxi-alquilo, arilo, ariloxi-alquilo, alquienilo, alquilarilo, o arilalquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, 1-propilo, 1-butilo, metoxi y similares, y preferiblemente 1-propilo o 1-butilo. M es un metal de transición del grupo 4 de la tabla periódica, es decir, titanio, circonio, hafnio, X es cada uno independientemente halógeno o un radical alquilo, arilo, alquienilo, alquilarilo, arilalquilo, alcoxi o ariloxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, cloruro, metilo, bencilo y similares.

Se conocen los siguientes para realizar tal característica de BOCD: (i) uso de especies catalizadoras especiales capaces de expresar la estructura de BOCD; o (ii) uso de dos o más especies catalizadoras en las que una primera especie catalizadora forma un polímero que tiene una baja reactividad de comonomero y un peso molecular relativamente bajo y una segunda especie catalizadora forma un polímero que tiene una alta reactividad de comonomero y un peso molecular relativamente alto; o (iii) un método de funcionamiento de un reactor en cascada usando dos o más reactores, en el que se produce en un reactor un primer componente polimérico que tiene un contenido de comonomero relativamente bajo y un peso molecular bajo, y un segundo componente polimérico que tiene un contenido de comonomero relativamente alto y un peso molecular alto producido en otro reactor, y así sucesivamente. Entre ellos, el sistema catalítico que emplea una pluralidad de especies catalizadoras o la operación en cascada del reactor, puede ensanchar la distribución de peso molecular así como la expresión de las características de BOCD para mejorar tanto las propiedades mecánicas como la procesabilidad.

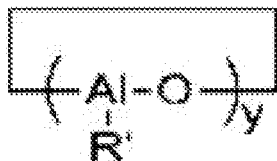
Por lo tanto, el catalizador soportado usado en la presente invención es un compuesto de metalloceno sobre el que está soportado uno seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio y hafnio. Más preferiblemente, el hafnio que presenta una estructura de BioCD en el catalizador soportado se incluye como el metal central. Se prefiere que un catalizador de metalloceno basado en hafnio en el que al menos uno seleccionado de un radical 1-propilciclopentadienilo y un radical 1-butilciclopentadienilo esté contenido como ligando.

El aluminoxano usado en la composición catalizadora de la presente invención actúa como activador o cocatalizador, y puede ser un metilaluminoxano convencional (MAO) o metilaluminoxano modificado (MMAO) que se sabe que es adecuado para la polimerización de olefinas, y además, puede ser cualquier aluminoxano disponible comercialmente. El aluminoxano se puede preparar añadiendo un contenido apropiado de agua a triálquilaluminio, o haciendo reaccionar un hidrocarburo o sal hidrato inorgánico que contiene agua y triálquilaluminio, y en general, tiene la forma de un oligómero lineal o circular de hidrocarbiraluminoxano. Los aluminoxanos lineales típicos se representan por la siguiente Fórmula 2, y los aluminoxanos circulares típicos se representan por la siguiente Fórmula 3.

[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



En las fórmulas 2 y 3, R' es un radical hidrocarbonado, preferiblemente un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 10 átomos de carbono. En las fórmulas 2 y 3, la mayoría de R' es preferiblemente un grupo metilo, y más preferiblemente, del 30 al 100%, y lo más preferiblemente del 50 al 70% de R' es un grupo metilo. En la Fórmula 2, x es un número entero de 1 a 50, preferiblemente de 4 a 30, e y es un número entero de 3 a 50, preferiblemente de 4 a 30.

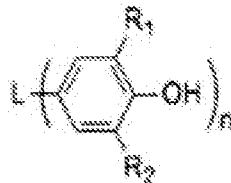
El aluminoxano está disponible comercialmente en forma de varios tipos de disoluciones hidrocarbonadas, entre las cuales es preferible usar un aluminoxano en disolución hidrocarbonada aromática, y más preferiblemente, se usa aluminoxano disuelto en tolueno.

Como soporte, se pueden usar sin limitación partículas porosas de una estructura estable tales como óxidos inorgánicos o sales inorgánicas. Los soportes útiles en la práctica son óxidos inorgánicos de elementos pertenecientes a los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 o 14 de la Tabla Periódica. Es deseable que tales soportes sean sílice, alúmina, sílice-alúmina, o mezclas de los mismos, arcilla o arcilla modificada, o mezclas de los mismos. Es más preferible usar sílice esférica como soporte. En el soporte de óxido inorgánico, el agua o un grupo hidroxilo debe retirarse del mismo antes de su uso, lo que puede realizarse mediante tratamiento térmico. El tratamiento térmico del soporte se realiza calentando el soporte a una temperatura de 200 a 800°C mientras se fluidiza el mismo a vacío o en una atmósfera de nitrógeno. El soporte usado está en forma de un polvo seco, cuyo tamaño medio de partícula es de alrededor de 1 a 250 µm, preferiblemente de 10 a 150 µm, y cuya superficie específica es de alrededor de 5 a 1200 m²/g,

preferiblemente de alrededor de 50 a 500 m²/g. El volumen de poro del soporte es de 0.1 a 5 cm³/g, preferiblemente de 0.1 a 3.5 cm³/g, el tamaño de poro del soporte es de alrededor de 5 a 50 nm, preferiblemente de 7.5 a 35 nm. El hidroxilo presente en la superficie del soporte es preferiblemente de alrededor de 0 a 3 mmol por gramo de sílice, más preferiblemente de 0.5 a 2.5 mmol. El contenido de dicho grupo hidroxilo depende de la deshidratación o de la temperatura de calcinación del soporte.

El modificador actúa como un eliminador de trialquilaluminio libre en una disolución de aluminóxano que se sabe que causa ensuciamiento o formación de láminas del reactor que inhibe la estabilidad del procedimiento, y también sirve como un agente de copulación de aluminóxano para mejorar la actividad catalítica. En la presente invención, el modificador puede ser un compuesto fenólico representado por la siguiente Fórmula 4 (Véase: Patente de Corea No. 531600).

[Fórmula 4]



En la Fórmula 4, R₁, R₂ y L son cada uno independientemente hidrógeno o grupo alquilo, grupo alcoxi, grupo arilo, grupo ariloxi, grupo alqueniilo de 1 a 10 átomos de carbono que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, grupo arilalquilo, grupo alquilarilo, grupo arilalqueniilo, grupo cicloalquilo, grupo cicloalquilalqueniilo, grupo heteroarilo, grupo heterocicloalquilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono en el que un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono está unido vía -S-, -PO₃-, -CON-, -COO- y/o -O-, o un grupo heteroarilamina sustituido o no sustituido, y n es un número entero de 1 a 4. Preferiblemente, R₁ y R₂ son hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, y más preferiblemente hidrógeno, un grupo metilo o un grupo terc-butilo. Cuando n es 2 o más, es preferible que L sea un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono como agente de unión.

