

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 186**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/08** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08L 101/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.12.2012 PCT/JP2012/083617**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13099927**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2012 E 12861716 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2799486**

54 Título: **Composición de polímero a base de etileno y cuerpo moldeado obtenido a partir de la misma**

30 Prioridad:

**28.12.2011 JP 2011288417**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.11.2017**

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (50.0%)**  
**5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome**  
**Minato-ku, Tokyo 105-7117, JP y**  
**PRIME POLYMER CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SATOH, YASUO y**  
**HARADA, YASUYUKI**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 643 186 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 polímero a base de etileno y cuerpo moldeado obtenido a partir de la misma

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de polímero de etileno que tiene una capacidad de conformación particularmente superior a la de los polímeros de etileno conocidos y que tiene una excelente resistencia mecánica; la presente invención también se refiere a un artículo conformado, a una película y una película de múltiples capas formada por dicha composición de polímero de etileno.

**Antecedentes de la técnica**

Los polímeros de etileno se pueden conformar mediante una variedad de técnicas de conformación y usarse en una amplia selección de aplicaciones. Las características de demanda de los polímeros de etileno varían en base a dichas técnicas de conformación y aplicaciones. En caso de formarse una película colada con un troquel en T, se produce un fenómeno denominado angostamiento, en el que la película se encoge en la dirección desde sus bordes hasta el centro. Este fenómeno reduce la anchura de la película y hace que el espesor de la película sea mayor en los bordes de la misma que en la parte central, lo que produce una disminución del rendimiento del producto. Para minimizar la aparición del angostamiento, se selecciona preferentemente un polímero de etileno que tenga una tensión de fusión elevada con respecto al peso molecular de la misma. Dicha propiedad es necesaria para eliminar la caída o la rotura de un material en el moldeo por soplado o para evitar el movimiento o la rotura de una burbuja en el moldeo por inflado.

En caso de formarse una película colada con un troquel en T, en algunos casos, se produce un fenómeno denominado pulsación (también denominado "resonancia de estirado"), en el que una película tiene una variación regular en el espesor de la misma en la dirección en la que se estira la película. La pulsación hace que la película tenga un grosor irregular haciendo que la película tenga una variación en su resistencia mecánica. Por lo tanto, con el fin de producir de manera estable una película que tenga un espesor uniforme, se evita de forma adecuada la aparición de la pulsación. Se cree que, para reducir la pulsación, se requiere una propiedad de la resina en la que el endurecimiento por deformación en la viscosidad de alargamiento se vea potenciado por el aumento de una velocidad de la deformación (por ejemplo, véase el Documento no de patente 1).

Un polímero de etileno formado mediante el uso de un catalizador de metaloceno tiene una excelente resistencia mecánica, tal como resistencia a la tracción, resistencia al desgarramiento y resistencia al impacto, pero tiene una baja tensión de fusión con el resultado de que es probable que se produzca un gran grado de angostamiento. Además, dado que dicho polímero de etileno no tiene una propiedad de modo que el endurecimiento por deformación en la viscosidad de alargamiento se potencie por un aumento de una velocidad de la deformación, es probable que se produzca la pulsación.

Se sabe que un polietileno de baja densidad y alta presión tiene una tensión de fusión superior a la de un polímero de etileno formado mediante el uso de un catalizador de metaloceno y, por tanto, tiene una excelente capacidad de conformación en términos de la aparición del angostamiento. Además, también se sabe que, dado que dicho polietileno de baja densidad y alta presión tiene la propiedad de permitir que el endurecimiento por deformación en la viscosidad de alargamiento se potencie mediante el aumento de una velocidad de la deformación, no se produce la pulsación. Sin embargo, dicho polietileno de baja densidad y alta presión tiende a tener una resistencia mecánica insatisfactoria, tal como resistencia a la tracción, resistencia al desgarramiento y resistencia al impacto.

Se ha propuesto una composición de un polímero de etileno formado mediante el uso de un catalizador de metaloceno y un polietileno de baja densidad y alta presión como un polímero de etileno que puede resolver un problema de capacidad de conformación, tal como el angostamiento y la pulsación en la formación con un troquel en T y la inestabilidad de la burbuja en el moldeo por inflado, y que tiene una resistencia mecánica (para ejemplo, Documento de patente 1). Se anticipa, sin embargo, que la cantidad excesiva de polietileno de baja densidad y alta presión deteriora la resistencia mecánica tal como la resistencia a la tracción, la resistencia al desgarramiento y la resistencia al impacto. En caso de que la cantidad del polietileno de baja densidad y alta presión sea insuficiente, la tensión de fusión no se mejora completamente; por lo tanto, se anticipa que la capacidad de conformación se verá afectada, tal como un gran grado de angostamiento.

Para resolver dichos problemas, se ha desvelado una variedad de polímeros de etileno en los que se ha introducido la ramificación de cadena larga mediante un catalizador de metaloceno. El Documento de patente 2 desvela un polímero de etileno producido mediante polimerización en solución en presencia de un catalizador compuesto de dicloruro de etilenbis(indenil)hafnio y metilaluminóxano, el Documento de patente 3 desvela un polímero de etileno producido mediante polimerización en fase vapor en presencia de un catalizador soportado con sílice compuesto de dicloruro de etilenbis(indenil)circonio y metilaluminóxano, el Documento de patente 4 desvela un polímero de etileno producido por polimerización en solución en presencia de un catalizador de geometría constreñida, y el Documento de patente 5 desvela un polímero de etileno producido a través de polimerización en fase vapor en presencia de un

catalizador soportado por sílice compuesto de isómeros racémicos y meso de dicloruro de dimetilsililenobis(2-metilindenil)circonio y metilaluminoxano. El Documento de patente 6 desvela un ejemplo de un experimento en el que se usa dicho catalizador. En cada divulgación, el polímero de etileno tiene una alta tensión de fusión y una excelente capacidad de conformación en comparación con un polímero de etileno lineal que no tiene ramificación de

5 cadena larga; sin embargo, se sabe que se sigue produciendo un gran grado de angostamiento. Se sabe que, a diferencia de un polietileno de baja densidad y alta presión, dichos polímeros de etileno no tienen una propiedad que permita que el endurecimiento por deformación en la viscosidad de alargamiento se vea potenciado por el aumento de una velocidad de la deformación; por lo tanto, el problema de la pulsación no se resuelve en los polímeros de etileno.

10 El Documento de patente 6 también desvela un polímero de etileno que satisface una relación específica entre la viscosidad de cizalla cero y el peso molecular medio en peso. En este polímero de etileno, la relación específica entre la viscosidad de cizalla cero y el peso molecular medio en peso se satisface con el resultado de que el polímero de etileno tiene una propiedad que permite que el endurecimiento por deformación en la viscosidad de

15 alargamiento se potencie mediante el aumento de una velocidad de la deformación, lo que permite una reducción de la pulsación. Además, dicho polímero de etileno tiene una capacidad de conformación superior a la de los polímeros de etileno convencionales, en los que se ha introducido la ramificación de cadena larga mediante el uso de un catalizador de metaloceno, y la resistencia mecánica de una película formada a partir de la misma es también buena en comparación con un polietileno de baja densidad y alta presión.

20 Sin embargo, en caso de que los polímeros de etileno se usen como materiales de envoltura o se usen para formar botes o tanques, se desea una mejora adicional de la resistencia mecánica para proteger el contenido. Además, también se desea la mejora de la capacidad de conformación adicional para potenciar aún más el rendimiento del producto.

25 En caso de usarse polímeros de etileno para formar películas, en general, se añade un agente antibloqueo para evitar el bloqueo; sin embargo, ha habido problemas tales como un efecto limitado del agente antibloqueo debido a una dispersión desigual del mismo y un mayor coste. Además, en algunas aplicaciones, el uso del agente antibloqueo no es adecuado en vista de la higiene del contenido. Por lo tanto, se desea el desarrollo de una película que tenga una alta resistencia al bloqueo sin el uso de un agente antibloqueo.

#### Lista de citas

##### Literatura de patentes

- 35 Documento de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H7-26079  
 Documento de patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H2-276807  
 Documento de patente 3: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H4-213309  
 Documento de patente 4: Publicación internacional n.º 93/08221  
 40 Documento de patente 5: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H8-311260  
 Documento de patente 6: Publicación internacional n.º 2006/080578.

##### Literatura no de patentes

- 45 Documento no de patente 1: Toshitaka Kanai; Akira Funaki, Sen'i Gakkaishi 1986, Vol. 41, T-1.

#### Sumario de la invención

##### Problema técnico

50 Los inventores han estudiado intensamente en vista de la circunstancia mencionada anteriormente y han encontrado que una composición que contiene dos polímeros de etileno con propiedades de fusión y estructuras moleculares específicas permite la estabilidad de la burbuja particularmente alta en el moldeo por inflado, una reducción del angostamiento en la formación con un troquel en T, la eliminación de la pulsación y una excelente resistencia

55 mecánica, y que una película formada a partir de la misma tiene una resistencia al bloqueo particularmente excelente, completándose así la presente invención.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de polímero de etileno que tenga una capacidad de conformación particularmente superior a la de los polímeros de etileno conocidos y que tenga una

60 excelente resistencia mecánica, y es otro objeto de la presente invención proporcionar un artículo conformado formado de dicho polímero de etileno, y una película y una película de múltiples capas que tengan una resistencia al bloqueo particularmente excelente.

##### Solución del problema

65 Una composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de la presente invención incluye un polímero de etileno ( $\alpha$ ) que es un

5 copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y que satisface cada uno de los siguientes requisitos (1) a (5); y un polímero de etileno ( $\beta$ ) que es un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y que satisface cada uno de los siguientes requisitos (1') a (3'), en el que la fracción de peso  $[W\alpha]$  del polímero de etileno ( $\alpha$ ) está en el intervalo de no menos de 0,2 y no más de 0,9, y la fracción de peso  $[W\beta]$  del polímero de etileno ( $\beta$ ) está en el intervalo de no menos de 0,1 y no más de 0,8 (la suma de  $W\alpha$  y  $W\beta$  es 1,0).

Polímero de etileno ( $\alpha$ ):

- 10 (1) un índice de fluidez (MFR) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg está en el intervalo de no menos de 0,1 g/10 min y no más de 30 g/10 min;
- (2) la densidad está en el intervalo de no menos de 875 kg/m<sup>3</sup> y no más de 945 kg/m<sup>3</sup>;
- 15 (3) la suma del número de ramificaciones de metilo  $[Me/(1000C)]$  y el número de ramificaciones de etilo  $[Et/(1000C)]$  por 1000 átomos de carbono en el análisis de RMN de <sup>13</sup>C  $[(Me + Et)/(1000C)]$  no es superior a 1,80;
- (4) una proporción  $\eta_0/PMp^{6,8}$  de la viscosidad de cizalla cero a 200 °C  $[\eta_0(P)]$  con respecto a un peso molecular medio en peso medido mediante GPC y viscosimetría (GPC-VISCO) a la potencia de 6,8 (PMp<sup>6,8</sup>) está en el intervalo de no menos de  $0,03 \times 10^{-30}$  y no más de  $7,5 \times 10^{-30}$ ; y
- 20 (5) una proporción  $[\eta]/PMp^{0,776}$  de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C  $[[\eta](dl/g)]$  con respecto a un peso molecular medio en peso medido mediante GPC y viscosimetría (GPC-VISCO) a la potencia de 0,776 (PMp<sup>0,776</sup>) está en el intervalo de no menos de  $0,90 \times 10^{-4}$  y no más de  $1,65 \times 10^{-4}$ ;

Polímero de etileno ( $\beta$ ):

- 25 (1') un índice de fluidez (MFR) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg está en el intervalo de no menos de 0,1 g/10 min y no más de 10 g/10 min;
- (2') la suma del número de ramificaciones de metilo  $[Me/(1000C)]$  y el número de ramificaciones de etilo  $[Et/(1000C)]$  por 1000 átomos de carbono en el análisis de RMN de <sup>13</sup>C  $[(Me + Et)/(1000C)]$  no es superior a 1,80; y
- 30 (3') una proporción  $[\eta]/PMp^{0,776}$  de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C  $[[\eta](dl/g)]$  con respecto a un peso molecular medio en peso medido mediante GPC y viscosimetría (GPC-VISCO) a la potencia de 0,776 (PMp<sup>0,776</sup>) está en el intervalo de no menos de  $1,90 \times 10^{-4}$  y no más de  $2,80 \times 10^{-4}$ .

35 Es preferible que la tensión de fusión  $[MT\gamma(g)]$  de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de la presente invención a 190 °C, la tensión de fusión  $[MT\alpha(g)]$  del polímero de etileno ( $\alpha$ ), la tensión de fusión  $[MT\beta(g)]$  del polímero de etileno ( $\beta$ ), y la  $W\alpha$  y la  $W\beta$  satisfagan la siguiente ecuación (Ec-1-1).

$$1,2 < MT\gamma / (MT\alpha \times W\alpha + MT\beta \times W\beta) \leq 3,0 \quad \dots (Ec-1-1)$$

40 La composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de la presente invención puede incluir además una resina termoplástica distinta del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y del polímero de etileno ( $\beta$ ).

45 Una película y un artículo conformado de la presente invención pueden estar formados de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ). La película de la presente invención tiende a tener una excelente resistencia al bloqueo sin el uso de un agente antibloqueo.

50 Una película de múltiples capas de la presente invención tiene al menos una capa superficial que es una capa formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ). La capa superficial formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) preferentemente está exenta de un agente antibloqueo.

#### Efectos ventajosos de la invención

55 De acuerdo con la presente invención, se puede producir la composición de polímero de etileno que tiene una capacidad de conformación particularmente excelente, un artículo conformado que tiene una excelente resistencia mecánica, y una película y una película de múltiples capas que tiene una resistencia al bloqueo particularmente excelente.

#### Descripción de las realizaciones

60 Ahora, se describirán específicamente la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de acuerdo con la presente invención, y los polímeros de etileno ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) que son componentes de la misma.

## &lt;Componentes&gt;

Polímero de etileno ( $\alpha$ ):

5 El polímero de etileno ( $\alpha$ ) de acuerdo con la presente invención es un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. En caso de emplearse una  $\alpha$ -olefina que tiene 4 átomos de carbono, se usa preferentemente una  $\alpha$ -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono en combinación. Los ejemplos de la  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, que se usa para la copolimerización con etileno, incluyen 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.

El polímero de etileno ( $\alpha$ ) tiene características que satisfacen los siguientes requisitos (1) a (5).

15 (1) un índice de fluidez (MFR) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg está en el intervalo de no menos de 0,1 g/10 min y no más de 30 g/10 min. El límite inferior del intervalo es preferentemente 0,5 g/10 min, y más preferentemente 1,0 g/10 min; el límite superior del mismo es preferentemente 10 g/10 min, y más preferentemente 5,0 g/10 min. En caso de que el índice de fluidez (MFR) sea superior o igual al límite inferior anteriormente mencionado, la viscosidad de cizalla de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) no es innecesariamente alta y tiene una buena capacidad de conformación. En caso de que el índice de fluidez (MFR) sea inferior o igual al límite superior anteriormente mencionado, la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene una buena resistencia mecánica tal como resistencia a la tracción y resistencia de sellado térmico.

20 Un índice de fluidez (MFR) depende enormemente de un peso molecular; cuanto mayor sea el peso molecular, menor será el índice de fluidez (MFR), y cuanto menor sea el peso molecular, mayor será el índice de fluidez (MFR). Se sabe que el peso molecular de un polímero de etileno se determina por una proporción de la composición del hidrógeno con respecto al etileno (hidrógeno/etileno) en un sistema de polimerización (por ejemplo, Kazuo Soga *et al.*, "Catalytic Olefin Polymerization"; Kodansha Scientific Ltd: 1990; pág. 376). Por lo tanto, el índice de fluidez (MFR) del polímero de etileno ( $\alpha$ ) se puede ajustar cambiando la proporción de la composición de hidrógeno/etileno.

30 El índice de fluidez (MFR) se mide a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con la norma ASTM D 1238-89.

El MFR del polímero de etileno ( $\alpha$ ) también se denomina "MFR $\alpha$ " para distinguir entre el MFR del polímero de etileno ( $\beta$ ) que se describirá más adelante.

35 (2) la densidad está en el intervalo de no menos de 875 kg/m<sup>3</sup> y no más de 945 kg/m<sup>3</sup>. El límite inferior es preferentemente de 885 kg/m<sup>3</sup>, y más preferentemente de 900 kg/m<sup>3</sup>; el límite superior es preferentemente de 935 kg/m<sup>3</sup>, y más preferentemente de 930 kg/m<sup>3</sup>. A una densidad superior o igual al límite inferior, la superficie de una película formada por la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) es menos pegajosa, y la película tiene una excelente resistencia al bloqueo; a una densidad inferior o igual al límite superior, una película formada por la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene una buena resistencia al impacto y resistencia mecánica tal como la resistencia de sellado térmico y la resistencia a la rotura.

40 La densidad depende del contenido de  $\alpha$ -olefina en el polímero de etileno; cuanto menor sea el contenido de  $\alpha$ -olefina, mayor será la densidad, y cuanto mayor sea el contenido de  $\alpha$ -olefina, menor será la densidad. Se sabe que el contenido de  $\alpha$ -olefina del polímero de etileno se determina basándose en la proporción de la composición de la  $\alpha$ -olefina con respecto al etileno ( $\alpha$ -olefina/etileno) en un sistema de polimerización (por ejemplo, Walter Kaminsky, *Makromol. Chem.* 193, 1992, pág. 606). Por lo tanto, el cambio la proporción de la composición de  $\alpha$ -olefina/etileno permite la producción de un polímero de etileno que tiene una densidad que satisface el intervalo anteriormente mencionado.

La densidad se mide de acuerdo con la norma JIS K 7112; se calienta una cadena obtenida en la medida de un MFR a 100 °C durante una hora y posteriormente se deja reposar a temperatura ambiente durante una hora, y a continuación se mide su densidad mediante un método de tubo de gradiente de densidad.

50 (3) la suma del número de ramificaciones de metilo [Me/(1000C)] y el número de ramificaciones de etilo [Et/(1000C)] por 1000 átomos de carbono en el análisis de RMN de <sup>13</sup>C [(Me + Et) / (1000C)] no es superior a 1,80; preferentemente no es superior a 1,30, más preferentemente no es superior a 0,80, y más preferentemente no es superior a 0,50. El número de ramificaciones de metilo y el número de ramificaciones de etilo se definen cada uno en el presente documento como el número por 1.000 átomos de carbono como se describe a continuación. Se sabe que, si la ramificación de cadena corta, tal como la ramificación de metilo y la ramificación de etilo, está presente en un polímero de etileno, la ramificación de cadena corta se incorpora en el cristal y, por tanto, la separación interplanar del cristal se aumenta con el resultado de que se reduce la resistencia mecánica de la resina (por ejemplo, Zenjiro Osawa *et al.*, "Koubunshi no jumyou yosoku to choujumyouka gijutsu"; NTS Inc: 2002; pág. 481). Por lo tanto, en caso de que la suma del número de ramificaciones de metilo y del número de ramificaciones de etilo (A + B) no sea superior a 1,8, la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene una buena resistencia mecánica.

60 El número de ramificaciones de metilo y el número de ramificaciones de etilo de un polímero de etileno dependen enormemente de un proceso de polimerización del polímero de etileno, y el número de ramificaciones de metilo y el número de ramificaciones de etilo son mayores en un polímero de etileno producido mediante la polimerización de radicales de alta presión que en un polímero de etileno producido mediante la polimerización de coordinación que implica el uso de un catalizador de Ziegler. En la polimerización de coordinación, el número de

ramificaciones de metilo y el número de ramificaciones de etilo de un polímero de etileno dependen enormemente de una proporción de la composición del propileno con respecto al etileno y de una proporción de la composición del 1-buteno con respecto al etileno en un sistema de polimerización (propileno/etileno y 1-buteno/etileno). Por lo tanto, con el cambio de la proporción de la composición del 1-buteno/etileno se permite

ajustar la suma (A + B) del número de ramificaciones de metilo y del número de ramificaciones de etilo en un copolímero de etileno polímero. El número de ramificaciones de metilo y el número de ramificaciones de etilo se determinan como sigue en un análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$ . El análisis se lleva a cabo con un aparato de resonancia magnética nuclear ECP500 (1H: 500 MHz) fabricado por JEOL Ltd. en la integración de 10000 veces a 30000 veces. El máximo del metileno de la cadena principal (29,97 ppm) se emplea como la referencia de desplazamiento químico. En un tubo de vidrio de cuarzo disponible en el mercado usado para el análisis de RMN y que tiene un diámetro de 10 mm, se colocan de 250 a 400 mg de una muestra y 3 ml de una solución mixta de 5:1 (proporción en volumen) de o-diclorobenceno de calidad especial fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. y benceno-d6 fabricado por ISOTEC, y se calienta el contenido a 120 °C y se dispersa uniformemente. La absorción en un espectro de RMN se asigna de acuerdo con Kagaku Ryouiki Zoukan vol. 141 "NMR-Sousetsu to Jikken Guide [I]"; pág. 132 a 133. En particular, el número de ramificaciones de metilo por 1.000 átomos de carbono, es decir, el número de ramificaciones de metilo por 1.000 átomos de carbono que constituyen la cadena polimérica de un polímero de etileno se calcula a partir de una proporción de la intensidad integrada de absorción de los grupos metilo derivados de la ramificación de metilo (19,9 ppm) con respecto a la suma integral de la absorción observada en el intervalo de 5 a 45 ppm. El número de ramificaciones de etilo se calcula a partir de una proporción de intensidad integrada de absorción de los grupos etilo derivados de las ramificaciones de etilo (10,8 ppm) con respecto a la suma integral de la absorción observada en el intervalo de 5 a 45 ppm.

(4) una proporción  $\eta_0/\text{Pmp}^{6,8}$  de la viscosidad de cizalla cero a 200 °C [ $\eta_0(\text{P})$ ] con respecto al peso molecular medio en peso medido mediante GPC y viscosimetría (GPC-VISCO) a la potencia de 6,8 (Pmp<sup>6,8</sup>) está en el intervalo de no menos de  $0,03 \times 10^{-30}$  y no más de  $7,5 \times 10^{-30}$ . En particular, en el polímero de etileno ( $\alpha$ ) usado en la presente invención,  $\eta_0$  y Pmp satisfacen la Ecuación (Ec-2)

$$0,03 \times 10^{-30} \leq \eta_0/\text{Pmp}^{6,8} \leq 7,5 \times 10^{-30} \text{ ----- (Ec-2)}$$

El límite inferior es preferentemente  $0,05 \times 10^{-30}$ , y más preferentemente  $0,8 \times 10^{-30}$ ; el límite superior es preferentemente  $5,0 \times 10^{-30}$ , y más preferentemente  $3,0 \times 10^{-30}$ .

Permitir que  $\eta_0/\text{Pmp}^{6,8}$  esté en el intervalo de no menos de  $0,03 \times 10^{-30}$  y no más de  $7,5 \times 10^{-30}$  es equivalente a que, en la representación logarítmica doble de  $\eta_0$  y Pmp,  $\log(\eta_0)$  y  $\log \text{Pmp}$  están en una región definida por la ecuación (Ec-2').

$$6,8 \text{ Log}(\text{Pmp}) - 31,523 \leq \text{Log}(\eta_0) \leq 6,8 \text{ Log}(\text{Pmp}) - 29,125 \text{ -----(Ec-2')}$$

En la representación logarítmica doble de la viscosidad de cizalla cero [ $\eta_0(\text{P})$ ] con respecto a un peso molecular medio en peso (Pmp), un polímero de etileno que no tiene ramificación de cadena larga, sino una estructura lineal, y que no tiene una propiedad que permita que el endurecimiento por deformación en la viscosidad de alargamiento se potencie mediante el aumento de una velocidad de deformación sigue un tipo potencial con una pendiente de 3,4. Por otra parte, se sabe que un polímero de etileno que tiene un número de ramificaciones de cadena larga relativamente cortas y que tiene una propiedad que permite que el endurecimiento por deformación en la viscosidad de alargamiento se potencie por el aumento en una velocidad de deformación tiene una viscosidad de cizalla cero [ $\eta_0(\text{P})$ ] inferior a un valor obtenido por un tipo potencial y que la pendiente de la misma es superior a 3,4 (C Gabriel; H. Munstedt, *J. Rheol.*, 47(3); 2003; 619 y H. Munstedt; D. Auhl, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*; 2005; 128 and 62-69), y se puede emplear empíricamente una pendiente de 6,8. La determinación de una proporción de  $\eta_0$  con respecto al Pmp<sup>6,8</sup> también se desvela en la publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2011-1545.

En caso de que la viscosidad de cizalla cero [ $\eta_0(\text{P})$ ] del polímero de etileno ( $\alpha$ ) a 200 °C no sea superior a  $7,5 \times 10^{-30}$  x Pmp<sup>6,8</sup>, es menos probable que sufra la aparición de pulsación.

Además,  $\eta_0/\text{Pmp}^{6,8}$  que está en el intervalo mencionado anteriormente da un efecto en el que una película formada a partir del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y una película formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tienen ambas una resistencia al bloqueo significativamente excelente. Se presume que dicho efecto puede desarrollarse por la siguiente razón.

Se sabe que la formación de rugosidad fina en la superficie de una película permite que la resistencia de bloqueo sea notablemente mejor. Después de que una resina fundida fluya hacia un troquel, se genera tensión extensional debido a un flujo extensional. En caso de que la tensión extensional supere un valor crítico, se produce una fractura frágil y un flujo inestable a la salida del troquel, que se denomina "fractura por fusión", que conduce a la formación de rugosidad fina sobre la superficie de un artículo moldeado (F. N. Cogswell, "Polymer Melt Rheology"; Wiley, 1981).

$\eta_0/\text{Pmp}^{6,8}$  que está en el intervalo mencionado anteriormente permite el aumento de la tensión extensional a una

velocidad de deformación empleada en los procesos de conformación generales con el resultado de que se genera fractura de fusión. Dado que la fractura de fusión permite la formación de rugosidad fina sobre la superficie de una película, la película resultante tiene una resistencia al bloqueo significativamente excelente.

5 Se sabe que el número de ramificaciones de cadena larga y la longitud de las mismas tienen un fuerte efecto sobre la tensión extensional; a medida que aumenta el número de ramificaciones de cadena larga y, a medida que aumenta su longitud, se mejora la tensión extensional. Se cree que el número de ramificaciones de cadena larga es probable que sea insuficiente cuando  $\eta_0/\text{PMp}^{6,8}$  es mayor que el límite superior y la longitud de las ramificaciones de cadena larga es probable que sea insuficiente cuando  $\eta_0/\text{PMp}^{6,8}$  es menor que el límite inferior.

10 Se cree que la relación entre la viscosidad de cizalla cero  $[\eta_0(P)]$  y el peso molecular medio en peso (PMp) depende de la cantidad y de la longitud de la ramificación de cadena larga contenida en un polímero de etileno. En particular, cuanto mayor sea la cantidad de ramificación de cadena larga, o cuanto más corta sea la longitud de la ramificación de cadena larga, más se aproximará la viscosidad de cizalla cero  $[\eta_0(P)]$  al límite inferior del intervalo anteriormente mencionado; cuanto menor sea la cantidad de la ramificación de cadena larga o cuanto más larga sea la longitud de la ramificación de cadena larga, más se aproximará la viscosidad de cizalla cero  $[\eta_0(P)]$  al límite superior del intervalo anteriormente mencionado.

15 La "ramificación de cadena larga" se define en el presente documento como una estructura ramificada que tiene una longitud superior o igual al peso molecular de enmarañamiento (Me) en un polímero de etileno, y se sabe que la introducción de dicha ramificación de cadena larga permite cambios significativos en las propiedades de fusión y la capacidad de procesamiento del polímero de etileno (para ejemplo, Kazuo Matsuura *et al.*, Polyethylene Gijutsu Dokuhon; Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd: 2001; pág. 32 y 36). Como se describe a continuación, el polímero de etileno ( $\alpha$ ) de acuerdo con la presente invención se puede producir, por ejemplo, mediante la polimerización de olefinas que contiene los componentes (A), (B) y (C), y que se describirá en el apartado de "Catalizador para la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ )".

20 Los inventores suponen que la ramificación de cadena larga se genera en el polímero de etileno ( $\alpha$ ) a través del siguiente proceso en el mecanismo sintético del polímero de etileno usado en la presente invención: Se copolimerizan etileno y una  $\alpha$ -olefina que tienen de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un componente de catalizador de la polimerización de olefinas que contiene los componentes (A) y (C) y, opcionalmente, un soporte sólido (S) que se describirá más adelante en el apartado "Catalizador para la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ )" para dar un " macromonomero" que tiene un peso molecular medio en número que varía de no menos de 4.000 y no más de 20.000, preferentemente no menos de 4.000 y no más de 15.000, que es un polímero que tiene un grupo vinilo en un extremo del mismo; y después se lleva a cabo la copolimerización del macromonomero con la ayuda de un componente de catalizador de la polimerización de olefinas que contiene los componentes (B) y (C) y, opcionalmente, un soporte sólido (S) para ser competitivos en la polimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

40 Cuando mayor es una proporción de la composición del macromonomero con respecto al etileno ( $[\text{macromonomero}]/[\text{etileno}]$ ) en un sistema de polimerización, mayor es el contenido de ramificación de cadena larga. El aumento del porcentaje del componente (A) en el catalizador de la polimerización de olefinas, es decir, una proporción molar  $([A]/[A + B])$  del componente (A) con respecto a la suma de los componentes (A) y (B) permite mejorar la proporción de la composición de  $[\text{macromonomero}]/[\text{etileno}]$ ; por lo tanto, el aumento de la proporción molar  $([A]/[A + B])$  conduce a una mejora en el contenido de ramificación de cadena larga. El aumento de la proporción de la composición del hidrógeno con respecto al etileno (hidrógeno/etileno) en un sistema de polimerización permite la reducción del peso molecular del macromonomero, de manera que se disminuye la longitud de la ramificación de cadena larga que se introduce en el polímero de etileno.

50 Por consiguiente, el cambio de las proporciones de  $[A]/[A + B]$  y de hidrógeno/etileno permite la producción de un polímero de etileno que tiene  $\eta_0/\text{PMp}^{6,8}$  que satisface el intervalo anteriormente mencionado.

55 Por otra parte, las condiciones de polimerización para controlar el contenido de ramificación de cadena larga se desvelan en, por ejemplo, el documento WO 2007/034920.

La viscosidad de cizalla cero a 200 °C  $[\eta_0(P)]$  se determina de la siguiente manera.

60 Se mide la varianza de la viscosidad de cizalla a la velocidad angular  $[\omega(\text{rad/s})]$  a una temperatura de medición de 200 °C ( $\eta^*$ ) en el intervalo de  $0,01 \leq \omega \leq 100$ . En la medición, se usa un aparato de medición de la viscoelasticidad Physica MCR301 fabricado por Anton Paar GmbH. Se usa una placa paralela que tiene un tamaño de 25 mm $\phi$  como soporte de muestras, y el espesor de una muestra es de aproximadamente 2,0 mm. La medición se lleva a cabo a cinco puntos por dígito de  $\omega$ . La cantidad de deformación se selecciona apropiadamente del intervalo del 3 al 10 % para permitir la detección del par en el intervalo de medición y para evitar el par. La muestra usada en la medición de la viscosidad de cizalla se prepara mediante la conformación de prensa con una máquina de conformación de prensa fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation en las siguientes condiciones tales como tener un

espesor de 2 mm: temperatura de precalentamiento de 190 °C, tiempo de precalentamiento de 5 minutos, temperatura de calentamiento de 190 °C, tiempo de calentamiento de 2 minutos, presión de calentamiento de 100 kgf/cm<sup>2</sup>, temperatura de enfriamiento de 20 °C, tiempo de enfriamiento de 5 minutos, y presión de enfriamiento de 100 kgf/cm<sup>2</sup>.

5 La viscosidad de cizalla cero  $\eta_0$  se puede calcular ajustando el modelo de Carreau representado por la ecuación (Ec-3) a una curva reológica obtenida realmente [varianza de la viscosidad de cizalla a la velocidad angular ( $\omega$ ) ( $\eta^*$ )] mediante un método no lineal de mínimos cuadrados.

$$\eta^* = \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{(n-1)/a} \quad \text{--- (Ec-3)}$$

10  $\lambda$  representa un parámetro con una dimensión de tiempo, y  $n$  representa un índice de tipo potencial de un material. El ajuste mediante un método de mínimos cuadrados no lineal se lleva a cabo de manera que  $d$  en la ecuación (Ec-4) se reduzca al mínimo.  
[Mat. 1]

$$d = \sum_{\omega=0,02512}^{100} [Log_{10}\eta_{exp}(\omega) - Log_{10}\eta_{calc}(\omega)]^2 \quad \dots \text{ (Ec-4)}$$

15  $\eta_{exp}(\omega)$  representa viscosidad de cizalla medida realmente, y  $\eta_{calc}(\omega)$  representa viscosidad de cizalla calculada a partir del modelo Carreau.

20 Un peso molecular medio en peso (PMp) se mide de la siguiente manera mediante GPC y viscosimetría con GPC/V2000 fabricado por Waters Corporation.

25 Una columna de seguridad que se usará es una Shodex AT-G, las columnas analíticas que se usarán son dos columnas AT-806, y los detectores que se usarán son un refractómetro diferencial y un viscosímetro de tres capilares. Una temperatura de la columna es de 145 °C, una fase móvil que se usará es o-diclorobenceno que contiene el 0,3 % en peso de BHT como antioxidante, un caudal es de 1,0 ml/min, y una concentración de la muestra es del 0,1 % en peso. El poliestireno convencional que se usará está fabricado por TOSOH CORPORATION. En el cálculo del peso molecular, se calcula una viscosidad real con el viscosímetro y el refractómetro, y un peso molecular medio en peso (PMp) se calcula por calibración universal basada en la viscosidad real.