El catalizador soportado se puede preparar por varios métodos, y uno de ellos es hacer reaccionar durante un cierto tiempo después de disolver el componente catalítico de metaloceno, el activador y el modificador en un disolvente. Subsecuentemente, se añade un soporte y se hace reaccionar en condiciones específicas, seguido de lavado y secado para completar la preparación del catalizador soportado.

La resina de poliolefina de la presente invención que satisface las propiedades anteriores se puede preparar usando un catalizador de metaloceno soportado, etileno (monómero) y alfa-olefina (comonómero), y (1) polimerizando un primer componente polimérico que tiene un MI y una densidad altos en un primer reactor mediante una operación separada de MI (Índice de Fusión) y densidad y usando un procedimiento de polimerización en el que dos o más reactores seleccionados del grupo que consiste en un reactor de polimerización en suspensión y un reactor de polimerización en fase gaseosa están conectados en serie; y polimerizando la resina de poliolefina transfiriendo el primer polímero a un segundo reactor. Los dos o más reactores pueden ser iguales o diferentes entre sí, y los polímeros que tienen densidades y MI diferentes se polimerizan ajustando las cantidades de los componentes de la composición. Por lo tanto, mediante el uso del procedimiento separado, la composición de poliolefina de la presente invención se puede producir continuamente.

Como otro método para preparar la resina de poliolefina de la presente invención, (2) se obtienen diferentes poliolefinas en cada uno de los dos reactores, es decir, se obtiene un primer componente polimérico con alto MI y alta densidad en un reactor; se obtiene un segundo componente polimérico con bajo MI y baja densidad en otro reactor; y el primer componente polimérico y el segundo componente polimérico se mezclan en estado fundido para obtener la poliolefina de la presente invención que tiene una distribución de peso molecular y un valor del COI como se describió anteriormente.

Específicamente, el catalizador de metaloceno soportado usado en la presente invención es adecuado para la homopolimerización de etileno y copolimerización con cualquier comonómero de alfa-olefina mediante un mecanismo de polimerización en disolución, suspensión o fase gaseosa, particularmente adecuado para procedimientos de polimerización en suspensión o fase gaseosa. Cada condición de reacción de polimerización se puede modificar de varias maneras dependiendo de los tipos de componentes de catalizador de metaloceno, composiciones de catalizadores soportados, tipos de monómeros y comonómeros, métodos de polimerización (por ejemplo, polimerización en disolución, polimerización en suspensión, polimerización en fase gaseosa), resultado de polimerización deseado o forma polimérica. Tal temperatura de reacción de polimerización de olefina es usualmente de alrededor de 20 a 200°C, y la presión de polimerización es de 68.9 KPa a 48.3 MPa (10 a 7000 psig). El peso molecular de la poliolefina preparada usando el catalizador soportado usado en la presente invención puede controlarse cambiando la temperatura de polimerización o inyectando hidrógeno en el reactor.

La diferencia entre el método de operación separada y el método de mezcla en estado fundido es la siguiente. El método de mezcla en estado fundido tiene la ventaja de una estabilidad relativamente alta del procedimiento de polimerización en comparación con el método de operación separada, ya que el primer componente polimérico y el segundo componente polimérico se preparan en reactores separados. Por otra parte, el método de mezcla en estado fundido tiene la desventaja de una baja eficiencia de mezcla durante el procesamiento de extrusión, en comparación con la pelusa (mezcla en reactor) que contiene tanto el primer componente polimérico como el segundo componente polimérico, fabricados mediante un método de operación separada, ya que las partículas poliméricas unitarias en forma de pelusa resultantes consisten solo en un único componente polimérico. Al realizar el método de operación separada de MI y densidad usando un procedimiento de polimerización en un sistema que tiene dos reactores conectados en serie, si se determinan el MI y la densidad del polímero producido a partir del primer reactor, el MI y la densidad del polímero que se va a producir en el segundo reactor se pueden determinar por adelantado para cumplir las especificaciones de MI y densidad del producto final. Es relativamente fácil cumplir con las especificaciones del producto en comparación con el método de mezcla en estado fundido.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, existe una desventaja por el hecho de que el intervalo separado de MI y densidad está limitado debido a la estabilidad del procedimiento relativamente baja. Por ejemplo, en el primer componente polimérico que tiene un MI y una densidad elevados polimerizados en el primer reactor, si el MI es demasiado elevado o la densidad es baja, puede producirse un problema de formación de láminas en el reactor debido al bajo punto de fusión. En el segundo componente polimérico que tiene MI y densidad bajos polimerizado en el segundo reactor, si el MI es demasiado bajo, puede provocar problemas de degradación de la calidad, tales como la generación de ojos de pez. Si el intervalo de separación es demasiado estrecho, las características de BOCD son bajas y la relación de índices de fusión es pequeña, lo que es desventajoso en términos de mejora de las propiedades físicas y la procesabilidad.

La descripción anterior es una cuestión que debe revisarse y verificarse antes de fabricar la composición de resina de poliolefina de la presente invención. Los presentes inventores determinaron el intervalo de separación y la relación de MI y densidad del primer componente polimérico y el segundo componente polimérico basándose en los contenidos anteriores y muchos datos experimentales de los mismos, y finalmente produjeron con éxito la composición de resina de poliolefina objetivo de la presente invención. Por consiguiente, la presente invención puede proporcionar una composición de poliolefina que tiene procesabilidad y resistencia al impacto por caída de dardo mejoradas, y un método para fabricar la misma.

Realizaciones para llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, la presente invención se describe con más detalle mediante ejemplos. El siguiente ejemplo es solo para ayudar a la comprensión de la presente invención, y la presente invención no está limitada por los siguientes ejemplos.