30 (5) una proporción  $[\eta]/PMp^{0,776}$  de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C  $[\eta](dl/g)$  con respecto a un peso molecular medio en peso medido mediante GPC y viscosimetría (GPC-VISCO) a la potencia de 0,776 ( $PMp^{0,776}$ ) está en el intervalo de no menos de  $1,90 \times 10^{-4}$  y no más de  $2,80 \times 10^{-4}$ . En particular, en el polímero de etileno ( $\alpha$ ) usado en la presente invención,  $[\eta]$  y PMp satisfacen la ecuación (Ec-5).

$$0,90 \times 10^{-4} \leq [\eta]/PMp^{0,776} \leq 1,65 \times 10^{-4} \quad \text{----- (Ec-5)}$$

40 El límite inferior es preferentemente  $0,95 \times 10^{-4}$ , y más preferentemente  $1,00 \times 10^{-4}$ ; el límite superior es preferentemente  $1,55 \times 10^{-4}$ , y más preferentemente  $1,45 \times 10^{-4}$ .

Permitir que  $[\eta]/PMp^{0,776}$  esté en el intervalo de no menos de  $0,90 \times 10^{-4}$  y no más de  $1,65 \times 10^{-4}$  es equivalente a que, en la representación logarítmica doble de  $[\eta]$  y PMp,  $\log([\eta])$  y  $\log(PMp)$  están en una región definida por la ecuación (Ec-5').

$$0,776 \text{ Log (PMp) } - 4,046 \leq \text{Log } ([\eta]) \leq 0,776 \text{ Log (PMp) } - 3,783 \quad \text{----- (Ec-5')}$$

45 Se sabe que la introducción de la ramificación de cadena larga en un polímero de etileno permite que la viscosidad intrínseca  $[\eta](dl/g)$  sea baja en proporción con el peso molecular del mismo en comparación con un polímero de etileno lineal que no tenga de ramificación de cadena larga (por ejemplo, Walther Burchard, "ADVANCES IN POLYMER SCIENCE", Branched Polymer II; 1999; 143; pág. 137).

50 Ha habido un informe en el que, de acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, la  $[\eta]$  del polietileno está en proporción con respecto a  $Mv$  a la potencia de 0,7, la  $[\eta]$  del polipropileno es en proporción con respecto al PMp a la potencia de 0,80, y la  $[\eta]$  de poli-4-metil-1-penteno está en proporción con respecto a PMn a la potencia de 0,81 (por ejemplo, R. Chiang, *J. Polym. Sci.*, 36, 91 (1959): P.94, R. Chiang, *J. Polym. Sci.*, 28, 235 (1958): P.237, A. S.



Hoffman, B. A. Fries y P. C. Condit, *J. Polym. Sci. Parte C*, 4, 109 (1963): pág.119 Fig. 4).

El PMP a la potencia de 0,776 se determina como un índice representativo del copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y el requisito (5) especifica que la  $[\eta]$  de este copolímero es pequeña en proporción con el peso molecular del mismo, en comparación con los copolímeros de etileno convencionales; este enfoque se desvela en el Documento de patente 6.

Por consiguiente, en caso de que la  $[\eta]/PMp^{0,776}$  del polímero de etileno ( $\alpha$ ) sea inferior o igual al límite superior mencionado anteriormente, en especial no más de  $1,65 \times 10^{-4}$ , el polímero de etileno ( $\alpha$ ) tiene un número de ramificaciones de cadena larga que permite que la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tenga una excelente capacidad de conformación y fluidez.

Dado que el aumento del porcentaje del componente (A) contenido en el catalizador de la polimerización de olefinas ( $[A]/[A+B]$ ) conduce a un aumento del contenido de la ramificación de cadena larga como se ha descrito anteriormente, el cambio de la proporción de  $[A]/[A + B]$  permite la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ ) que tiene la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  anteriormente mencionada.

La viscosidad intrínseca  $[\eta]$ (dl/g) se mide de la siguiente manera con ayuda de un disolvente de decalina.

Se disuelven aproximadamente 20 mg de una muestra en 15 ml de decalina, y se mide la viscosidad específica  $\eta_{sp}$  en un baño de aceite a 135 °C. A continuación, se añaden además 5 ml de un disolvente de decalina a la solución de decalina para su dilución, y se mide su viscosidad específica  $\eta_{sp}$  de la misma manera. Se repite esta dilución dos veces más, y se determina el valor de  $\eta_{sp}/C$  obtenido por extrapolación de la concentración (C) a 0 como la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  (véase la ecuación (Ec-6)).

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0) \quad \text{-----} \quad (\text{Ec} - 6)$$

El polímero de etileno ( $\alpha$ ) satisface además preferentemente el siguiente requisito (6), además de los requisitos (1) a (5).

(6) Una proporción  $[MT\alpha/\eta^*(g/P)]$  de la tensión de fusión a 190 °C  $[MT\alpha \text{ (g)}]$  a la viscosidad de cizalla  $[\eta^*(P)]$  a 200 °C y a una velocidad angular de 1,0 rad/s está en el intervalo de no menos de  $1,0 \times 10^{-4}$  y no más de  $7,0 \times 10^{-4}$ . En particular, en el polímero de etileno ( $\alpha$ ) usado en la presente invención,  $MT\alpha$  y  $\eta^*$  satisfacen preferentemente la ecuación (Ec-7).

$$1,0 \times 10^{-4} \leq MT\alpha/\eta^* \leq 7,0 \times 10^{-4} \quad \text{----} \quad (\text{Ec-7})$$

El límite superior es preferentemente de  $5,0 \times 10^{-4}$ , y más preferentemente de  $3,0 \times 10^{-4}$ .

$[MT\alpha/\eta^*(g/P)]$  representa la viscosidad de fusión por viscosidad de cizalla unitaria, y una gran  $[MT\alpha/\eta^*(g/P)]$  conduce a una gran tensión de fusión con respecto a la viscosidad de cizalla. En particular, en caso de que  $[MT\alpha/\eta^*(g/P)]$  sea superior o igual al límite inferior, la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene un buen equilibrio entre las características de extrusión y la estabilidad de la burbuja o el angostamiento. En caso de que  $[MT\alpha/\eta^*(g/P)]$  sea inferior o igual al límite superior, la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) se puede procesar adecuadamente a alta velocidad.

Se cree que  $MT/\eta^*$  depende del contenido de ramificación de cadena larga del polímero de etileno; cuanto mayor sea el contenido de ramificación de cadena larga, mayor es  $MT/\eta^*$ , y cuanto menor sea el contenido de ramificación de cadena larga, menor es  $MT/\eta^*$ .

Dado que el aumento del porcentaje del componente (A) contenido en el catalizador de la polimerización de olefinas ( $[A]/[A+B]$ ) conduce a un aumento del contenido de la ramificación de cadena larga como se ha descrito anteriormente, el cambio de la proporción de  $[A]/[A + B]$  permite la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ ) en el que  $MT\alpha/\eta^*$  está en el intervalo anteriormente mencionado.

La tensión de fusión (MT) se mide de la siguiente manera.

La tensión de fusión (MT) se determina mediante la medición de la tensión generada en el estirado de un polímero fundido a una velocidad constante. En la medición, se usa un reómetro capilar CAPILOGRAPH 1B fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. Las condiciones de la medición son las siguientes: una temperatura de la resina de 190 °C, un tiempo de fusión de 6 minutos, un diámetro del tambor de 9,55 mm $\phi$ , una velocidad de extrusión de 15 mm/min, una velocidad de bobinado de 24 m/min (en caso de que se rompa filamento fundido, la velocidad de bobinado se reduce en 5 m/min), un diámetro de boquilla de 2,095 mm $\phi$ , y una longitud de boquilla de 8 mm.

Para determinar la viscosidad de cizalla ( $\eta^*$ ) a 200 °C y una velocidad angular de 1,0 rad/s, se mide la varianza de la viscosidad de cizalla a la velocidad angular [ $\omega$ (rad/s)] a una temperatura de medición de 200 °C ( $\eta^*$ ) en el intervalo de  $0,01 \leq \omega \leq 100$ . En la medición, se usa un aparato de medición de la viscoelasticidad Physica MCR301 fabricado por Anton Paar GmbH. Se usa una placa paralela que tiene un tamaño de 25 mm $\phi$  como soporte de muestras, y el espesor de una muestra es de aproximadamente 2,0 mm. La medición se lleva a cabo a cinco puntos por dígito de  $\omega$ . La cantidad de deformación se selecciona apropiadamente del intervalo del 3 al 10 % para permitir la detección del par en el intervalo de medición y para evitar el par. La muestra usada en la medición de la viscosidad de cizalla se prepara mediante la conformación de prensa con una máquina de conformación de prensa fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation en las siguientes condiciones tales como tener un espesor de 2 mm: temperatura de precalentamiento de 190 °C, tiempo de precalentamiento de 5 minutos, temperatura de calentamiento de 190 °C, tiempo de calentamiento de 2 minutos, presión de calentamiento de 100 kgf/cm<sup>2</sup>, temperatura de enfriamiento de 20 °C, tiempo de enfriamiento de 5 minutos, y presión de enfriamiento de 100 kgf/cm<sup>2</sup>.

El polímero de etileno ( $\alpha$ ) además satisface preferentemente la siguiente condición (7).

(7) El peso molecular de la mayor fracción de peso (máximo superior M) en una curva de distribución de peso molecular obtenida en el análisis de GPC está en el intervalo de no menos de  $1,0 \times 10^{4,20}$  y no más de  $1,0 \times 10^{4,60}$ . El límite inferior es preferentemente  $1,0 \times 10^{4,30}$ , y el límite superior es preferentemente  $1,0 \times 10^{4,50}$ .

Se sabe que un componente de bajo peso molecular tiene un fuerte efecto sobre la resistencia mecánica de un polímero de etileno. Se presume que la presencia de un componente de bajo peso molecular conduce a un aumento en el número de extremos moleculares que se supone que son puntos en los que la fractura se inicia con el resultado de que se reduce la resistencia mecánica (Kazuo Matsuura; Naotaka Mikami, "Polyethylene Gijutsu Dokuhon"; Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd: 2001; pág. 45). En caso de que el peso molecular de la mayor fracción de peso (máximo superior M) en una curva de distribución del peso molecular obtenida en el análisis de GPC no sea inferior a  $1,0 \times 10^{4,20}$ , la cantidad del componente de bajo peso molecular, que tiene un efecto adverso sobre la resistencia mecánica, es baja, lo que da una excelente resistencia mecánica.

Se sabe que el peso molecular de la mayor fracción de peso (máximo superior M) en una curva de distribución de peso molecular obtenida en el análisis de GPC se determina mediante una proporción de la composición del hidrógeno con respecto al etileno en un sistema de polimerización (hidrógeno/etileno) (por ejemplo, Kazuo Soga *et al.*, "Catalytic Olefin Polymerization"; Kodansha Scientific Ltd: 1990; pág. 376). Por consiguiente, el cambio de la proporción de la composición de hidrógeno/etileno permite el ajuste del peso molecular en la mayor fracción de peso (máximo superior M) en una curva de distribución del peso molecular.

El peso molecular de la mayor fracción de peso (máximo superior M) en una curva de distribución del peso molecular se obtiene con un cromatógrafo de permeación en gel alliance GPC2000 fabricado por Waters Corporation (cromatógrafo de exclusión de tamaño de alta temperatura) en las siguientes condiciones.

[Aparato usado y condiciones]

Software de análisis: sistema de datos de cromatografía Empower (Waters Corporation)

Columna: TSKgel GMH<sub>6</sub>-HT x 2 y TSKgel GMH<sub>6</sub>-HTL x 2

(diámetro interno: 7,5 mm y longitud: 30 cm, fabricada por TOSOH CORPORATION)

Fase móvil: o-diclorobenceno (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., compuesto químico de calidad especial)

Detector: refractómetro diferencial (incrustado en el aparato)

Temperatura de la columna: 140 °C

Caudal: 1,0 ml/min

Alimentación: 500 ml

Intervalo de tiempo de muestreo: un segundo

Concentración de la muestra: 0,15 % (p/v)

Calibración del peso molecular: poliestireno monodisperso (fabricado por TOSOH CORPORATION)/peso molecular de 495 a peso molecular de 20.600.000.

Se forma una curva de distribución del peso molecular en términos del peso molecular de polietileno basándose en los procedimientos de calibración general descritos en Z. Crubisic; P. Rempp; H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, B5, 1967, 753. El peso molecular en la mayor fracción de peso (máximo superior M) se calcula a partir de esta curva de distribución del peso molecular.

Polímero de etileno ( $\beta$ )

El polímero de etileno ( $\beta$ ) de acuerdo con la presente invención es un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, preferentemente un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. En caso de emplearse una  $\alpha$ -olefina que tiene 4 átomos de carbono, se usa preferentemente una  $\alpha$ -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono en combinación. Los ejemplos de la  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10

átomos de carbono, que se usa para la copolimerización con etileno, incluyen 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.

El polímero de etileno ( $\beta$ ) tiene características que satisfacen los siguientes requisitos (1') a (3').

- 5 (1') un índice de fluidez (MFR) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg está en el intervalo de no menos de 0,1 g/10 min y no más de 10 g/10 min. El límite inferior del intervalo es preferentemente 0,5 g/10 min, y más preferentemente 1,0 g/10 min; el límite superior del mismo es preferentemente 8,0 g/10 min, y más preferentemente 5,0 g/10 min. En caso de que el índice de fluidez (MFR) sea superior o igual al límite inferior, una película formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene un buen aspecto en el que se han reducido los ojos de pez. En caso de que el índice de fluidez (MFR) sea inferior o igual al límite superior, la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene una tensión de fusión elevada, que conduce a una buena capacidad de conformación tal como una alta estabilidad de la burbuja. En caso de que el índice de fluidez (MFR) sea superior al límite superior, la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene una tensión de fusión baja, lo que puede conducir a una capacidad de conformación alterada tal como una baja estabilidad de la burbuja. El MFR del polímero de etileno ( $\beta$ ) también se conoce como "MFR $\beta$ " para distinguirlo del MFR del copolímero de etileno polímero ( $\alpha$ ).
- 10 (2') la suma del número de ramificaciones de metilo [Me/(1000C)] y el número de ramificaciones de etilo [Et/(1000C)] por 1.000 átomos de carbono en el análisis de RMN de <sup>13</sup>C [(Me + Et)/(1000C)] no es superior a 1,80; preferentemente no es superior a 1,30, más preferentemente no es superior a 0,80, y más preferentemente no es superior a 0,50. En caso de que la suma del número de ramificaciones de metilo y del número de ramificaciones de etilo (A + B) sea inferior o igual al valor mencionado anteriormente, la composición de polimerización de etileno ( $\gamma$ ) tiene una buena resistencia mecánica.
- 15 (3') una proporción  $[\eta]/\text{PMp}^{0,776}$  de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C  $[\eta](\text{dl/g})$  con respecto a un peso molecular medio en peso medido mediante GPC y viscosimetría (GPC-VISCO) a la potencia de 0,776 ( $\text{PMp}^{0,776}$ ) está en el intervalo de no menos de  $1,90 \times 10^{-4}$  y no más de  $2,80 \times 10^{-4}$ . En particular, en el polímero de etileno ( $\beta$ ) usado en la presente invención,  $[\eta]$  y PMp satisfacen la ecuación (Ec-8).

$$1,90 \times 10^{-4} \leq [\eta]/\text{PMp}^{0,776} \leq 2,80 \times 10^{-4} \text{ ----- (Ec-8)}$$

- 30 Permitir que  $[\eta]/\text{PMp}^{0,776}$  esté en el intervalo de no menos de  $1,90 \times 10^{-4}$  y no más de  $2,80 \times 10^{-4}$  es equivalente a que, en la representación logarítmica doble de  $[\eta]$  y PMp,  $\log([\eta])$  y  $\log(\text{PMp})$  están en una región definida por la ecuación (Ec-8').

$$0,776 \text{ Log (PMp) } -3,721 \leq \text{Log } ([\eta]) \leq 0,776 \text{ Log (PMp) } -3,553 \text{ - - - - - (Ec-8')}$$

- 35 Se sabe que un polímero de etileno que no contiene ninguna ramificación de cadena larga tiene una gran viscosidad intrínseca  $[\eta](\text{dl/g})$  con respecto al peso molecular del mismo, en comparación con un polímero de etileno que tiene ramificación de cadena larga como se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, un polímero de etileno en el que  $[\eta]/\text{PMp}^{0,776}$  no es inferior a  $1,90 \times 10^{-4}$  es esencialmente un polímero de etileno lineal que no contiene ninguna ramificación de cadena larga. En la presente invención en la que se usa dicho polímero de etileno, la tensión de fusión de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) es aumentada, lo que permite una excelente estabilidad. El polímero de etileno ( $\beta$ ) además preferentemente satisface el siguiente requisito (4') además de los requisitos (1') a (3'). La densidad está en el intervalo de no menos de  $875 \text{ kg/m}^3$  y no más de  $970 \text{ kg/m}^3$ . El límite inferior es preferentemente de  $885 \text{ kg/m}^3$ , y el límite superior es preferentemente  $950 \text{ kg/m}^3$ . A una densidad superior o igual al límite inferior, la superficie de una película formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) es además menos pegajosa, y la película tiene una excelente resistencia al bloqueo; a una densidad inferior o igual al límite superior, una película formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene una resistencia al impacto mejor, y la resistencia mecánica tal como la resistencia de sellado térmico y la resistencia a la rotura.