[Preparación 1] Preparación de catalizador de metaloceno soportado basado en hafnio

A un matraz redondo de 250 ml, se añadieron y agitaron a temperatura ambiente durante 1 hora 211 mg de dicloruro de bis(1-propilciclopentadienil)hafnio (fabricado por MCN, China), 522 mg de etanox[®]330 (Nombre del producto: Etanox[®] 330, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5)-di-ter-butil-4-hidroxibencil)benceno, fabricado por Albermale), 33.6 ml de disolución de MAO en tolueno al 20% en peso (fabricada por Albermale) y 14.2 ml de hexano. A continuación, se colocaron 10 g de sílice (nombre del producto: ES70X, fabricado por PQ) calcinada durante 4 horas o más en una atmósfera de nitrógeno a 250°C en el reactor, que se sometió a ultrasonidos a 60°C durante 6 horas. Después de esto, se realizaron lavado con hexano y secado al vacío para completar un catalizador de metaloceno soportado sólido.

[Preparación 2] Preparación de catalizador de metaloceno soportado basado en circonio

Se preparó un catalizador soportado de la misma manera que en la Preparación 1, excepto que se usaron 197 mg de dicloruro de bis(1-butil-3-metilciclopentadienil)circonio (fabricado por Korea s-PCI).

[Ejemplo 1-1 para Polimerización] Preparación del primer componente polimérico con MI y densidad altos

Un reactor de autoclave de acero inoxidable de 2 l equipado con una camisa a la que se puede suministrar agua de enfriamiento externa para controlar la temperatura de polimerización se purga 10 veces con nitrógeno a temperatura ambiente, se calienta a 78°C, y luego se purga de nuevo con nitrógeno 10 veces, y finalmente, la línea de alimentación y el reactor se purgaron usando 400 ml de isobutano y 10 bar de etileno. Después de ajustar la temperatura del reactor a 70°C, se añadieron al reactor 1 ml de trietilaluminio 0.2 M, 2.5 ml de un agente antiestático (Statsafe[®] 3000, Fabricado por Innospec), y 1 l de isobutano. Después, se añadió al reactor etileno de manera que la presión parcial de etileno fuera de 0.7 MPa (100 psig), se añadieron 25 ml de 1-hexeno y se añadieron 200 mg del catalizador soportado de la Preparación 1, y después se llevó a cabo la polimerización durante 2 horas. Durante la polimerización, la presión parcial de etileno se mantuvo a 0.7 MPa (100 psig), y midiendo el caudal de etileno añadido adicionalmente con un caudalímetro másico, se ajustó de modo que se añadieron continuamente un 4% en peso de 1-hexeno con respecto al etileno introducido y 130 ppm en peso de hidrógeno con respecto al etileno introducido. Después de que se completa la reacción de polimerización, el reactor se purga suficientemente con nitrógeno para retirar la olefina y el isobutano sin reaccionar. Se abrió el reactor y se recuperó el polímero en forma de pelusa, y luego se secó suficientemente

durante al menos 8 horas en una campana extractora.

[Ejemplo 1-2 para Polimerización] Preparación del primer componente polimérico con MI y densidad altos

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 para Polimerización excepto la entrada de catalizador soportado (60 mg) en la Preparación 1 y la entrada de 1-hexeno (15 ml) antes de la polimerización y la entrada de 1-hexeno (3% en peso con respecto al etileno) durante la polimerización.

[Ejemplo 1-3 para Polimerización] Preparación del primer componente polimérico con MI y densidad altos

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 para Polimerización excepto la entrada de 1-hexeno (5% en peso con respecto al etileno) y la entrada de hidrógeno (140 ppm en peso con respecto al etileno) durante la polimerización.

[Ejemplo 2-1 para Polimerización] Preparación del segundo componente polimérico con MI y densidad bajos

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 para Polimerización excepto la entrada de catalizador soportado (100 mg) en la Preparación 1 y la entrada de 1-hexeno (45 ml) antes de la polimerización y la entrada de 1-hexeno (9% en peso con respecto al etileno), la entrada de hidrógeno (20 ppm en peso con respecto al etileno) y la presión parcial de etileno (0.9 MPa (130 psig)) durante la polimerización.

[Ejemplo 2-2 para Polimerización] Preparación del segundo componente polimérico con MI y densidad bajos

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 para Polimerización excepto la entrada de hidrógeno (30 ppm en peso con respecto al etileno) durante la polimerización.

[Ejemplo 2-3 para Polimerización] Preparación del segundo componente polimérico con MI y densidad bajos

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2-1 para Polimerización excepto la entrada de catalizador soportado (60 mg) en la Preparación 1 antes de la polimerización y la entrada de hidrógeno (40 ppmp con respecto al etileno) durante la polimerización.

[Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización]

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 para Polimerización excepto la temperatura de polimerización (75°C), la entrada de catalizador soportado (100 mg) de la Preparación 1 y la entrada de 1-hexeno (36 ml) antes de la polimerización, y la entrada de 1-hexeno (6% en peso con respecto al etileno), la entrada de hidrógeno (45 ppmp con respecto al etileno) y la presión parcial de etileno (0.9 MPa (130 psig)) durante la polimerización.

[Ejemplo Comparativo 2 para Polimerización]

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1-1 para Polimerización excepto la temperatura de polimerización (75°C), la entrada de catalizador soportado (90 mg) de la Preparación 2 y la entrada de 1-hexeno (45 ml) antes de la polimerización, y la entrada de 1-hexeno (8% en peso con respecto al etileno), la entrada de hidrógeno (8 ppmp con respecto al etileno) y la presión parcial de etileno (0.9 MPa (130 psig)) durante la polimerización.

[Ejemplo 1 para Mezcla en Estado Fundido] Preparación de una mezcla en estado fundido usando el primer componente polimérico y el segundo componente polimérico

Se mezclaron un primer componente polimérico que tenía MI alto y densidad alta (Ejemplo 1-1 para Polimerización) y un segundo componente polimérico que tenía MI bajo y densidad baja (Ejemplo 2-1 para Polimerización) en una relación en peso de 5:5, y a esto se le añadieron 500 ppmp de antioxidante primario (nombre del producto: 1010, Songwon Industries), 1000 ppmp de antioxidante secundario (nombre del producto: 168, Songwon Industries) y 500 ppmp de adyuvante de procesamiento polimérico (PPA; nombre del producto: PA450, Hannanotek). Después de eso, la mezcla se puso en una extrusora de doble tornillo (tipo: 814 30 2, nombre de modelo: 911436), y se produjo una mezcla en estado fundido a una temperatura de procesamiento de 200°C y una velocidad de rotación del tornillo de 60 rpm. Subsecuentemente, el producto resultante se granuló usando un granulador.