50 <Composición de polímero de etileno ( $\gamma$ )>

- La composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de acuerdo con la presente invención contiene el polímero de etileno ( $\alpha$ ) y el polímero de etileno ( $\beta$ ); suponiendo que la suma de la fracción de peso  $[\text{W}\alpha]$  del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y la fracción de peso  $[\text{W}\beta]$  del polímero de etileno ( $\beta$ ) es 1,0,  $\text{W}\alpha$  está en el intervalo de no menos de 0,2 y no más de 0,9, y  $\text{W}\beta$  está en el intervalo de no menos de 0,1 y no más de 0,8. En este caso, la  $\text{W}\alpha$  está preferentemente en el intervalo de no menos de 0,2 y no más de 0,8, más preferentemente no menos de 0,3 y no más de 0,7. Dentro de dicho intervalo, la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene un buen equilibrio entre la resistencia mecánica y la procesabilidad de moldeo.

- 60 La tensión de fusión  $[\text{MT}\gamma(\text{g})]$  de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) a 190 °C, la tensión de fusión  $[\text{MT}\alpha(\text{g})]$  del polímero de etileno ( $\alpha$ ), la tensión de fusión  $[\text{MT}\beta(\text{g})]$  del polímero de etileno ( $\beta$ ), y la  $\text{W}\alpha$  y  $\text{W}\beta$  preferentemente

satisfacen la ecuación (Ec-1-1).

$$1,2 < MT_{\gamma}/(MT_{\alpha} \times W_{\alpha} + MT_{\beta} \times W_{\beta}) \leq 3,0 \quad \dots(\text{Ec-1-1})$$

La  $W_{\alpha}$  y  $W_{\beta}$  satisfacen preferentemente la ecuación (Ec-1-2)

$$1,2 < MT_{\gamma}/(MT_{\alpha} \times W_{\alpha} + MT_{\beta} \times W_{\beta}) \leq 2,8 \quad \dots(\text{Ec-1-2})$$

5

y más preferentemente satisfacen la ecuación (Ec-1-3).

$$1,2 < MT_{\gamma}/(MT_{\alpha} \times W_{\alpha} + MT_{\beta} \times W_{\beta}) \leq 2,5 \quad \dots(\text{Ec-1-3})$$

10

Cada una de las ecuaciones (Ec-1-1) a (Ec-1-3) muestra que la tensión de fusión ( $MT_{\gamma}$ ) de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) es superior a 1,2 veces un valor obtenido de la tensión de fusión ( $MT$ ) de cada componente suponiendo que la tensión de fusión ( $MT$ ) presenta aditividad basada en una fracción de peso, en una realización preferida de la presente invención. Es probable que una gran  $MT_{\gamma}$  potencie la estabilidad de la burbuja. En caso de que la  $MT_{\gamma}$  sea superior al límite superior, una velocidad de estirado tiende disminuirse en la formación de una película, lo que conduce a una reducción en la productividad.

15

Como el MFR del componente  $\beta$  es menor que el MFR del componente  $\alpha$ , en otras palabras, como  $MFR_{\beta}/MFR_{\alpha}$  se disminuye, el valor  $MT_{\gamma}$  en proporción con  $(MT_{\alpha} \times W_{\alpha} + MT_{\beta} \times W_{\beta})$  tiende a aumentar.  $MFR_{\beta}/MFR_{\alpha}$  está preferentemente en el intervalo de no menos de 0,01 y no más de 10. El límite inferior es preferentemente 0,1, y más preferentemente 0,2; el límite superior es preferentemente 7,0, y más preferentemente 5,0. En caso de que  $MFR_{\beta}/MFR_{\alpha}$  sea superior o igual al límite inferior, una película formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene un buen aspecto en el que se han reducido los ojos de pez. En caso de que el índice de fluidez (MFR) sea inferior o igual al límite superior anteriormente mencionado, la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) tiene una tensión de fusión elevada, lo que conduce a una buena capacidad de conformación tal como una alta estabilidad de la burbuja.

20

25

Se sabe que  $MT$  se ve muy afectada por la relajación de una cadena molecular en la deformación extensional; por lo tanto, cuanto menos probable sea que se relaje una cadena molecular, más  $MT$  tiende a aumentar.

30

Como se ha descrito anteriormente, se presume que  $[\eta]$  y  $PMP$  del polímero de etileno ( $\alpha$ ) satisfacen una relación específica y que el polímero de etileno ( $\alpha$ ) tiene ramificación de cadena larga. Los inventores tienen la siguiente idea: en caso de que el polímero de etileno ( $\alpha$ ) esté presente solo, sin la presencia del polímero de etileno ( $\beta$ ), no se forma un fuerte entrelazamiento de las cadenas moleculares que tienen ramificación de cadena larga en el polímero de etileno ( $\alpha$ ), debido al impedimento estérico. En lugar de ello, se forman principalmente un débil entrelazamiento de las cadenas moleculares que tienen ramificación de cadena larga y entrelazamiento de una cadena molecular que tiene ramificación de cadena larga y una sustancia de bajo peso molecular ( $MFR \geq 100 \text{ g}/10 \text{ min}$ ) que no tiene ramificación de cadena larga y que se supone que está contenida junto con la cadena molecular que tiene ramificación de cadena larga, y dicho entrelazamiento es la parte que es menos probable que se relaje en el polímero de etileno ( $\alpha$ ).

35

40

La mezcla del polímero de etileno ( $\alpha$ ) con el polímero de etileno ( $\beta$ ) que tiene un MFR específico conduce a la nueva formación del entrelazamiento de una cadena molecular contenida en el polímero de etileno ( $\alpha$ ) y que tiene ramificación de cadena larga y la cadena molecular lineal del polímero de etileno ( $\beta$ ), y este entrelazamiento es la parte que es menos probable que se relaje. Así pues, la  $MT$  de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) es sorprendentemente notablemente mayor que el valor obtenido de la  $MT$  del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y la  $MT$  del polímero de etileno ( $\beta$ ) basándose en la aditividad de la tensión de fusión. Sigue existiendo una posibilidad de que el polímero de etileno ( $\alpha$ ) también pueda contener un componente similar a un componente de polímero lineal contenido en el polímero de etileno ( $\beta$ ). Sin embargo, se cree que dicha posibilidad es relativamente baja y que el entrelazamiento de una cadena molecular que tiene ramificación de cadena larga y una cadena molecular lineal es menos probable que dé el efecto anteriormente mencionado.

45

50

Además, sorprendentemente, una película formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) en la que el polímero de etileno ( $\alpha$ ) se ha mezclado con el polímero de etileno ( $\beta$ ) tiene una excelente resistencia al bloqueo que es equivalente a o mayor que la de una película formada a partir del polímero de etileno ( $\alpha$ ). Esto se presume que está provocado por el efecto de entrelazamiento de las cadenas moleculares de los polímeros de etileno ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) que tienen estructuras específicas.

55

La composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de acuerdo con la presente invención puede consistir esencialmente en el etileno polímero ( $\alpha$ ) y el polímero de etileno ( $\beta$ ), pero no se limita a los mismos; la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) puede incluir, además del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y el polímero de etileno ( $\beta$ ), una resina termoplástica

60

distinta de cualquiera del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y el polímero de etileno ( $\beta$ ) (denominada de aquí en adelante "otra resina termoplástica"). La mezcla del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y el polímero de etileno ( $\beta$ ) con el "otra resina termoplástica" permite la producción de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ), que es una composición de resina termoplástica y que tiene una excelente capacidad de conformación y resistencia mecánica. Una proporción de mezcla de la combinación del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y el polímero de etileno ( $\beta$ ) con respecto a la "otra resina termoplástica" está en el intervalo de 99,9/0,1 a 0,1/99,9, preferentemente de 90/10 a 10/90, y más preferentemente de 70/30 a 30/70.

#### Otra resina termoplástica

La "otra resina termoplástica" que se puede añadir a la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) puede ser una resina termoplástica cristalina, tal como poliolefina, poliamida, poliéster o poliacetato, o una resina termoplástica no cristalina, tal como poliestireno, un copolímero de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), policarbonato, óxido de polifenileno o poliacrilato. Además, se puede usar adecuadamente el cloruro de polivinilo.

Los ejemplos específicos de la poliolefina incluyen polímeros de etileno, polímeros de propileno, polímeros de buteno, polímeros de 4-metil-1-penteno, polímeros de 3-metil-1-buteno y polímeros de hexeno. Entre ellos, se prefieren los polímeros de etileno, polímeros de propileno y polímero de 4-metil-1-penteno. En caso de emplearse polímeros de etileno, se pueden usar polímeros de etileno de acuerdo con la presente invención, polímeros de etileno convencionales o copolímeros de vinilo que contienen etileno/grupo polar; sin embargo, se prefieren más los polímeros de etileno convencionales.

Los ejemplos específicos del poliéster incluyen poliésteres aromáticos tales como tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno y tereftalato de polibutileno; policaprolactona; y polihidroxibutirato.

Los ejemplos específicos de la poliamida incluyen poliamidas alifáticas, tales como nylon-6, nylon-66, nylon-10, nylon-12 y nylon-46, y poliamidas aromáticas sintetizadas a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos y diaminas alifáticas.

Los ejemplos específicos del poliacetato incluyen poliformaldehído (polioximetileno), poliactaldehído, polipropionaldehído y polibutiraldehído. Entre ellos, en particular, se prefiere el poliformaldehído.

El poliestireno puede ser bien un homopolímero de estireno o un copolímero binario de estireno y acrilonitrilo, metacrilato de metilo o  $\alpha$ -metilestireno.

Un ejemplo preferido de ABS es un ABS que contiene del 20 al 35 % en moles de una unidad estructural derivada de acrilonitrilo, del 20 al 30 % en moles de una unidad estructural derivada de butadieno, y del 40 al 60 % en moles de una unidad estructural derivada de estireno.

Los ejemplos de policarbonato incluyen polímeros que se pueden obtener a partir de bis(4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano. Entre ellos, se prefiere en particular un policarbonato que se puede obtener a partir de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

Un ejemplo preferido del óxido de polifenileno es poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno).

Los ejemplos preferidos del poliacrilato incluyen metacrilato de polimetilo y acrilato de polibutilo.

Las resinas termoplásticas mencionadas anteriormente pueden usarse solas o en combinación. En particular, la resina termoplástica es preferentemente poliolefina, y más preferentemente un polímero de etileno.

#### Otros componentes

Además de la "otra resina termoplástica" mencionada anteriormente, la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de la presente invención puede contener además aditivos sin apartarse del objeto de la presente invención, tales como una estabilizador de los efectos de la intemperie, un estabilizador térmico, un agente antiestático, un agente antideslizamiento, un agente antibloqueo, un agente antiempañamiento, un lubricante, un pigmento, un colorante, un agente nucleante, un plastificante, una resistencia al envejecimiento, un absorbente de ácido clorhídrico y un antioxidante.

La cantidad total de estos "otros componentes" normalmente no es superior a 10 partes en peso, preferentemente no es superior a 1 parte en peso, y más preferentemente no es superior a 0,5 partes en peso respecto a 100 partes en peso de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ).

A continuación, se describirán los procesos de producción del polímero de etileno ( $\alpha$ ), polímero de etileno ( $\beta$ ) y la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) en la presente invención.

<Proceso de producción de polímero de etileno ( $\alpha$ )>

El polímero de etileno ( $\alpha$ ) que se usa en la presente invención se puede producir a través de la polimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tenga de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un catalizador para la producción de polímero de etileno que se describirá más adelante.

En la presente invención, se puede emplear la polimerización en fase líquida, tal como la polimerización de fusión o la polimerización en suspensión, o la polimerización en fase vapor, prefiriéndose el uso de la polimerización en suspensión y polimerización en fase de vapor.

Los ejemplos específicos de los medios de hidrocarburo inertes que se pueden usar en la 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; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno, clorobenceno y diclorometano; y mezclas de los mismos. Además, también se puede usar la propia  $\alpha$ -olefina como un disolvente.

Catalizador para la producción de polímero de etileno ( $\alpha$ )

El polímero de etileno ( $\alpha$ ) que se usa en la presente invención se puede producir eficazmente a través de la polimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tenga de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un catalizador que contenga los componentes (A), (B) y (C).

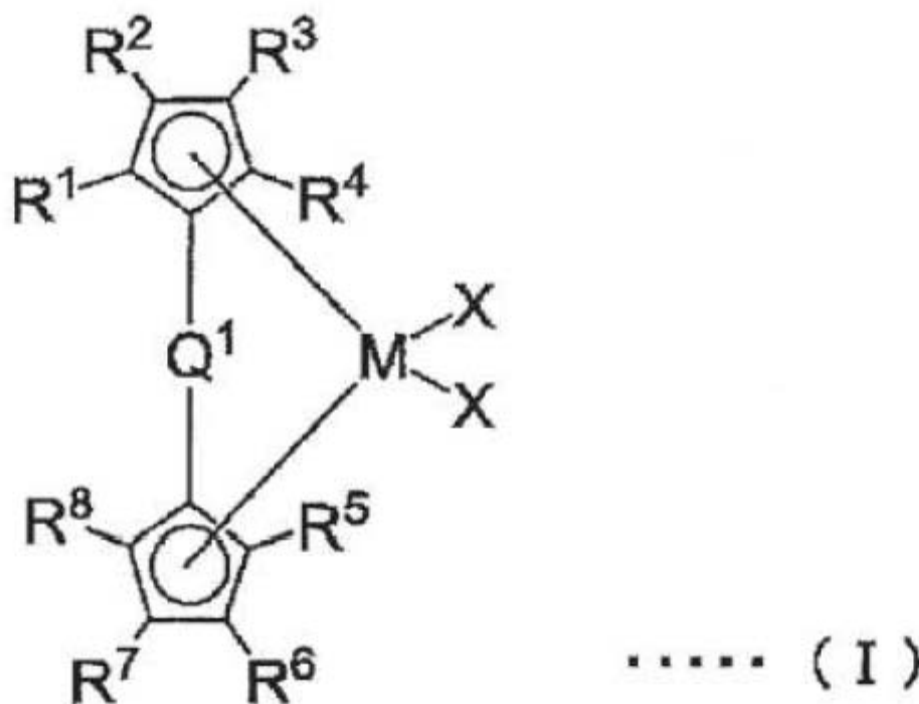
El catalizador para la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ ), que se usa en la presente invención, puede incluir los componentes (A), (B) y (C), que se describirán más adelante, así como un soporte sólido (S) y un componente (G).

A continuación, se describirá cada componente contenido en el catalizador de polimerización de olefinas.

Componente (A)

El componente (A) que se puede usar en la presente invención es un compuesto de metaloceno puenteado representado por la fórmula (I).

[Fórmula química 1]



En la Fórmula (I), M representa un átomo de metal de transición perteneciente al Grupo 4 de la tabla periódica; en particular, M representa un átomo de metal de transición seleccionado entre titanio, circonio y hafnio, y es

preferentemente circonio.

$R^1$  a  $R^8$  se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen nitrógeno, grupos que contienen boro, grupos que contienen azufre, grupos que contienen fósforo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño, y pueden ser iguales o diferentes entre sí; sin embargo, no todos ellos son átomos de hidrógeno. Puede haber grupos contiguos de  $R^1$  a  $R^8$  conectados entre sí para formar un anillo alifático.

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado incluyen un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo arilo y un grupo arilalquilo. Los ejemplos del grupo alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo s-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo neopentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo nonilo, un grupo dodecilo y un grupo eicosilo. Los ejemplos del grupo cicloalquilo incluyen un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo norbornilo y un grupo adamantilo. Los ejemplos del grupo alqueno incluyen un grupo vinilo, un grupo propenilo y un grupo ciclohexenilo. Los ejemplos del grupo arilo incluyen fenilo, toliilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, propilfenilo, bifenilo,  $\alpha$ - o  $\beta$ -naftilo, metilnaftilo, antraceno, fenantrilo, bencilfenilo, pirenilo, acenaftilo, fenalenilo, aceantrilenilo, tetrahidronaftilo, indanilo y bifenilo. Los ejemplos del grupo arilalquilo incluyen bencilo, feniletilo y fenilpropilo.

Se prefiere que los restos  $R^1$  a  $R^8$  se seleccionen de un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tenga de 1 a 15 átomos de carbono, es más preferido que al menos seis de los restos  $R^1$  a  $R^8$  sean átomos de hidrógeno, y se prefiere especialmente que siete de los restos  $R^1$  a  $R^8$  sean átomos de hidrógeno y que el resto sean un grupo alquilo que tenga de 3 a 15 átomos de carbono.

$Q^1$  es un grupo divalente que sirve para conectar dos ligandos entre sí y se selecciona de grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos y grupos alquilideno; grupos que contienen halógeno; grupos que contienen silicio; grupos que contienen germanio; y grupos que contienen estaño; en particular, se prefieren los grupos que contienen silicio.

Los ejemplos específicos de los grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos y grupos alquilideno incluyen grupos alquileo tales como metileno, etileno, propileno y butileno; grupo alquileo sustituido tal como isopropilideno, dietilmetileno, dipropilmetileno, diisopropilmetileno, dibutilmetileno, metiletilmetileno, metilbutilmetileno, metil-t-butilmetileno, dihexilmetileno, diciclohexilmetileno, metilciclohexilmetileno, metilfenilmetileno, difenilmetileno, ditolilmetileno, metilnaftilmetileno, dinaftilmetileno, 1-metiletileno, 1,2-dimetiletileno y 1-etil-2-metiletileno; y grupos cicloalquilideno, tales como ciclopropilideno, ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, biciclo[3.3.1]nonilideno, norbornilideno, adamantilideno, tetrahidronaftilideno y dihidroindanilideno, y grupos alquilideno tales como etilideno, propilideno y butilideno.

Los ejemplos de los grupos que contienen silicio incluyen silileno, metilsilileno, dimetilsilileno, diisopropilsilileno, dibutilsilileno, metilbutilsilileno, metil-t-butilsilileno, diciclohexilsilileno, metilciclohexilsilileno, metilfenilsilileno, difenilsilileno, ditolilsilileno, metilnaftilsilileno, dinaftilsilileno, ciclodimetilenesilileno, ciclotrimetilenesilileno, ciclotetrametilenesilileno, ciclopentametilenesilileno, ciclohexametilenesilileno y cicloheptametilenesilileno. En particular, se prefieren los grupos dialquilsilileno tales como un grupo dimetilsilileno y un grupo dibutilsilileno.

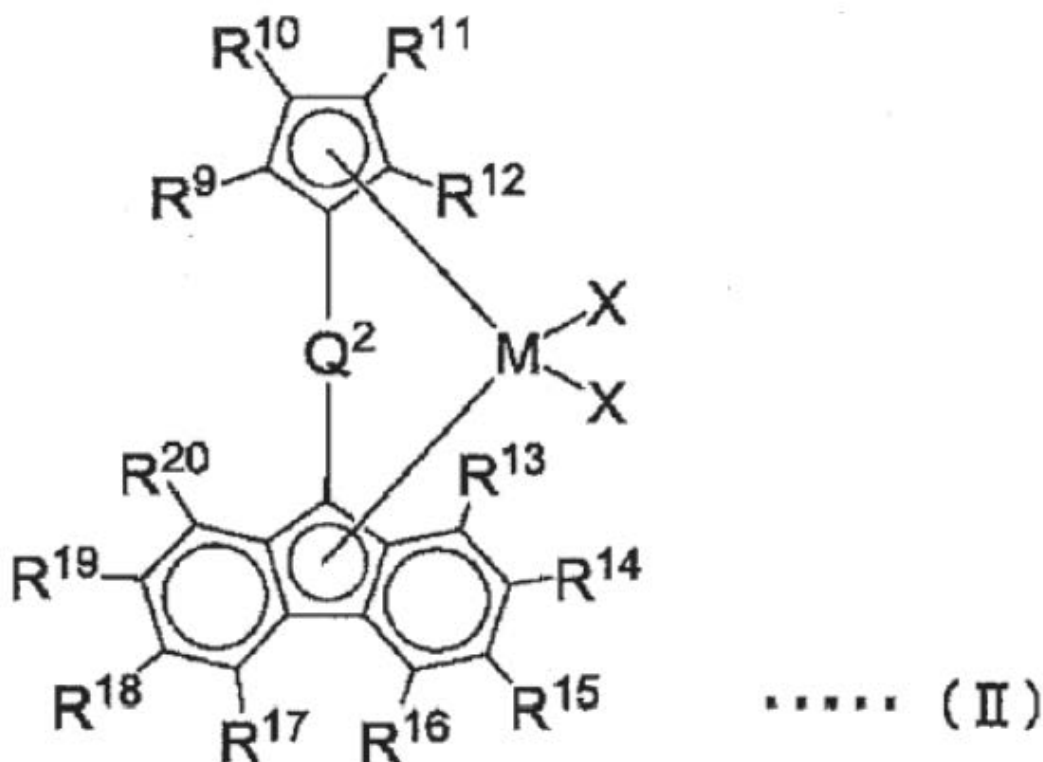
$X_s$  son cada uno independientemente un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un grupo hidrocarbonado que contiene halógeno, un grupo que contiene silicio, un grupo que contiene oxígeno, un grupo que contiene azufre, un grupo que contiene nitrógeno y un grupo que contiene fósforo y, preferentemente, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado. Los ejemplos del átomo de halógeno incluyen un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo; en particular, se prefiere un átomo de cloro. Los ejemplos del grupo hidrocarbonado incluyen los mismos grupos hidrocarbonados que se especifican para  $R^1$  a  $R^8$ ; en particular, se prefiere especialmente un grupo alquilo que tenga de 1 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de compuestos preferidos usados como el componente (A) representado por la Fórmula (I) incluyen dicloruro de dimetilsililenbis(ciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(2-metilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(3-metilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(3-n-butilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsililenbis(ciclopentadienil)(3-etilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-propilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-butilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-octilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dibutilsililen(ciclopentadienil)(3-n-propilciclopentadienil)circonio, dicloruro de trifluorometilbutilsililen(ciclopentadienil)(3-n-propilciclopentadienil)circonio, dicloruro de trifluorometilbutilsililen(ciclopentadienil)(3-n-butilciclopentadienil)circonio y dicloruro de trifluorometilbutilsililen(ciclopentadienil)(3-n-octilciclopentadienil)circonio. Los ejemplos específicos de un compuesto más preferido incluyen dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-propilciclopentadienil)circonio y dicloruro de dimetilsililen(3-n-butilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio.



Componente (B)

El componente (B) que se puede usar en la presente invención es un compuesto de metaloceno puenteado representado por la fórmula (II).

**[Fórmula química 2]**

5

En la Fórmula (II), M representa un átomo de metal de transición perteneciente al Grupo 4 de la tabla periódica; en particular, M representa un átomo de metal de transición seleccionado entre titanio, circonio y hafnio, y es preferentemente circonio.

10

R<sup>9</sup> a R<sup>20</sup> se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen nitrógeno, grupos que contienen boro, grupos que contienen azufre, grupos que contienen fósforo, grupos que contienen silicio, grupos que contienen germanio y grupos que contienen estaño, y pueden ser iguales o diferentes entre sí; y puede haber dos grupos contiguos conectados entre sí para formar un anillo alifático. Se prefiere que los restos R<sup>9</sup> a R<sup>20</sup> se seleccionen de un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado, y se prefiere más que R<sup>9</sup> a R<sup>12</sup> sean cada uno un átomo de hidrógeno, y que R<sup>13</sup> a R<sup>20</sup> sean cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tenga de 1 a 20 átomos de carbono.

15

20

Q<sup>2</sup> es un grupo divalente que sirve para conectar dos ligandos entre sí y se selecciona de grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos y grupos alquilideno; grupos que contienen halógeno; grupos que contienen silicio; grupos que contienen germanio; y grupos que contienen estaño; en particular, grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos y grupos alquilideno, y se prefieren los grupos que contienen silicio, prefiriéndose en especial los grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, tales como grupos alquileo, grupos alquileo sustituidos y grupos alquilideno.

25

Los ejemplos de Xs incluyen los mismos que se han especificado para Xs en la fórmula (I).

30

Los ejemplos específicos de un compuesto preferido usado como el componente (B) representado por la Fórmula (II) incluyen dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)circonio, dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil)(2,7-di-t-



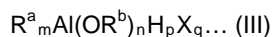
butilfluorenil)circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)circonio, dicloruro de dibutilmetilen(ciclopentadienil)(octametiloctahidridodibenzofluorenil)circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)circonio, dicloruro de ciclohexiliden(ciclopentadienil)(octametiloctahidridodibenzofluorenil)circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)circonio, dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)circonio y dicloruro de dimetilsilil(ciclopentadienil)(octametiloctahidridodibenzofluorenil)circonio; un ejemplo específico de un compuesto más preferido es dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio.

#### Componente (C)

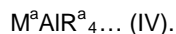
El componente (C) que se puede usar en la presente invención es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los siguientes compuestos (c-1) a (c-3).

En particular, al menos un compuesto seleccionado de

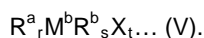
(c-1) un compuesto organometálico representado por la Fórmula (III), (IV) o (V)



[En la fórmula (III),  $R^a$  y  $R^b$  representan cada uno un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes entre sí, X representa un átomo de halógeno, y m, n, p y q son valores que satisfacen la relación de  $m + n + p + q = 3$  y que satisfacen las siguientes relaciones, respectivamente:  $0 < m \leq 3$ ,  $0 \leq n < 3$ ,  $0 \leq p < 3$ , y  $0 \leq q < 3$ ].



[En la fórmula (IV),  $M^a$  representa Li, Na o K, y  $R^a$  representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono].



[En la fórmula (V),  $R^a$  y  $R^b$  representan cada uno un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, y pueden ser iguales o diferentes entre sí,  $M^b$  representa Mg, Zn o Cd, X representa un átomo de halógeno, y r, s, t satisfacen la relación de  $r + s + t = 2$  y las siguientes relaciones, respectivamente:  $0 < r \leq 2$ ,  $0 \leq s \leq 1$ , y  $0 \leq t \leq 1$ ].

(c-2) un oxi-compuesto de organoaluminio;

(c-3) un compuesto que reacciona con los componentes (A) y (B) para formar un par iónico.

Entre los compuestos organometálicos (c-1) representados por las Fórmulas (III), (IV) y (V), se prefiere un compuesto organometálico representado por la Fórmula (III), y sus ejemplos específicos incluyen trialquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio y trisocilaluminio; e hidruros de alquilaluminio tales como hidruro de dimetilaluminio, hidruro de dietilaluminio, hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de di-n-butilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio e hidruro de diisohexilaluminio. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación.

El oxi-compuesto de organoaluminio (c-2) es preferentemente oxi-compuestos de organoaluminio sintetizados a partir de trialquilaluminio o tricicloalquilaluminio, y en especial preferentemente aluminóxanos sintetizados a partir de trimetilaluminio o triisobutilaluminio. Dichos oxi-compuestos de organoaluminio se pueden usar solos o en combinación.

Los ejemplos no limitantes del compuesto que reacciona con los componentes (A) y (B) para formar un par iónico (c-3) incluyen ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano y compuestos de carborano desvelados en la publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H1-501950, H1-502036, H3-179005, H3-179006, H3-207703 y H3-207704, y en el documento US 5.321.106; compuestos heteropoliácidos; y compuestos isopoliácidos.

#### Soporte sólido (S)

El soporte sólido (S) que se puede usar opcionalmente en la presente invención es un compuesto inorgánico u orgánico, y es un sólido granular o en partículas.

Los ejemplos del compuesto inorgánico incluyen óxidos porosos, cloruros inorgánicos, arcilla, minerales de arcilla y compuestos en capas de intercambio iónico, y se prefieren óxidos porosos.

Los ejemplos de óxidos porosos que se pueden usar incluyen  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaO}$  y  $\text{ThO}_2$ , y materiales compuestos y mezclas que contengan dichos óxidos, en particular, zeolitas naturales o sintéticas,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ . Entre estos, se prefieren los materiales que contienen principalmente  $\text{SiO}_2$ .

5 Aunque dichos óxidos porosos tienen características diferentes dependiendo de los tipos y del proceso de producción de los mismos, un soporte sólido preferido usado en la presente invención tiene las siguientes características: un tamaño de partícula que normalmente está en el intervalo de 0,2 a 300  $\mu\text{m}$ , y preferentemente de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , una superficie específica que normalmente está en el intervalo de 50 a 1.200  $\text{m}^2/\text{g}$ , y preferentemente de 100 a 1.000  $\text{m}^2/\text{g}$ , y un volumen de poros que normalmente está en el intervalo de 0,3 a 30  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Dicho soporte se calcina opcionalmente al, por ejemplo, 100 a 1.000  $^\circ\text{C}$ , y preferentemente de 150 a 700  $^\circ\text{C}$ .

#### Componente (G)

15 El componente (G) que se puede usar opcionalmente en la presente invención es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en los siguientes compuestos (g-1) a (g-6).

- (g-1) Bloque de óxido de polialquileno;
- (g-2) Amida alifática superior;
- 20 (g-3) Óxido de polialquileno;
- (g-4) Alquileter de óxido de polialquileno;
- (g-5) Alquildietanolamina y
- (g-6) Alquilamina de polioxialquileno.

25 En la presente invención, para reducir la obstrucción en un reactor o para mejorar las características de las partículas de polímero producidas, dicho componente (G) puede estar presente en el catalizador para producir el polímero de etileno ( $\alpha$ ). Entre los componentes (G), se prefieren los componentes (g-1), (g-2), (g-3) y (g-4), y los componentes (g-1) y (g-2) son especialmente preferidos. Un ejemplo del componente (g-2) es la dietanolamida alifática superior.

#### Proceso de preparación del catalizador para producir polímero de etileno ( $\alpha$ )

A continuación, se describirá un proceso de preparación del catalizador para producir el polímero de etileno ( $\alpha$ ) usado en la presente invención.

35 El catalizador para producir el polímero de etileno ( $\alpha$ ) se puede preparar mediante la adición de los componentes (A), (B) y (C) a un hidrocarburo inerte o a un sistema de polimerización en el que se use un hidrocarburo inerte.

40 Los componentes se pueden añadir en cualquier orden; sin embargo, los órdenes preferidos son, por ejemplo, los siguientes:

- i) se mezclan los componentes (A) y (B), y se ponen en contacto entre sí, seguidamente se pone en contacto el componente (C) con los mismos, y después se añade el producto a un sistema de polimerización;
- 45 ii) se mezclan los componentes (A) y (C) y se ponen en contacto entre sí, se mezclan los componentes (B) y (C) y se ponen en contacto entre sí, y se añaden estos productos del contacto a un sistema de polimerización; y
- iii) se añaden los componentes (A), (B), y (C) sucesivamente a un sistema de polimerización.

50 En caso de usarse el soporte sólido (S), se puede poner en contacto al menos uno de los componentes (A), (B) y (C) con el soporte sólido (S) en un hidrocarburo inerte para dar un componente de catalizador sólido (X). Los componentes se pueden poner en contacto entre sí en cualquier orden; sin embargo, los órdenes preferidos son, por ejemplo, los siguientes:

- iv) se pone en contacto el componente (C) con el soporte sólido (S), y después se ponen en contacto los componentes (A) y (B) con los mismos, dando de este modo el componente de catalizador sólido (X);
- 55 v) se mezclan los componentes (A), (B) y (C), y se ponen en contacto entre sí, y luego se ponen en contacto con el soporte sólido (S), dando de este modo el componente de catalizador sólido (X); y
- vi) se pone en contacto el componente (C) con el soporte sólido (S), seguidamente, se pone en contacto el componente (A) con los mismos, dando un componente de catalizador sólido (X1), se pone en contacto el componente (C) con el soporte sólido (S), se pone en contacto el componente (B) con los mismos, dando un
- 60 componente de catalizador sólido (X2), y se usan estos componentes catalizadores sólidos (X1) y (X2).

Se prefiere el orden iv).

65 Los ejemplos específicos del hidrocarburo inerte 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;

hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno, clorobenceno y diclorometano; y mezclas de los mismos.

5 El tiempo de contacto del componente (C) con el soporte sólido (S) está normalmente en el intervalo de 0 a 20 horas, y preferentemente de 0 a 10 horas; y la temperatura de contacto del mismo está normalmente en el intervalo de -50 a 200 °C, y preferentemente de -20 a 120 °C. La proporción molar del componente (C) con respecto al soporte sólido (S) en el contacto (componente (C)/soporte sólido (S)) está normalmente en el intervalo de 0,2 a 2,0, y, en particular, preferentemente de 0,4 a 2,0.

10 El tiempo de contacto del producto, que ha sido formado por el contacto del componente (C) con el soporte sólido (S), con los componentes (A) y (B) están normalmente en el intervalo de 0 a 5 horas, y preferentemente de 0 a 2 horas; la temperatura de contacto de los mismos está normalmente en el intervalo de -50 a 200 °C, y preferentemente de -50 a 100 °C. Las cantidades de los componentes (A) y (B) que se ponen en contacto entre sí dependen en gran medida del tipo y la cantidad del componente (C). En caso de usarse el componente (c-1), las cantidades de los componentes (A) y (B) se ajustan de modo que la proporción molar [(c-1)/M] del componente (c-1)  
15 con respecto a todos los átomos de metal de transición (M) contenidos en los componentes (A) y (B) está normalmente en el intervalo de 0,01 a 100.000, y preferentemente de 0,05 a 50.000; en caso usarse el componente (c-2), las cantidades de los componentes (A) y (B) se ajustan de manera que la proporción molar [(c-2)/M] de los átomos de aluminio contenidos en el componente (c-2) con respecto a todos los átomos de metal de transición (M) contenidos en los componentes (A) y (B) está normalmente en el intervalo de 10 a 500.000 y preferentemente de 20 a 100.000; y en caso de usarse el componente (c-3), las cantidades de los componentes (A) y (B) se ajustan de manera que la proporción molar [(c-3)/M] del componente (c-3) con respecto a todos los átomos de metal de transición (M) contenidos en los componentes (A) y (B) está normalmente en el intervalo de 1 a 10, y preferentemente de 1 a 5. La proporción del componente (C) con respecto a todos los átomos de metal de transición (M) contenidos en los componentes (A) y (B) pueden obtenerse mediante espectroscopia de plasma acoplado  
20 inductivamente (ICP) de emisión atómica.