[Ejemplo 2 para Mezcla en Estado Fundido] Preparación de una mezcla en estado fundido usando el primer componente polimérico y el segundo componente polimérico

La mezcla en estado fundido se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1 para Mezcla en Estado Fundido excepto la mezcla del primer componente polimérico que tiene MI y densidad altos (Ejemplo 1-1 para Polimerización) y el segundo componente polimérico (Ejemplo 2-3 para Polimerización) que tiene MI y densidad bajos en una relación en peso de 4:6.

[Ejemplo 3 para Mezcla en Estado Fundido] Preparación de una mezcla en estado fundido usando el primer componente polimérico y el segundo componente polimérico

5 La mezcla en estado fundido se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 2 para la Mezcla en Estado Fundido excepto el primer componente polimérico que tiene MI y densidad altos (Ejemplo 1-1 para Polimerización) y el segundo componente polimérico que tiene MI y densidad bajos (Ejemplo 2-2 para Polimerización).

[Ejemplo 4 para Mezcla en Estado Fundido] Preparación de una mezcla en estado fundido usando el primer componente polimérico y el segundo componente polimérico

10 La mezcla en estado fundido se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 2 para la Mezcla en Estado Fundido excepto el primer componente polimérico que tiene MI y densidad altos (Ejemplo 1-2 para Polimerización) y el segundo componente polimérico que tiene MI y densidad bajos (Ejemplo 2-1 para Polimerización).

[Ejemplo 5 para Mezcla en Estado Fundido] Preparación de una mezcla en estado fundido usando el primer componente polimérico y el segundo componente polimérico

15 La mezcla en estado fundido se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 2 para la Mezcla en Estado Fundido excepto el primer componente polimérico que tiene MI y densidad altos (Ejemplo 1-3 para Polimerización) y el segundo componente polimérico que tiene MI y densidad bajos (Ejemplo 2-1 para Polimerización).

[Preparación de Película 1]

20 La mezcla en estado fundido (del Ejemplo 1 para Mezcla en Estado Fundido) se puso en una extrusora de un solo tornillo (Tipo: 19 25/D, nombre del modelo 832005) y se procesó en condiciones de procesamiento de 200°C de temperatura de procesamiento, 60 rpm de velocidad de rotación del tornillo, 25 mm de diámetro del borde de la boquilla y 3.2 BUR (relación de soplado) para producir una película que tiene un grosor de 30 µm.

[Preparación de Película 2]

Se preparó una película de la misma manera que en la Preparación de Película 1, excepto que se usó la mezcla en estado fundido (del Ejemplo 2 para Mezcla en Estado Fundido).

[Preparación de Película 3]

25 Se preparó una película de la misma manera que en la Preparación de Película 1, excepto que se usó la mezcla en estado fundido (del Ejemplo 3 para Mezcla en Estado Fundido).

[Preparación de película 4]

Se preparó una película de la misma manera que en la Preparación de Película 1, excepto que se usó la mezcla en estado fundido (del Ejemplo 4 para Mezcla en Estado Fundido).

30 [Preparación de película 5]

Se preparó una película de la misma manera que en la Preparación de Película 1, excepto que se usó la mezcla en estado fundido (del Ejemplo 5 para la Mezcla en Estado Fundido).

[Preparación de Película Comparativa 1]

35 Se preparó una película de la misma manera que en la Preparación de Película 1, excepto que se usó la poliolefina del Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización en lugar de la mezcla en estado fundido.

[Preparación de Película Comparativa 2]

Se preparó una película de la misma manera que en la Preparación de Película 1, excepto que se usó la poliolefina del Ejemplo Comparativo 2 para Polimerización en lugar de la mezcla en estado fundido.

[Ejemplo de ensayo]

40 La estructura y las propiedades físicas de las poliolefinas de los Ejemplos 1-1 a 2-3 para Polimerización, los Ejemplos Comparativos 1 y 2 para Polimerización, y los Ejemplos 1 a 5 para Mezcla en Estado Fundido se evaluaron mediante el siguiente método, y los resultados de los mismos se resumen en la Tabla 1. Se midió la resistencia al impacto por caída de dardo de las películas de poliolefina fabricadas (Preparación de Película 1 a 5 y Preparación de Película Comparativa 1 y 2), y los resultados de las mismas se muestran en la Tabla 2 a continuación.

45 1) Índice de fusión (MI2.16): medido a 190°C, bajo una carga de 2.16 kg, unidad: g/10 min, ASTM D1238

2) Índice de fusión (MI21.6): medido a 190°C, bajo una carga de 21.6 kg, unidad: g/10 min, ASTM D1238

3) Densidad: medida por el método de gradiente de densidad, ASTM D1505

4) Peso molecular y distribución de peso molecular: medido usando una cromatografía de permeación de gel (GPC-RI) con un detector de refracción (RI). Detector (Gel Permeation Chromatography-RI; GPC-RI; Polymer Laboratory Inc. 220 System) como sigue. Se usaron dos Olexis y una Guard como columna de separación, y la temperatura de la columna se mantuvo a 160°C. La calibración se realizó usando un conjunto de poliestireno estándar de Polymer Laboratory Inc.. Se usó triclorobenceno que contenía 0.0125% en peso de antioxidante (BHT) como eluyente. La medición se llevó a cabo durante 27 minutos en una condición en la que la concentración de la muestra era de 1.0 mg/ml, el contenido de la inyección era de 0.2 ml y el caudal de la bomba era de 1.0 ml/min. El peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio z (Mz) se calibraron universalmente usando materiales estándar de poliestireno de Easical A y Easical B (fabricados por Agilent). Después de esto, se calculó en términos de polietileno.

5) Curva de TREF: el análisis se llevó a cabo usando cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC; PolymerChar CFC-2) como sigue. Se usaron dos Olexis y una Guard como columna de separación, y la temperatura de la columna se mantuvo a 150°C. La calibración se realizó usando un conjunto de poliestireno estándar de Polymer Laboratory Inc. Se usó triclorobenceno que contenía el 0.0125% en peso de antioxidante (BHT) como eluyente. La concentración de la muestra fue de 75 mg/ml y el caudal de la bomba fue de 1.0 ml/min. Después de inyectar la muestra, el horno y la muestra se calentaron a 150°C a una velocidad de calentamiento de 40°C/min y se mantuvieron a 150°C durante 60 minutos. Después de eso, la muestra se bajó a 95°C a una velocidad de enfriamiento de 40°C/min. La mezcla se filtró y se secó. La muestra se mantuvo a 95°C durante 45 minutos, se enfrió a 30°C a una velocidad de enfriamiento de 0.5°C/min, y se mantuvo durante 30 minutos. Después de eso, la muestra se elevó de 35°C a 120°C. En este momento, se formaron 22 fracciones dependientes de la temperatura a intervalos de 4°C, y se inyectan 0.5 ml de muestra en cada fracción. Las fracciones eluidas se pasaron a través de una columna de TREF y una columna Olexis para obtener valores de TREF y pesos moleculares simultáneamente. El peso molecular se calibró universalmente usando materiales estándar de poliestireno de Easical A y Easical B (fabricados por Agilent), y se calculó en términos de polietileno. El procesamiento de datos se realizó usando "calibración de CFC", que es un programa de análisis adjunto al dispositivo. El análisis llevó alrededor de 600 minutos, y se usó un espectrómetro infrarrojo como detector.

6) Pico de TREF deconvolucionado situado dentro del intervalo de 60 a 70°C: La curva de TREF de distribución multimodal que se obtuvo usando CFC se deconvolucionó en una pluralidad de picos individuales usando una función gaussiana en el programa OriginPro 8.6. Después de eso, se tomó un pico situado a de 60 a 70°C y se calculó el área del pico en comparación con el área total (véase: Figura 5).

7) Distribución de peso molecular-comonómero y número medio de SCB por 1000C: el análisis se llevó a cabo usando cromatografía de permeación en gel con detector de infrarrojos (detector de IR) (GPC-IR; Polymer Laboratory Inc. 220) de la siguiente manera. Se usaron dos Olexis y una Guard como columna de separación, y la temperatura de la columna se mantuvo a 160°C. La calibración se realizó usando un conjunto de poliestireno estándar de Polymer Laboratory Inc. Se usó triclorobenceno que contenía el 0.0125% en peso de antioxidante (BHT) como eluyente. La medición se llevó a cabo durante 22 minutos en una condición en la que la concentración de la muestra era de 2.0 mg/ml, el contenido de la inyección era de 0.5 ml y el caudal de la bomba era de 1.0 ml/min. El peso molecular se calibró universalmente usando materiales estándar de poliestireno de Easical A y Easical B (fabricados por Agilent), y se calculó en términos de polietileno. El número medio de SCBs por 1.000 carbonos se calculó a partir de la relación de la intensidad (I_{2960}/I_{2928}) del pico de CH_3 localizado a 2960 cm^{-1} a la intensidad del pico de CH_2 localizado a 2928 cm^{-1} , después de recibir una señal de IR por transformada de Fourier (IR por transformada de Fourier) de 3000 a 2700 cm^{-1} .

8) COI (Índice ortogonal de comonómero): Se midieron los contenidos de Mz, Mn y SCB usando GPC-IR y se calculó el valor del COI según la Ecuación 1. En relación con la Ecuación 1, se preparó un gráfico de distribución de peso molecular-comonómero en el que el valor logarítmico ($\log \text{Mw}$) de peso molecular (Mw) se marca en el eje x del gráfico y la cantidad de polímero ($\text{dw}_{\log \text{Mw}}$) correspondiente al valor logarítmico ($\log \text{Mw}$) y el número medio de ramificaciones de cadena corta (SCB) derivadas del comonómero (número de ramificaciones por 1000 átomos de carbono, unidad: número/1000C) correspondiente al valor logarítmico ($\log \text{Mw}$) se marcan en el eje y del gráfico. Cuando se representa la curva de distribución de peso molecular-comonómero, "número de SCB en Mz" representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonómeros por 1000 átomos de carbono en peso molecular promedio z (Mz), y "número de SCB en Mn" representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonómeros por 1000 átomos de carbono en peso molecular promedio en número (Mn).

[Ecuación 1]

$$\text{Índice ortogonal de comonómero (COI)} = \frac{\text{número de SCB en Mz} - \text{número de SCB en Mn}}{\log \text{Mz} - \log \text{Mn}}$$

9) Resistencia al impacto por caída de dardo: ASTM D1709

[Tabla 1]

	Índice de fusión (MI2.16) min	Densidad g/cm ³	Relación de índices de fusión (MI21.6/MI2.16)	Mw g/mol	Mw/Mn	Mz/Mw	Área del pico de deconvolucionado (a 60~70°C)	TREF	Número medio de SCB/1000C	COI
Ejemplo 1-1 para Polimerización	11.26	0.9315	27.2	63277	4.04	3.38	0		6.78	2.97
Ejemplo 1-2 para Polimerización	14.06	0.9368	31.0	57471	4.46	3.49	0		8.39	2.19
Ejemplo 1-3 para Polimerización	14.52	0.9292	26.2	56308	3.56	3.17	0		11.08	5.20
Ejemplo 2-1 para Polimerización	0.18	0.9100	22.9	188134	3.45	2.54	66.4		16.96	8.35
Ejemplo 2-2 para Polimerización	0.26	0.9121	24.3	161391	3.69	2.66	72.8		14.81	5.28
Ejemplo 2-3 para Polimerización	0.33	0.9111	25.6	153077	4.40	2.90	72.1		19.36	7.52
Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización	0.83	0.9171	20.3	110903	2.85	2.24	0		11.60	5.01
Ejemplo Comparativo 2 para Polimerización	1.11	0.9174	16.0	101159	2.76	2.00	0		11.82	1.08
Ejemplo 1 para Mezcla en Estado Fundido	0.91	0.9189	28.5	108856	3.86	2.83	48.0		13.93	7.32
Ejemplo 2 para Mezcla en Estado Fundido	0.89	0.9196	36.1	125838	5.57	3.78	54.4		13.36	7.68
Ejemplo 3 para Mezcla en Estado Fundido	0.81	0.9189	32.3	126188	5.09	3.41	58.0		13.88	8.33
Ejemplo 4 para Mezcla en Estado Fundido	0.57	0.9215	36.0	136330	5.84	3.33	51.5		13.27	8.51

	Índice de fusión (MI2.16) min	Densidad g/cm ³	Relación de índices de fusión (MI21.6/MI2.16)	M _w g/mol	Mw/Mn	Mz/Mw	Área del pico de deconvolucionado (a 60~70°C)	TREF	Número medio de SCB/1000C	COI
Ejemplo 5 para Mezcla en Estado Fundido	0.56	0.9186	35.7	145044	5.16	3.91	62.7		15.68	8.57

[Tabla 2]