La proporción de la cantidad del componente (A) con respecto a la cantidad del componente (B) se puede determinar apropiadamente basándose en el peso molecular y en la distribución del peso molecular del polímero de etileno; en un intervalo preferido de los mismos, una proporción de un polímero derivado del componente (A) con  
30 respecto a un polímero derivado del componente (B) (también denominado de aquí en adelante "proporción en el producto de los polímeros derivados de los componentes (A) y (B)") [= la cantidad de un polímero derivado del componente (A)/la cantidad de un polímero derivado del componente (B)] está normalmente en el intervalo de 40/60 a 95/5, preferentemente de 50/50 a 95/5, y más preferentemente de 60/40 a 95/5.

35 A continuación, se describirá el cálculo de la proporción en el producto de los polímeros derivados de los componentes (A) y (B).

La curva de distribución del peso molecular del polímero de etileno ( $\alpha$ ), que se puede obtener mediante el análisis de GPC, tiene esencialmente tres máximos. Entre estos tres máximos, el máximo situado en el lado de menor peso molecular es el máximo atribuido a un polímero derivado del componente (A), el segundo máximo es el máximo atribuido a un polímero derivado del componente (B), y el tercer máximo, que está situado en el lado de mayor peso molecular, es el máximo que solo aparece cuando se usan ambos componentes (A) y (B). La proporción del máximo atribuido a un polímero derivado del componente (A) (es decir, el máximo mencionado anteriormente del lado de menor peso molecular) con respecto al máximo atribuido a un polímero derivado del componente (B) (es decir, el  
45 segundo máximo anteriormente mencionado) [= el máximo atribuido a un polímero derivado del componente (A)/el máximo atribuido a un polímero derivado del componente (B)] se define como la proporción en el producto de los polímeros derivados de los componentes (A) y (B) [= la cantidad de un polímero derivado de la componente (A)/la cantidad de un polímero derivado del componente (B)].

50 La proporción entre los máximos se determina mediante el método que se describirá a continuación y en el que se usan las siguientes curvas de distribución del peso molecular:

una curva de distribución del peso molecular (G1) del polímero de etileno ( $\alpha$ );  
una curva de distribución del peso molecular (G2) de un polímero de etileno producido a través de la  
55 polimerización en las mismas condiciones que en la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ ), excepto que se usa un catalizador que contiene los componentes (A) y (C) y el soporte sólido (S) (es decir, un catalizador que no contiene el componente (B)); y  
una curva de distribución del peso molecular (G3) de un polímero de etileno producido a través de la polimerización en las mismas condiciones que en la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ ), excepto que se usa  
60 un catalizador que contiene los componentes (B) y (C) y el soporte sólido (S) (es decir, un catalizador que no contiene el componente (A)). La expresión "curva de distribución del peso molecular" se refiere en el presente documento a una curva de distribución del peso molecular diferencial a menos que se especifique lo contrario, y el término "superficie" mencionado con respecto a una curva de distribución del peso molecular en el presente documento se refiere a la superficie de una región formada entre la curva de distribución del peso molecular y la  
65 línea base.

[1] En datos numéricos de cada una de las curvas de distribución del peso molecular (G1), (G2) y (G3), se divide el Log (peso molecular) en 0,02 unidades, y se normaliza la intensidad [dwt/d(log del peso molecular)] en cada una de las curvas de distribución del peso molecular (G1), (G2) y (G3) de modo que la superficie sea 1.

[2] se forma una curva compuesta (G4) a partir de las curvas de distribución del peso molecular (G2) y (G3). En este caso, la intensidad en cada unidad de peso molecular en las curvas de distribución del peso molecular (G2) y (G3) se cambia correctamente en una cierta proporción de modo que el valor absoluto de la diferencia en la intensidad en cada unidad de peso molecular entre la curva de distribución del peso molecular (G1) y la curva compuesta (G4) es aproximadamente no superior a 0,0005. Dado que el valor absoluto de la diferencia en la intensidad entre la curva de distribución del peso molecular (G1) y la curva compuesta (G4) es superior a 0,0005 en el lado de alto peso molecular debido a un efecto del tercer máximo generado, la intensidad en las curvas de distribución del peso molecular (G2) y (G3) se cambia de modo que el valor absoluto de la diferencia en la intensidad entre la curva de distribución del peso molecular (G1) y la curva compuesta (G4) no es aproximadamente superior a 0,0005 en el lado de menor peso molecular.

[3] Suponiendo que el peso molecular de la mayor fracción de peso de la curva de distribución del peso molecular (G1) se determina como el mayor máximo; parte de la curva de distribución del peso molecular (G1), que no se solapa con la curva compuesta (G4) en el lado de peso molecular superior con respecto al mayor máximo, es decir, un máximo (P5)[(G1)-(G4)] que aparece en el lado de peso molecular superior del peso molecular de la mayor fracción de peso de la curva de distribución de peso molecular (G1) en una curva de diferencia (G5), que se genera como una curva de diferencia entre la curva de distribución del peso molecular (G1) y la curva compuesta (G4), se define como un tercer máximo (en concreto, el "tercer máximo" mencionado anteriormente).

[4] Se calculan un porcentaje Wa del máximo atribuido a un polímero derivado del componente (A) y un porcentaje Wb del máximo atribuido a un polímero derivado del componente (B) de la siguiente manera.

$$W_a = S(G2) / S(G4)$$

$$W_b = S(G3) / S(G4)$$

S(G2) y S(G3) son las superficies de las curvas de distribución del peso molecular (G2) y (G3) después de los cambios en la intensidad, respectivamente, y S(G4) es la superficie de la curva compuesta (G4).

Si la curva compuesta (G4) se obtiene multiplicando la intensidad de la curva de distribución del peso molecular (G2) por x, multiplicando la intensidad de la curva de distribución del peso molecular (G3) por y, y sumando los productos entre sí, por ejemplo, dado que la superficie inicial de cada una de las curvas de distribución del peso molecular (G2) y (G3) ha sido normalizado a 1 como se describe en [1], S(G2), S(G3) y S(G4) son x, y, (x + y), respectivamente. Por lo tanto, Wa y Wb se pueden representar de la siguiente manera con el uso de x e y.

$$W_a = x / (x + y)$$

$$W_b = y / (x + y)$$

La ramificación de cadena larga se genera eficazmente cuando la cantidad de un polímero derivado del componente (A) es alta, y la proporción molar del componente (A) con respecto al componente (B) en una base de compuesto de metal de transición puede determinarse apropiadamente siempre que sus polímeros derivados satisfagan el intervalo mencionado anteriormente.

En la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ ), aunque el componente de catalizador sólido (X) anteriormente mencionado se puede usar directamente, el componente de catalizador sólido (X) se puede polimerizar preliminarmente con olefina en un componente de catalizador prepolimerizado (XP) y usarse luego.

El componente de catalizador prepolimerizado (XP) se puede preparar mediante la introducción de olefina en presencia del componente de catalizador sólido (X) normalmente en un disolvente de hidrocarburo inerte, y la preparación se puede llevar a cabo a través de polimerización por lotes, semicontinua o continua bajo presión o aplicación de presión reducida o normal. A través de esta polimerización preliminar, se produce un polímero en una cantidad que normalmente está en el intervalo de 0,01 a 1.000 g, preferentemente de 0,1 a 800 g y más preferentemente de 0,2 a 500 g por gramo del componente de catalizador sólido (X).

Tras separar el componente de catalizador prepolimerizado preparado en el disolvente de hidrocarburo inerte de una suspensión, el componente de catalizador prepolimerizado se puede volver a suspender después en un hidrocarburo

inerte, y se puede introducir olefina en la suspensión resultante. Como alternativa, el componente de catalizador prepolimerizado se puede secar, y después introducirse olefina.

5 En la polimerización preliminar, la temperatura de polimerización preliminar está normalmente en el intervalo de -20 a 80° C, y preferentemente de 0 a 60 °C, y el tiempo de polimerización preliminar está normalmente en el intervalo de 0,5 a 100 horas, y preferentemente de 1 a 50 horas.

10 El componente de catalizador sólido (X) preparado en cualquiera de las formas anteriormente mencionadas se puede usar en la polimerización preliminar sin limitación. El componente (C) se puede usar opcionalmente; en particular, se puede usar adecuadamente un compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula (III) del componente (c-1). En el uso del componente (C), el componente (C) se usa de manera que una proporción molar del átomo de aluminio (Al-C) contenido en el componente (C) con respecto al compuesto de metal de transición (componente (C)/compuesto de metal de transición) está normalmente en el intervalo de 0,1 a 10.000, y preferentemente de 0,5 a 5,000.

15 La concentración del componente de catalizador sólido (X) en un sistema de polimerización preliminar está normalmente en el intervalo de 1 a 1000 g/l, y preferentemente de 10 a 500 g/l en términos de una proporción del componente de catalizador sólido (X)/volumen de polimerización de un litro.

20 El componente (G) se puede usar en cualquier etapa en la preparación del catalizador para producir el polímero de etileno ( $\alpha$ ), y se puede poner en contacto en cualquier orden. El componente (G) se puede poner en contacto con el componente de catalizador prepolimerizado (XP) producido a través de la polimerización preliminar.

25 En el uso del catalizador para producir el polímero de etileno ( $\alpha$ ) para la polimerización de etileno o la polimerización de etileno con una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, cada uno de los componentes (A) y (B) se usa en una cantidad de normalmente de  $10^{-12}$  a  $10^{-1}$  moles, y preferentemente de  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$  moles por litro de un volumen de reacción.

30 La temperatura de polimerización está normalmente en el intervalo de -50 a 200 °C, preferentemente de 0 a 170 °C, y, en especial, preferentemente de 60 a 170 °C. La presión de polimerización está normalmente en el intervalo de presión normal a 100 kgf/cm<sup>2</sup>, y preferentemente presión normal a 50 kgf/cm<sup>2</sup>. La reacción de polimerización puede ser polimerización por lotes, semicontinua o continua. La polimerización puede llevarse a cabo en dos etapas en las que las condiciones de reacción son diferentes entre sí.

35 El peso molecular del polímero de etileno ( $\alpha$ ) que se va a producir se puede ajustar permitiendo que esté presente el hidrógeno en un sistema de polimerización o cambiando la temperatura de polimerización. Además, el componente (G) puede estar presente en un sistema de polimerización para reducir la obstrucción o mejorar las características de las partículas.

40 Con el fin de reducir una variación en las propiedades físicas, se funden las partículas de polímero de etileno ( $\alpha$ ) producidas a través de una reacción de polimerización y otros componentes que se añaden opcionalmente mediante cualquier técnica, y se someten a amasado, granulación y a otro proceso.

<Proceso de producción de polímero de etileno ( $\beta$ )>

45 El polímero de etileno ( $\beta$ ) que se usa en la presente invención se puede producir a través de la polimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y cualquier catalizador de polimerización, y se pueden emplear las condiciones de polimerización siempre que se pueda producir un polímero que satisfaga los requisitos anteriormente mencionados. Se pueden usar productos disponibles en el mercado, tales como un polietileno lineal de baja densidad, un copolímero de etileno- $\alpha$ -olefina, y un polietileno de alta densidad, como el polímero de etileno 50 ( $\beta$ ). Sus ejemplos específicos incluyen LLDPE Evolve (marca registrada) y ULTZEX (marca registrada) fabricados por Prime Polymer Co., Ltd., y se pueden seleccionar las calidades que satisfagan los requisitos anteriormente mencionados.

55 <Proceso de producción de polímero de etileno ( $\gamma$ )>

60 La composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) se puede producir mediante el amasado en fusión del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y el polímero de etileno ( $\beta$ ), o mediante la granulación del polímero de etileno ( $\alpha$ ) en microgránulos y la mezcla en seco de los microgránulos con microgránulos del polímero de etileno ( $\beta$ ). Se puede emplear preferentemente un proceso de producción que implique amasado en fusión; en este caso, se pueden usar un extrusor continuo y una amasadora cerrada. Sus ejemplos incluyen máquinas tales como una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, un rodillo de mezclado, un mezclador Banbury y una amasadora. Entre ellas, por ejemplo, en términos de eficiencia económica y eficiencia del proceso, se emplean preferentemente una extrusora de un solo tornillo y/o una extrusora de doble tornillo.

65 En el amasado en fusión mencionado anteriormente y la mezcla en seco, la "otra resina termoplástica" mencionada

anteriormente se puede usar además del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y el polímero de etileno ( $\beta$ ). Además de o en lugar de la "otra resina termoplástica", también se pueden usar los "otros componentes" anteriormente mencionados.

La "otra resina termoplástica" y los "otros componentes" se pueden añadir en cualquier orden. Por ejemplo, la "otra resina termoplástica" y los "otros componentes" se pueden mezclar simultáneamente con uno o ambos del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y el polímero de etileno ( $\beta$ ), o se puede añadir después del amasado del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y del polímero de etileno ( $\beta$ ).

<Artículo conformado, película y película de múltiples capas>

La composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de acuerdo con la presente invención se procesa en un artículo conformado, preferentemente una película y una película de múltiples capas, que tiene una excelente capacidad de conformación y resistencia mecánica. La película de múltiples capas tiene al menos una capa superficial que es una capa formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ). La película de múltiples capas puede tener dicha capa formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) en un lado solamente o en ambos lados de la misma. Un sustrato usado para formar la película de múltiples capas puede estar formado de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) o un material distinto de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ).

Cada una de la película y la película de múltiples capas anteriormente mencionadas tiene una excelente resistencia al bloqueo sin el uso de un agente antibloqueo.

La composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de la presente invención se procesa mediante la formación general de películas, el moldeo de láminas, el moldeo por soplado, el moldeo por inyección y el moldeo por extrusión. Los ejemplos de la formación de películas incluyen la laminación por extrusión, la formación de películas con un troquel en T y el moldeo por inflado (refrigeración por aire, refrigeración por agua, enfriamiento de múltiples etapas y procesamiento rápido). La película producida puede tener una estructura de una sola capa; sin embargo, cuando se trata de una película que tiene una estructura de múltiples capas, puede tener además una variedad de funciones. Un ejemplo de una técnica de formación de dicha película es la coextrusión entre las técnicas de formación anteriormente mencionadas. Las técnicas de laminación tales como la laminación por extrusión y la laminación en seco permiten la laminación en un material inadecuado para la coextrusión, tal como el papel y una película de barrera (papel de aluminio, película depositada o una película recubierta). En otras palabras, para producir una película de múltiples capas que tenga al menos una capa superficial que sea una capa formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ), se pueden emplear técnicas tales como técnicas de laminación de una capa de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) sobre un sustrato.

Una estructura de múltiples capas se puede formar por coextrusión en el moldeo por soplado, moldeo por inyección y moldeo por extrusión, así como en la formación de películas para producir un producto altamente funcional.

Los ejemplos del artículo conformado producido mediante el procesamiento de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de la presente invención incluyen productos moldeados por inyección tales como películas, láminas, bolsas de solución de infusión sopladas, botellas sopladas, tanques de gasolina, tubos formados mediante moldeo por extrusión, tuberías, tapas desgarrables, y artículos de uso doméstico; fibras; y grandes productos moldeados obtenidos por moldeo rotacional.

Los ejemplos de la película producida de forma adecuada mediante el procesamiento de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de la presente invención incluyen una variedad de películas de embalaje tales como bolsas de envasado de productos líquidos, envolturas para sopa líquida, recipientes de papel para líquidos, productos textiles laminados, bolsas de envasado de productos líquidos de forma específica (por ejemplo, bolsas de pie), bolsas convencionales, sacos resistentes, películas para envolver, paquetes de azúcar, paquetes para alimentos aceitosos y paquetes para alimentos; películas protectoras; bolsas de solución de infusión; materiales agrícolas; bolsas sujetas en cajas; y películas limpias usadas para envolver materiales semiconductores, medicinas y alimentos. En este caso, la película puede ser una película que tenga una estructura en la que al menos una capa esté formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) o puede ser una película que tenga una estructura de múltiples capas en la que una capa de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) esté laminada sobre un sustrato formado de, por ejemplo, película de nylon, poliéster o poliolefina.

### Ejemplos

La presente invención se describirá ahora más en detalle con referencia a los ejemplos, pero no se limita a los mismos.

[Análisis del polímero de etileno]

Se midieron las propiedades físicas de un polímero de etileno de la siguiente manera.

<Índice de fluidez (MFR)>

## ES 2 643 186 T3

La medición se llevó a cabo a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg (kgf) de acuerdo con la norma ASTM D 1238-89.

<Densidad (D)>

- 5 De acuerdo con la norma JIS K 7112; se calienta una cadena obtenida en la medida de un MFR a 100 °C durante una hora y posteriormente se deja reposar a temperatura ambiente durante una hora, y se lleva a cabo la medición mediante un método de tubo de gradiente de densidad.

<Tensión de fusión (MT)>

- 10 La tensión de fusión a 190 °C (MT) (unidad: g) se determinó mediante la medición de la tensión generada en el estirado a una velocidad constante. En la medición, se usó un reómetro capilar CAPILOGRAPH 1B fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. Las condiciones de la medición fueron las siguientes: una temperatura de la resina de 190 °C, un tiempo de fusión de 6 minutos, un diámetro del tambor de 9,55 mmφ, una velocidad de extrusión de 15 mm/min, una velocidad de bobinado de 24 m/min (en caso de romperse un filamento fundido, la velocidad de bobinado se redujo en 5 m/min), un diámetro de boquilla de 2,095 mmφ, y una longitud de boquilla de 8 mm.

<Viscosidad de cizalla ( $\eta^*$ )>

- 20 La viscosidad de cizalla [ $\eta^*(1,0)$ ](P) a 200 °C y una velocidad angular de 1,0 rad/s se midieron de la siguiente manera.

Para definir la viscosidad de cizalla ( $\eta^*$ ), se midió la varianza de la viscosidad de cizalla a la velocidad angular [ $\omega$ (rad/s)] a una temperatura de medición de 200 °C ( $\eta^*$ ) en el intervalo de  $0,01 \leq \omega \leq 100$ . En la medición, se usó un aparato de medición de la viscoelasticidad Physica MCR301 fabricado por Anton Paar GmbH, de se usó como soporte de muestras una placa paralela que tenía un tamaño de 25 mmφ, y el espesor de una muestra fue de aproximadamente 2,0 mm. La medición se llevó a cabo a cinco puntos por dígito de  $\omega$ . La cantidad de deformación se seleccionó apropiadamente del intervalo del 3 al 10 % para permitir la detección del par en el intervalo de medición y para evitar el par.

- 30 La muestra usada en la medición de la viscosidad de cizalla se preparó mediante la conformación de prensa con una máquina de conformación de prensa fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation en las siguientes condiciones tales como tener un espesor de 2 mm: temperatura de precalentamiento de 190 °C, tiempo de precalentamiento de 5 minutos, temperatura de calentamiento de 190 °C, presión de calentamiento de 100 kgf/cm<sup>2</sup>, temperatura de enfriamiento de 20 °C, tiempo de enfriamiento de 5 minutos, y presión de enfriamiento de 100 kgf/cm<sup>2</sup>.

<Número de ramificaciones de metilo y número de ramificaciones de etilo>

- 40 El número de ramificaciones de metilo y el número de ramificaciones de etilo se obtuvieron mediante un análisis del espectro de RMN de <sup>13</sup>C con un aparato de resonancia nuclear magnética ECP500 (500 MHz) fabricado por JEOL Ltd.

45 En un tubo de vidrio de cuarzo disponible en el mercado usado para el análisis de RMN y que tiene un diámetro de 10 mm, se pusieron de 250 a 400 mg de un polímero de etileno y 3 ml de un disolvente mixto de o-diclorobenceno (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad especial) y benceno deuterado (fabricado por ISOTEC) (o-diclorobenceno: benceno deuterado = 5:1 (v/v)), y se calentó el contenido a 120 °C para dispersar uniformemente la muestra.

- 50 La integración se llevó a cabo de 10.000 veces a 30.000 veces.

La absorción en un espectro de RMN se asignó de acuerdo con Kagaku Ryouiki Zoukan vol. 141 "NMRSousetsu to Jikken Guide [I]"; pág. 132 y 133. En particular, el número de ramificaciones de metilo por 1.000 átomos de carbono que constituyen la cadena polimérica de un polímero de etileno se calculó a partir de una proporción de la intensidad integrada de absorción de los grupos metilo derivados de la ramificación de metilo (19,9 ppm) con respecto a la suma integral de la absorción observada en el intervalo de 5 a 45 ppm. El número de ramificaciones de etilo se calculó a partir de una proporción de intensidad integrada de absorción de los grupos etilo derivados de las ramificaciones de etilo (10,8 ppm) con respecto a la suma integral de la absorción observada en el intervalo de 5 a 45 ppm.

- 60 Se empleó el máximo de la cadena principal de metileno (29,97 ppm) como referencia del desplazamiento químico.

<Viscosidad de cizalla cero ( $\eta_0$ )>

- 65 La viscosidad de cizalla cero ( $\eta_0$ )(P) a 200 °C se determinó de la siguiente manera.

Se midió la varianza de la viscosidad de cizalla ( $\eta^*$ ) a la velocidad angular [ $\omega$ (rad/s)] a una temperatura de medición de 200 °C en el intervalo de  $0,01 \leq \omega \leq 100$ . En la medición, se usó un aparato de medición de la viscoelasticidad Physica MCR301 fabricado por Anton Paar GmbH, se usó como soporte de muestras una placa paralela que tenía un tamaño de 25 mm $\phi$ , y el espesor de una muestra fue de aproximadamente 2,0 mm. La medición se llevó a cabo a cinco puntos por dígito de  $\omega$ . La cantidad de deformación se seleccionó apropiadamente del intervalo del 3 al 10 % para permitir la detección del par en el intervalo de medición y para evitar el par.

La muestra usada en la medición de la viscosidad de cizalla se preparó mediante la conformación de prensa con una máquina de conformación de prensa fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation en las siguientes condiciones tales como tener un espesor de 2 mm: temperatura de precalentamiento de 190 °C, tiempo de precalentamiento de 5 minutos, temperatura de calentamiento de 190 °C, tiempo de calentamiento de 2 minutos, presión de calentamiento de 100 kgf/cm<sup>2</sup>, temperatura de enfriamiento de 20 °C, tiempo de enfriamiento de 5 minutos y presión de enfriamiento de 100 kgf/cm<sup>2</sup>.

La viscosidad de cizalla cero ( $\eta_0$ ) se calculó ajustando el modelo de Carreau representado por la ecuación (Ec-3) a una curva reológica obtenida realmente [varianza de la viscosidad de cizalla a la velocidad angular ( $\omega$ ) ( $\eta^*$ )] mediante un método no lineal de mínimos cuadrados.

$$\eta^* = \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{(n-1)/a} \quad (Ec - 3)$$

$\lambda$  representa un parámetro con una dimensión de tiempo, y  $n$  representa un índice de tipo potencial de un material. El ajuste mediante un método de mínimos cuadrados no lineal se llevó a cabo de manera que  $d$  en la ecuación (Ec-4) se redujo al mínimo.

[Mat 2]

$$d = \sum_{\omega=0,02512}^{100} \left[ \text{Log}_{10} \eta_{\text{exp}}(\omega) - \text{Log}_{10} \eta_{\text{calc}}(\omega) \right]^2 \quad \dots \quad (Ec - 4)$$

En la ecuación (Ec-4)  $\eta_{\text{exp}}(\omega)$  representa la viscosidad de cizalla medida realmente, y  $\eta_{\text{calc}}(\omega)$  representa la viscosidad de cizalla calculada a partir del modelo Carreau.

<Peso molecular medio en número (PMn), peso molecular medio en peso (PMp), peso molecular medio Z (PMz), distribución del peso molecular (PMp/PMn y PMz/PMp)>

La medición se llevó a cabo de la siguiente manera con una GPC y viscosímetro (GPC-VISCO) GPC/V2000 fabricado por Waters Corporation.

Una columna de seguridad usada fue una Shodex AT-G, las columnas analíticas usadas fueron dos columnas AT-806, y los detectores usados fueron un refractómetro diferencial y un viscosímetro de tres capilares. Una temperatura de la columna fue de 145 °C, una fase móvil que usada fue o-diclorobenceno que contenía el 0,3 % en peso de BHT como antioxidante, un caudal fue de 1,0 ml/min, y una concentración de la muestra fue del 0,1 % en peso. El poliestireno convencional usado fue fabricado por TOSOH CORPORATION. En el cálculo del peso molecular, se calculó una viscosidad real con el viscosímetro y el refractómetro, y se obtuvieron un peso molecular medio en peso (PMp), un peso molecular medio en peso (PMp), un peso molecular medio Z (PMz) y una distribución del peso molecular (PMp/PMn y PMz/PMp) por calibración universal basada en la viscosidad real.

<Curva de distribución del peso molecular>

Se obtuvo una curva de distribución del peso molecular con un cromatógrafo de permeación en gel alliance GPC2000 (cromatógrafo de exclusión de tamaño de alta temperatura) fabricado por Waters Corporation en las siguientes condiciones.

Software de análisis: sistema de datos de cromatografía Empower (Waters Corporation)  
 Columna: TSKgel GMH<sub>6</sub>-HT x 2 y TSKgel GMH<sub>6</sub>-HTL x 2  
 (diámetro interno: 7,5 mm y longitud: 30 cm, fabricada por TOSOH CORPORATION)  
 Fase móvil: o-diclorobenceno (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., compuesto químico de calidad especial)  
 Detector: refractómetro diferencial (incrustado en el aparato)  
 Temperatura de la columna: 140 °C  
 Caudal: 1,0 ml/min



Alimentación: 500 ml

Intervalo de tiempo de muestreo: un segundo

Concentración de la muestra: 0,15 % (p/v)

5 Calibración del peso molecular: poliestireno monodisperso (fabricado por TOSOH CORPORATION)/peso molecular de 495 a 20.600.000.

10 Se formó una curva de distribución del peso molecular en términos del peso molecular de polietileno convencional basándose en los procedimientos de calibración general descritos en Z. Crubisic; P. Rempp; H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, B5, 1967, 753. Se calculó una proporción de polímero derivado del componente (A) con respecto a un polímero derivado del componente (B) y el molecular peso en la mayor fracción de peso (máximo superior M) a partir de esta curva de distribución del peso molecular.

<Viscosidad intrínseca  $[\eta]$ >

15 Se disuelven aproximadamente 20 mg de una muestra de medición en 15 ml de decalina, y se mide la viscosidad específica  $\eta_{sp}$  en un baño de aceite a 135 °C. A continuación, se añaden además 5 ml de un disolvente de decalina a la solución de decalina para su dilución, y se mide su viscosidad específica  $\eta_{sp}$  de la misma manera. Esta dilución se repite dos veces más, y se determina el valor de  $\eta_{sp}/C$  obtenido por extrapolación de la concentración (C) a 0 según lo especificado en la Ecuación (Ec-6) como la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  (unidad: dl/g).

20

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0) \quad \text{-----} \quad \text{(Ec - 6)}$$

[Moldeo por inflado de la composición de polímero de etileno y análisis de la película]

25 <Proceso de moldeo y estabilidad de la burbuja>

Se sometieron microgránulos de una composición de polímero de etileno a moldeo por inflado con enfriamiento por aire en las siguientes condiciones para formar una película que tenía un espesor de 40  $\mu\text{m}$  y una anchura de 320 mm.

30

Máquina de moldeo: máquina de moldeo por inflado de 50 mm $\phi$  fabricada por Modern Machinery Co. Ltd.

Tornillo: tornillo de barrera

Dados: 100 mm $\phi$  (diámetro) y 2,0 mm (anchura del borde)

35

Anillo de aire: tipo de dos huecos

Temperatura del moldeo: 190 °C

Velocidad de extrusión: 28,8 Kg/h

Velocidad de estirado: 20 m/min.

40 Se observó una burbuja a simple vista durante la formación de la película mediante moldeo por inflado y evaluó de la siguiente manera:

a) burbuja altamente estable sin movimiento, evaluación A;

b) burbuja estable con poco movimiento, evaluación B;

45

c) burbuja ligeramente inestable con movimiento, evaluación C; y

d) burbuja inestable con movimiento significativo, evaluación D.

La capacidad de conformación es mejor y más preferible a medida que van cambiando los criterios de evaluación de D a A.

50

<Resistencia al impacto de un dardo>

La medición se llevó a cabo de la siguiente manera de acuerdo con la norma ASTM D 1709.

55 Se fijó una muestra mediante una técnica que implica el uso de una pinza neumática, se dejó caer un dardo que tenía una forma semiesférica desde una cierta altura sobre la muestra, y se leyó en un gráfico una carga que permitió la rotura del 50 % de la muestra. El dardo se dejó caer 10 veces desde una altura, y se empleó el Ensayo del Dardo A.

60 <Turbidez externa>

La turbidez externa se calculó a partir de la siguiente ecuación.

**Turbidez externa = turbidez total - turbidez interna**

5 La turbidez total se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1003. Se puso una película en una celda llena de ciclohexanol, y luego se midió la turbidez interna con un medidor de la turbidez como en la medición de la turbidez total.

<Coeficiente de bloqueo>

10 La medición se llevó a cabo de la siguiente manera de acuerdo con la norma ASTM D 1893-67.

Se unieron las superficies internas de dos películas de inflado entre sí para formar una muestra, y se envejeció la muestra durante un tiempo predeterminado bajo calor y carga, y luego se fijó a una plantilla de medición del bloqueo unida a un dispositivo de ensayo universal de tipo Instron. Se dividió la fuerza requerida para separar las dos películas de la muestra bloqueada con el dispositivo de ensayo universal de tipo Instron entre la anchura de la muestra, y se determinó el valor obtenido como un coeficiente de bloqueo.

15 Temperatura de medición: 23 °C  
 Velocidad de ensayo: 200 mm/min  
 Muestra: espesor/anchura: 40 µm/200 mm  
 20 Condiciones del envejecimiento: 50 °C x 10 kgf x 3 días.

<Rugosidad superficial>

25 Se usó un microscopio de fuerza atómica (Microscopio nanoescala híbrido VN8010 fabricado por Keyence Corporation) para medir de la rugosidad superficial media Rz en 10 puntos en las siguientes condiciones. Se sometió la superficie exterior de una película de inflado a la medición, y se midió la Rz tanto en la dirección en la que se estiró la película (MD) como en la dirección ortogonal a la dirección MD (TD).

30 Voladizo: voladizo modo DFM/SS OP-75041  
 Intervalo de la exploración: 50 µm  
 Relación de aspecto: 1:1  
 Ángulo: 0 grados  
 Sensibilidad de la exploración: automática  
 35 Temperatura: 25 °C.

[Ejemplo de producción 1: Polímero de etileno ( $\alpha$ -1)]

Preparación del componente de catalizador sólido (X-1)

40 En un reactor que tenía un volumen interno de 270 litros y dotado de un agitador, bajo una atmósfera de nitrógeno, se suspendieron 10 kg de un soporte sólido (S), que era de sílice fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd. ( $\text{SiO}_2$ : tamaño medio de partícula de 70 µm, área superficial específica de 340 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro de 1,3 cm<sup>3</sup>/g, y calcinado a 250 °C) en 77 litros de tolueno, y después se enfrió la mezcla resultante a 0 a 5 °C. A esta suspensión, se añadieron 19,4 litros de un componente (C), que era una solución de metilaluminoxano en tolueno (3,5 mmol/ml sobre una base átomo de Al) gota a gota durante 30 minutos. En dicha etapa, la temperatura dentro del sistema se mantuvo a 0 a 5 °C. Se prosiguió la reacción a 0 a 5 °C durante 30 minutos, se aumentó la temperatura a 95 a 100 °C durante aproximadamente 1,5 horas, y se realizó la reacción en 95 a 100 °C durante 4 horas. A continuación, se disminuyó la temperatura a la temperatura normal, se retiró el sobrenadante líquido por decantación, y después se llevó a cabo el lavado con tolueno dos veces, dando 115 litros de suspensión de tolueno en total. Se recogió parte del componente de suspensión obtenido para el análisis de la concentración, y el resultado del análisis mostró que la concentración de la suspensión fue de 122,6 g/l y que la concentración de Al fue de 0,62 mol/l.

55 En un reactor que tenía un volumen interno de 114 litros y dotado de un agitador, se introdujeron 12.2 litros de la suspensión bajo una atmósfera de nitrógeno, se añadió y tolueno a la misma para ajustar el volumen total a 28 litros. A continuación, se colocaron 2,58 g de un componente (A) que era dicloruro de dimetilsilileno(3-n-butilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio (6,61 mmol en una base átomo de Zr) y 16,40 g de un componente (B) que era dicloruro de isopropilideno(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio (30,10 mmol en una base átomo de Zr) en un reactor de vidrio de cinco litros bajo una atmósfera de nitrógeno (la proporción molar del componente (A) con respecto al componente (B) fue de 18/82), se disolvieron en 5,0 litros de tolueno y luego se transfirieron al reactor anteriormente mencionado bajo presión. Después de la transferencia, la reacción se realizó a una temperatura interna de 73 a 76 °C durante 2 horas, se retiró el líquido sobrenadante por decantación, seguidamente se llevó a cabo el lavado con hexano tres veces, y luego se añadió hexano a la misma para ajustar el volumen total a 30 litros, dando así la suspensión en hexano de un componente catalizador sólido (X-1).