	Resistencia al impacto por caída de dardo (gf)
Preparación de Película 1	613
Preparación de Película 2	489
Preparación de Película 3	1172
Preparación de Película 4	617
Preparación de Película 5	800
Preparación de Película Comparativa 1	760
Preparación de Película Comparativa 2	218

En la Tabla 1 y la Tabla 2, se puede confirmar que en comparación con la poliolefina (Ejemplo Comparativo 2 para Polimerización) derivada del catalizador de metalloceno de circonio (Preparación 2), la poliolefina (Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización) derivada de un catalizador de metalloceno a base de hafnio (Preparación 1) tiene una distribución de peso molecular ancha y una alta relación de índices de fusión, de este modo, en consecuencia, tiene una excelente procesabilidad. Además, se puede confirmar que la poliolefina (Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización) tiene una estructura de BOCD con un valor del COI de 5.01, de modo que la película (Ejemplo Comparativo 1 para Película) preparada a partir de poliolefina en el Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización tiene una excelente resistencia a la caída de dardo, en comparación con la película (Ejemplo Comparativo 2 para Película) preparada a partir de la poliolefina en el Ejemplo Comparativo 2 para Polimerización. La Figura 1 y la Figura 2 son gráficos del análisis de GPC-IR de resinas de poliolefina en el Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización y el Ejemplo Comparativo 2 para Polimerización, respectivamente, que muestran la distribución peso molecular-comonómero.

Se puede confirmar que las mezclas de fusión (Ejemplos 1 a 5 para Mezcla en Estado Fundido) tienen una ancha distribución de peso molecular y la alta relación de índices de fusión, en comparación con el caso de no mezclar (Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización), de modo que las mezclas de fusión tienen una excelente procesabilidad y también tienen una estructura de BOCD más desarrollada a partir de valores del COI de 7 a 9. En las que las mezclas se prepararon mezclando el primer componente polimérico (Ejemplos 1-1 a 1-3 para Polimerización) con un MI y una densidad elevados y el segundo componente polimérico (Ejemplos 2-1 a 2-3 para Polimerización) con un MI y una densidad bajos en una relación en peso de 4:6 a 5:5, usando el catalizador a base de hafnio. También se puede confirmar que las películas (Preparación de Película 3 y 5) derivadas de las mezclas de fusión (Ejemplos 3 y 5 para la Mezcla en Estado Fundido) que tienen del 58 al 63% del área del pico de TREF deconvolucionado situado en el intervalo de 60 a 70°C, tienen una resistencia al impacto por caída de dardo superior en comparación con la película (Preparación de Película Comparativa 1) derivada del polímero (Ejemplo Comparativo 1 para Polimerización).

Haciendo referencia a la Tabla 1 y la Tabla 2, los resultados del análisis de las poliolefinas en los Ejemplos 1 a 3 para Mezcla en Estado Fundido que tiene un índice de fusión de 0.81 a 0.91 y una densidad de 0.9189 a 0.9196 y las películas preparadas a partir de las mismas (Preparación de Película 1 a 3) muestran que cuando el MI del segundo componente polimérico que tiene un MI y una densidad bajos se reduce aún más, el COI y el área del pico de TREF deconvolucionado localizado en el intervalo de 60 a 70°C aumentan, y por consiguiente su resistencia al impacto por caída de dardo se vuelve más excelente, y cuando el MI del segundo componente polimérico que tiene un MI y una densidad bajos es el más bajo y su contenido es relativamente pequeño, el 50%, en comparación con el primer componente polimérico que tiene un MI y una densidad altos, el COI y el área del pico de TREF deconvolucionado localizado a 60 a 70°C son pequeños, y por consiguiente su resistencia al impacto por caída de dardo se vuelve baja. La Figura 3 y la Figura 4 son gráficos que muestran el análisis de GPC-IR de la resina de poliolefina del Ejemplo 1 para Mezcla en Estado Fundido y del Ejemplo 2 para Mezcla en Estado Fundido según la presente invención, respectivamente, que muestran la distribución de peso molecular-comonómero. La Figura 5 y la Figura 6 son gráficos que muestran el análisis de CFC de la resina de poliolefina del Ejemplo 1 para Mezcla en Estado Fundido y del Ejemplo 2 para Mezcla en Estado Fundido según la presente invención, respectivamente, que muestran el pico de TREF.

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliolefina que satisface las siguientes propiedades (1) a (6):

(1) el índice de fusión (MI2.16, 190°C, bajo una carga de 2.16 kg) es de 0.1 a 1.5 g/10 min;

(2) la densidad es de 0.91 a 0.93 g/cm³;

5 (3) el índice de polidispersidad (Mw (peso molecular promedio en peso)/Mn (peso molecular promedio en número)) es de 3 a 7;

(4) Mz (peso molecular promedio z)/Mw (peso molecular promedio en peso) es de 2.3 a 4.5;

(5) el valor del COI (Índice Ortogonal de Comonomero) calculado por la siguiente Ecuación 1 es de 5 a 12;

10 (6) cuando la curva de TREF de distribución multimodal se deconvoluciona, el área de la curva de TREF que tiene un pico de 60 a 70°C es del 40 al 65% del área total de la curva de TREF de distribución multimodal, y

un número medio de SCBs por 1000 átomos de carbono (1000 C) en todo el intervalo de peso molecular de la resina de poliolefina es de 3 a 20,

[Ecuación 1]

$$\text{Índice ortogonal de comonomero (COI)} = \frac{\text{número de SCB en Mz} - \text{número de SCB en Mn}}{\log Mz - \log Mn}$$

15 En la Ecuación 1, "número de SCB en Mz" representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio z (Mz), y "número de SCB en Mn" representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio en número (Mn) cuando se preparó un gráfico de distribución de peso molecular-comonomero en el que el valor logarítmico (log Mw) del peso molecular (Mw) está marcado en el eje x del gráfico y la cantidad de polímero (dw_dlog Mw) correspondiente al valor logarítmico (log Mw) y el número medio de ramificaciones de cadena corta (SCB) derivadas de comonomero (número de ramificaciones por 1000 átomos de carbono, unidad: número/1000 C) correspondiente al valor logarítmico (log Mw) están marcados en el eje y del gráfico.

2. La resina de poliolefina de la reivindicación 1, en la que cuando la curva de TREF (Fraccionamiento por elución con aumento de temperatura) se deconvoluciona, el número de picos deconvolucionados en la curva de TREF es de 2 a 5.

25 3. La resina de poliolefina de la reivindicación 1, en la que la relación de índices de fusión (MFRR; MI21.6/MI2.16, el MI21.6 es un índice de fusión medido en condiciones de 190°C y 21.6 kg de carga) es de 17 a 40.

4. Un método para preparar una resina de poliolefina, que comprende las etapas de:

30 introducir un catalizador de metalloceno soportado, etileno y alfa-olefina en un reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de polimerización en suspensión y un reactor de polimerización en fase gaseosa, y después realizar un procedimiento de polimerización, para preparar un primer polímero que tiene un MI de 4 a 15 y una densidad de 0.925 a 0.940 g/cm³;

35 introducir un catalizador de metalloceno soportado, etileno y alfa-olefina en otro reactor seleccionado del grupo que consiste en un reactor de polimerización en suspensión y un reactor de polimerización en fase gaseosa, y después realizar un procedimiento de polimerización, para preparar un segundo polímero que tiene un MI de 0.1 a 0.5 y una densidad de 0.900 a 0.915 g/cm³; y

mezclar en estado fundido el primer polímero polimerizado y el segundo componente polimérico para preparar la resina de poliolefina,

40 en la que la resina de poliolefina satisface las siguientes propiedades físicas: (1) el índice de fusión (MI2.16, 190°C, bajo una carga de 2.16 kg) es de 0.1 a 1.5 g/10 min; (2) la densidad es de 0.91 a 0.93 g/cm³; (3) el índice de polidispersidad (Mw (peso molecular promedio en peso)/Mn (peso molecular promedio en número)) es de 3 a 7; (4) Mz (peso molecular promedio z)/Mw (peso molecular promedio en peso) es de 2.3 a 4.5; (5) el valor del COI (índice ortogonal de comonomero) calculado mediante la siguiente Ecuación 1 es de 5 a 12; (6) cuando la curva de TREF de distribución multimodal está deconvolucionada, el área de la curva de TREF que tiene un pico a 60 a 70°C es del 40 al 65% del área total de la curva de TREF de distribución multimodal, y un número medio de SCB por 1000 átomos de carbono (1000 C) en todo el intervalo de peso molecular de la resina de poliolefina es de 3 a 20,

[Ecuación 1]

$$\text{Índice ortogonal de comonomero (COI)} = \frac{\text{número de SCB en } M_z - \text{número de SCB en } M_n}{\log M_z - \log M_n}$$

En la Ecuación 1, "número de SCB en M_z " representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio z (M_z), y "número de SCB en M_n " representa el número medio de ramificaciones derivadas de comonomeros por 1000 átomos de carbono en el peso molecular promedio en número (M_n) cuando se preparó un gráfico de distribución de peso molecular-comonomero en el que el valor logarítmico ($\log M_w$) del peso molecular (M_w) está marcado en el eje x del gráfico y la cantidad de polímero ($dw_{dlog M_w}$) correspondiente al valor logarítmico ($\log M_w$) y el número medio de ramificaciones de cadena corta (SCB) derivadas de comonomero (número de ramificaciones por 1.000 átomos de carbono, unidad: número/1.000C) correspondiente al valor logarítmico ($\log M_w$) están marcados en el eje y del gráfico.

- 5
- 10
 5. El método de la reivindicación 4, en el que el catalizador de metaloceno soportado comprende un compuesto de metaloceno en el que el metal central es hafnio.
 6. El método de la reivindicación 5, en el que el compuesto de metaloceno contiene uno o más ligandos seleccionados del grupo que consiste en un radical 1-propilciclopentadienilo y un radical 1-butilciclopentadienilo.
 7. El método de la reivindicación 4, en el que la relación de contenido del primer polímero y el segundo polímero es de 50:50 a 35:65 basado en el peso total de la resina de poliolefina.
 - 15
 8. El método de la reivindicación 4, en el que la relación de índices de fusión (MFR; MI21.6/MI2.16, el MI21.6 es un índice de fusión medido en condiciones de 190°C y 21.6 kg de carga) es de 17 a 40.

Figura 1

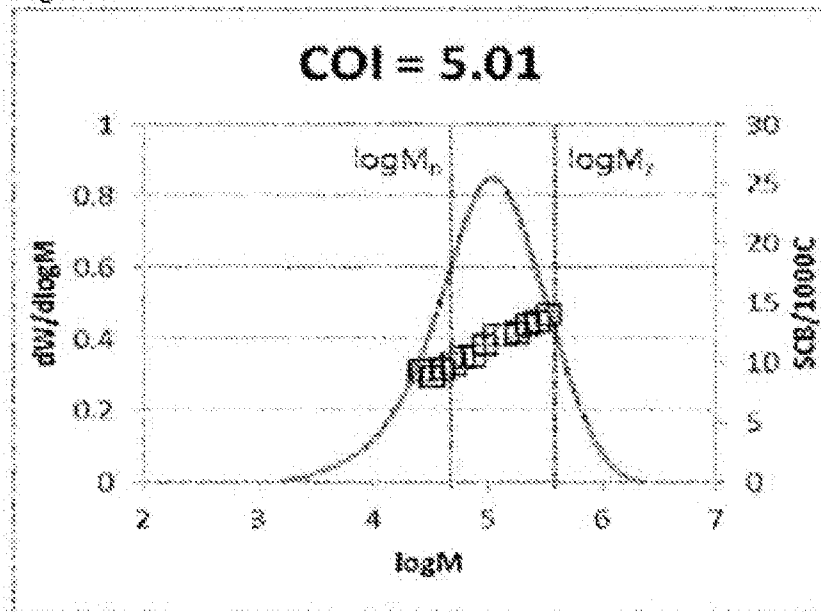


Figura 2

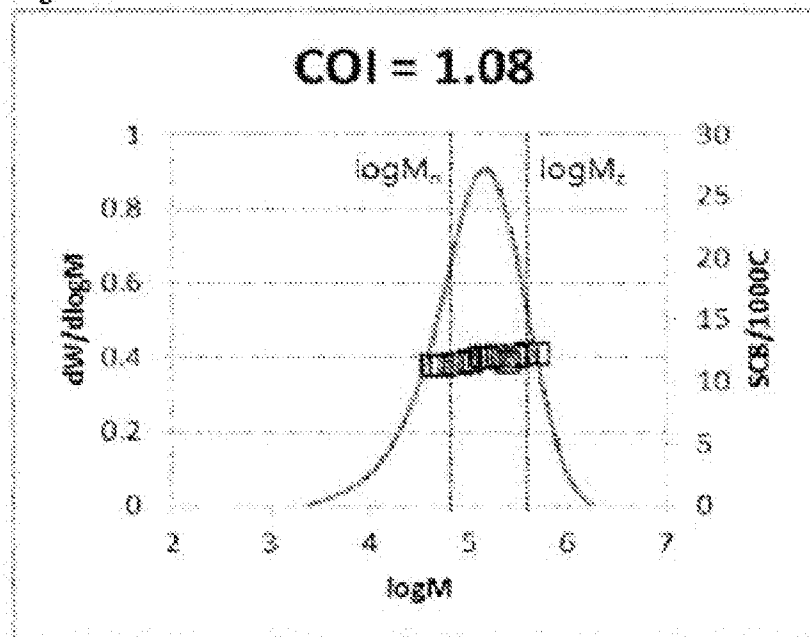


Figura 3

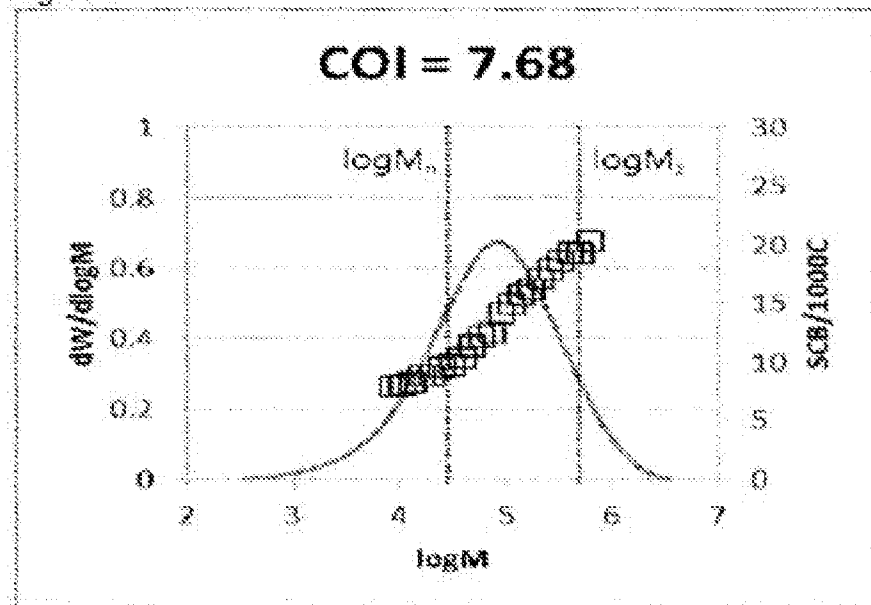


Figura 4

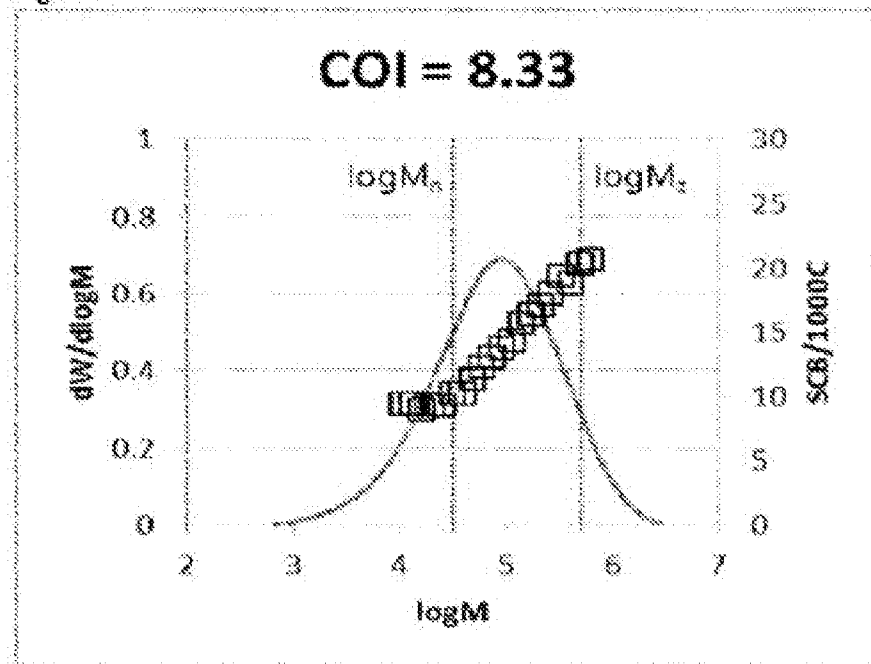


Figura 5

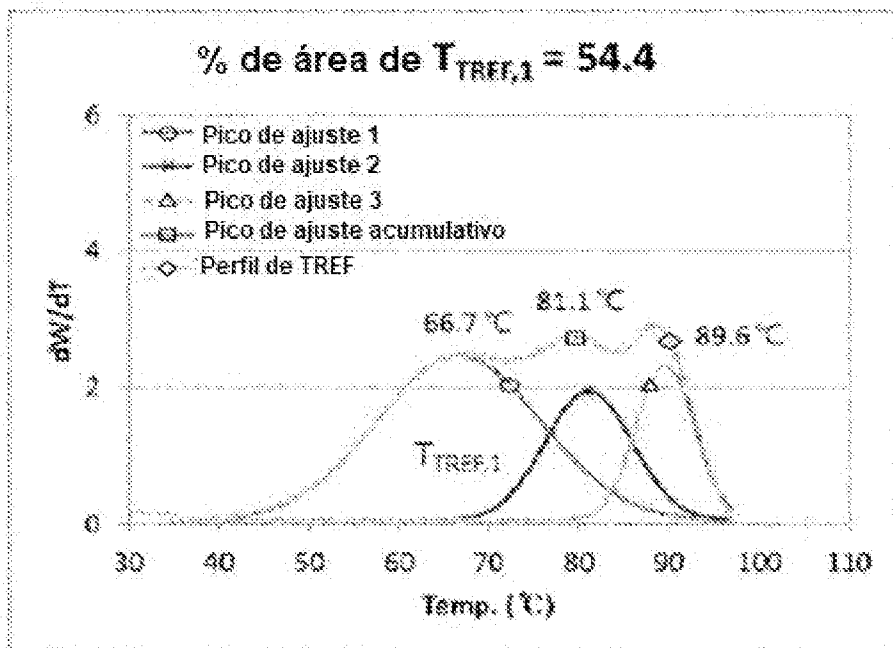


Figura 6