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-1)

A continuación, se enfrió la suspensión en hexano del componente de catalizador sólido (X-1) hasta 10 [0201]C, y se añadieron 3,7 mol de hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H) a la misma. A presión normal, se suministró etileno de forma continua al sistema durante varios minutos. En esta etapa, se mantuvo la temperatura interior del sistema a 10 a 15 °C, y luego se añadieron 0,10 litros de 1-hexeno a la misma. Tras la adición de 1-hexeno, se inició el suministro de etileno a 1,4 kg/h, y se indujo la polimerización preliminar a 32 a 37 °C en el interior del sistema. Entonces, tras iniciarse la polimerización preliminar, se añadieron 0,06 litros de 1-hexeno cada 30 minutos, y se llevó a cabo la adición de 1-hexano cinco veces en total. Tras un lapso de 190 minutos desde el inicio de la polimerización preliminar cuando la cantidad de etileno suministrado hubo alcanzado 4,3 kg, se detuvo el suministro de etileno. A continuación, se retiró el líquido sobrenadante por decantación, se llevó a cabo el lavado con hexano cuatro veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total a 50 litros.

A continuación, se transfirió un componente (G) que era una solución en hexano de CHEMISTAT 2500 (dietanolamida de ácido graso de coco: 60,8 g) fabricada por Sanyo Chemical Industries, Ltd. al reactor mencionado anteriormente a presión en 34 a 36 °C dentro del sistema, y se realizó la reacción a 34 a 36 °C durante 2 horas. Luego, se retiró el líquido sobrenadante por decantación, y se llevó a cabo el lavado con hexano cuatro veces.

En una atmósfera de nitrógeno, se puso la suspensión de hexano en un evaporador que tenía un volumen interno de 43 litros y estaba dotado de un agitador, se redujo la presión dentro del evaporador a -68 kPaG durante aproximadamente 60 minutos, y se llevó a cabo el secado al vacío durante aproximadamente 4,3 horas después de que la presión hubo alcanzado -68 kPaG, eliminando de este modo el hexano y el contenido volátil en el componente de catalizador prepolimerizado. Se redujo más la presión hasta -100 kPaG, y se llevó a cabo el secado al vacío durante aproximadamente 8 horas después de que la presión hubo alcanzado -100 kPaG, dando así 6,1 kg de un componente de catalizador prepolimerizado (XP-1). Se recogió parte del componente de catalizador prepolimerizado para analizar la composición del mismo, y el resultado del análisis mostró que el contenido de átomos de Zr por gramo del componente de catalizador prepolimerizado era de 0,52 mg.

Producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -1)

En un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado que tenía un volumen interno de 1,7 m<sup>3</sup>, se usó el componente de catalizador prepolimerizado (XP-1) para producir un copolímero de etileno/1-hexeno.

En las condiciones mostradas en la Tabla 1, se suministraron de manera continua el componente de catalizador prepolimerizado (XP-1), etileno, nitrógeno, 1-hexano y otro material en el reactor. Se extrajo el reactante de polimerización de forma continua del reactor y se secó con un secador, proporcionando polímero de etileno ( $\alpha$ -1) en polvo.

Se añadieron estabilizadores térmicos al polímero de etileno ( $\alpha$ -1) en polvo que eran 850 ppm de SUMILIZER GP (fabricado por Sumitomo Chemical Company, Limited) y 210 ppm de estearato de calcio (fabricado por Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), y se amasó por fusión la mezcla resultante con una extrusora de doble tornillo de contra-rotación de 20 mm $\phi$  (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) en condiciones de una temperatura predeterminada de 200 °C y una velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm, se extruyó en forma de una cadena, y después se cortó en microgránulos del polímero de etileno ( $\alpha$ -1). Los microgránulos se usaron como una muestra de medición de las propiedades físicas de los mismos.

[Ejemplo de producción 2: Polímero de etileno ( $\alpha$ -2)]

Preparación del componente de catalizador sólido (X-2)

A excepción de que la proporción molar (A)/(B) del componente (A) con respecto al componente (B) en la preparación del componente de catalizador sólido (X-1) en el Ejemplo de producción 1 se cambió a 20/80, la suspensión en hexano de un componente de catalizador sólido (X-2) se preparó como en la preparación del componente de catalizador sólido (X-1).

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-2)

A excepción de que el componente de catalizador sólido (X-1) usado en la preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-1) se cambió al componente de catalizador sólido (X-2), se produjo un componente de catalizador prepolimerizado (XP-2) como en la preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-1). Se analizó la composición del componente de catalizador prepolimerizado (XP-2), y el resultado del análisis mostró que el contenido de átomos de Zr por gramo de componente de catalizador sólido fue de 0,54 mg.

Producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -2)

A excepción de que el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización empleados

en la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -1) en el Ejemplo de producción 1 se cambiaron como se muestra en la Tabla 1, el polímero de etileno ( $\alpha$ -2) en polvo se produjo como en el Ejemplo de producción 1.

- 5 Se formó una muestra de medición del polímero de etileno ( $\alpha$ -2) en polvo como en el Ejemplo de producción 1, y se midieron las propiedades físicas del mismo. La Tabla 2 muestra los resultados de la medición.  
[Ejemplo de producción 3: Polímero de etileno ( $\alpha$ -3)]

Preparación del componente de catalizador sólido (X-3)

- 10 A excepción de que la proporción molar (A)/(B) del componente (A) con respecto al componente (B) en la preparación del componente de catalizador sólido (X-1) en el Ejemplo de producción 1 se cambió a 19/81, la suspensión en hexano de un componente de catalizador sólido (X-3) se preparó como en la preparación del componente de catalizador sólido (X-1).

15 Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-3)

- A excepción de que el componente de catalizador sólido (X-1) usado en la preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-1) se cambió al componente de catalizador sólido (X-3), se produjo un componente de catalizador prepolimerizado (XP-3) como en la preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-1). Se analizó la composición del componente de catalizador prepolimerizado (XP-3), y el resultado del análisis mostró que el contenido de átomos de Zr por gramo de componente de catalizador sólido fue de 0,52 mg.
- 20

Producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -3)

- 25 A excepción de que el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización empleados en la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -1) en el Ejemplo de producción 1 se cambiaron como se muestra en la Tabla 1, el polímero de etileno ( $\alpha$ -3) en polvo se produjo como en el Ejemplo de producción 1.

- 30 Se formó una muestra de medición del polímero de etileno ( $\alpha$ -3) en polvo como en el Ejemplo de producción 1, y se midieron las propiedades físicas del mismo. La Tabla 2 muestra los resultados de la medición.

[Ejemplo de producción 4: Polímero de etileno ( $\alpha$ -4)]

Producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -4)

- 35 En la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -1) en el Ejemplo de producción 1, se cambió el volumen interno del reactor a 1,0 m<sup>3</sup>, y se cambiaron el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización como se muestra en la Tabla 1. A excepción de estos cambios, el polímero de etileno ( $\alpha$ -4) en polvo se produjo como en el Ejemplo de producción 1.

- 40 Se formó una muestra de medición del polímero de etileno ( $\alpha$ -4) en polvo como en el Ejemplo de producción 1, y se midieron las propiedades físicas del mismo. La Tabla 2 muestra los resultados de la medición.

[Ejemplo de producción 5: Polímero de etileno ( $\alpha$ -5)]

- 45 Producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -5)
- A excepción de que las condiciones de polimerización empleadas en la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -4) en el Ejemplo de producción 4 se cambiaron como se muestra en la Tabla 1, el polímero de etileno ( $\alpha$ -5) en polvo se produjo como en el Ejemplo de producción 4.
- 50

Se formó una muestra de medición del polímero de etileno ( $\alpha$ -5) en polvo como en el Ejemplo de producción 1, y se midieron las propiedades físicas del mismo. La Tabla 2 muestra los resultados de la medición.

- 55 [Ejemplo de producción 6: Polímero de etileno ( $\alpha$ -6)]

Preparación del componente de catalizador sólido (X-4)

- 60 En la preparación del componente de catalizador sólido (X-1) en el Ejemplo de producción 1, se cambió la proporción molar (A)/(B) del componente (A) con respecto al componente (B) a 14/86, y la reacción se realizó durante una hora a 20 a 25 °C en el interior del reactor. A excepción de estos cambios, se preparó una suspensión en hexano de un componente de catalizador sólido (X-4) como en la preparación del componente de catalizador sólido (X-1).

65

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-4)

A continuación, se calentó la suspensión en hexano del componente de catalizador sólido (X-4) hasta 38 a 40 °C, y seguidamente se añadieron 3,7 mol de hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H) a la misma. Entonces, se inició el suministro de etileno a 1,4 kg/h bajo presión normal. Se mantuvo la temperatura dentro del sistema a 38 a 40 °C, y se detuvo el suministro de etileno tras un lapso de 240 minutos desde el inicio de la polimerización preliminar cuando la cantidad de etileno suministrado alcanzó 4,3 kg. Después, se retiró el líquido sobrenadante por decantación, se llevó a cabo el lavado con hexano cuatro veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total a ser de 50 litros.

A continuación, se transfirió un componente (G) que era EMALGEN 108 fabricado por Kao Corporation (lauriléter de polioxi-etileno: 30,4 g) al reactor anteriormente mencionado bajo presión a 38 a 40 °C en el interior del sistema, y se realizó la reacción a 38 a 40 °C durante 3 horas. Después, se retiró el líquido sobrenadante por decantación, y se llevó a cabo el lavado con hexano cuatro veces.

A continuación, en una atmósfera de nitrógeno, se puso la suspensión de hexano en un evaporador que tenía un volumen interno de 43 litros y que estaba dotado de un agitador, se redujo la presión dentro del evaporador a -68 kPaG durante aproximadamente 60 minutos, y se llevó a cabo el secado al vacío durante aproximadamente 4,3 horas después de que la presión hubo alcanzado -68 kPaG, eliminando de este modo el hexano y el contenido volátil en el componente de catalizador prepolimerizado. Se redujo más la presión hasta -100 kPaG, y se llevó a cabo el secado al vacío durante aproximadamente 8 horas después de que la presión hubo alcanzado -100 kPaG, dando así 5,9 kg de un componente de catalizador prepolimerizado (XP-4). Se recogió parte del componente de catalizador prepolimerizado para analizar la composición del mismo, y el resultado del análisis mostró que el contenido de átomos de Zr por gramo del componente de catalizador prepolimerizado era de 0,53 mg.

Producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -6)

En la producción del polímero de etileno ( $\alpha$ -1) en el Ejemplo de producción 1, se cambió el volumen interno del reactor a 1,0 m<sup>3</sup>, y se cambiaron el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización como se muestra en la Tabla 1. A excepción de estos cambios, el polímero de etileno ( $\alpha$ -6) en polvo se produjo como en el Ejemplo de producción 1.

Se formó una muestra de medición del polímero de etileno ( $\alpha$ -6) en polvo como en el Ejemplo de producción 1, y se midieron las propiedades físicas del mismo. La Tabla 2 muestra los resultados de la medición.

[Polímero de etileno ( $\alpha$ -7)]

Se usó un copolímero de etileno/1-hexeno disponible en el mercado de Prime Polymer Co., Ltd. (nombre comercial: Evolve SP2040). Se usaron microgránulos del producto como una muestra de medición de las propiedades físicas del mismo, y la Tabla 2 muestra los resultados de la medición.

[Polímero de etileno ( $\alpha$ -8) y polímero de etileno ( $\alpha$ -7)]

Se usó un polietileno producido a través de polimerización de radicales de alta presión y disponible en el mercado en DUPONT- MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD (nombre comercial: MIRASON 14P). Se usaron microgránulos del producto como una muestra de medición de las propiedades físicas del mismo, y las Tablas 2 y 3 muestran los resultados de la medición.

Tabla 1]

Producción del polímero de etileno (α) (Ejemplo de producción: polímero)		Ejemplo de producción 1: α-1	Ejemplo de producción 2: α-2	Ejemplo de producción 3: α-3	Ejemplo de producción 4: α-4	Ejemplo de producción 5: α-5	Ejemplo de producción 6: α-6
Componente de catalizador prepolymerizado	Número	XP-1	XP-2	XP-3	XP-3	XP-3	XP-4
Componente (A)/componente (B)	Relación molar	18/82	20/80	19/81	19/81	19/81	14/86
Cantidad de catalizador	mmol-Zr/h	0,045	0,024	0,024	0,025	0,025	0,027
Etileno	Nm <sup>3</sup> /h	7,0	9,3	10,8	5,9	4,4	7,1
1-Hexeno	kg/h	0,50	0,80	0,80	0,88	0,40	0,57
Temperatura de polimerización	°C	80	80	80	78	79	79
Presión de polimerización	MPa-G	2,0	2,5	2,4	1,4	2,0	1,7
Presión parcial del etileno	MPa-A	1,2	2,0	2,0	1,0	1,0	1,2
CHEMISTAT 2500	g/h	0,45	0,15	0,15	0,24	0,17	0,60
Velocidad lineal del gas	m/s	0,60	0,75	0,70	0,70	0,70	0,80
Tiempo de retención	h	5,0	4,5	4,2	5,1	5,5	4,8
Fase de vapor: proporción de hidrógeno/etileno	m.r.(x10 <sup>-4</sup> )	30,5	24,7	30,1	15,3	25,6	30,3
Fase de vapor: 1-proporción de hexeno/etileno	m.r.	0,0061	0,0079	0,0081	0,0083	0,0054	0,0068
Producción de polímero	kg/h	4,8	5,3	5,7	4,7	4,4	5,0
Polímero derivado del componente (A)/polímero derivado del componente (B)	Proporción de superficie	68/32	72/28	69/31	63/37	80/20	60/40

[Tabla 2]

Polímero de etileno ( $\alpha$ )		$\alpha$ -1	$\alpha$ -2	$\alpha$ -3	$\alpha$ -4	$\alpha$ -5	$\alpha$ -6	$\alpha$ -7	$\alpha$ -8
Especie de comonomero	-	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-hexano	-
MFR	g/10 min	1,2	4,0	1,8	1,1	5,1	0,41	3,8	5,0
D	kg/m <sup>3</sup>	920	918	918	911	927	918	920	919
Suma de ramificación de Me y ramificación de Et A + B	/1000 C	0,4	0,3	0,4	0,5	0,3	0,5	*1	8,1
$[\eta]$	dl/g	1,51	1,25	1,37	1,56	1,40	1,75	1,53	1,14
$\eta_0$	P	783.000	140.000	451.000	566.000	126.000	2.550.000	14.300	32.000
GPC	PMn	-	21.700	21.500	24.300	22.600	25.900	24.800	20.300
	PMp	-	140.400	139.000	175.000	159.000	184.000	72.300	307.000
	PMz	-	772.000	659.000	877.600	1.130.000	1.010.000	137.000	2.000.000
	PMp/ PMn PMz/ PMp	-	6,52 4,82	6,47 5,50	6,47 4,74	7,20 5,01	7,04 7,11	7,10 5,49	2,92 1,89
$(\eta_0/PMp^{0,8}) \times 10^{30}$		3,32	1,39	4,80	1,26	0,54	4,03	12,98	0,00
$([\eta_0]/PMp^{0,776}) \times 10^4$		1,39	1,27	1,40	1,33	1,29	1,44	2,59	0,63
MT	g	8,2	7,3	7,6	8,9	6,2	10,2	0,4	7,3
$\eta^*$	P	65.000	28.700	50.600	58.000	29.800	100.000	14.300	28.100
$(MT/\eta^*) \times 10^4$	g/P	1,26	2,54	1,50	1,53	2,08	1,02	0,28	2,60
Máximo superior M	-	$1,0 \times 10^{4,32}$	$1,0 \times 10^{4,32}$	$1,0 \times 10^{4,32}$	$1,0 \times 10^{4,38}$	$1,0 \times 10^{4,34}$	$1,0 \times 10^{4,34}$	$1,0 \times 10^{4,62}$	$1,0 \times 10^{4,40}$

\*1 Límite de detección (0,02/1000 C) o inferior

[Polímero de etileno ( $\beta$ -1)]

Se usó un copolímero de etileno/1-hexeno disponible en el mercado de Prime Polymer Co., Ltd. (nombre comercial: Evolve SP1510). Se usaron microgránulos del producto como una muestra de medición de las propiedades físicas del mismo, y la Tabla 3 muestra los resultados de la medición.

[Polímero de etileno ( $\beta$ -2)]

Se usó un copolímero de etileno/1-hexeno disponible en el mercado de Prime Polymer Co., Ltd. (nombre comercial: Evolve SP1520). Se usaron microgránulos del producto como una muestra de medición de las propiedades físicas del mismo, y la Tabla 3 muestra los resultados de la medición.

[Polímero de etileno ( $\beta$ -3)]

Se usó un copolímero de etileno/1-hexeno disponible en el mercado de Prime Polymer Co., Ltd. (nombre comercial: Evolve SP1540). Se usaron microgránulos del producto como una muestra de medición de las propiedades físicas del mismo, y la Tabla 3 muestra los resultados de la medición.

[Polímero de etileno ( $\beta$ -4)]

Se introdujeron n-hexano secado, una solución de dicloruro de di (p-tolil)metilen(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)circonium en hexano (0,16 mmol/l), una solución de metilaluminoxano (MMAO-3A: Tosoh Finechem Corporation.) en tolueno (80 mmol/l) y una solución de triisobutilaluminio en hexano (12 mmol/l) en un reactor de polimerización continuo de tipo mezclado por agitación completo que tenía un volumen interno de 1 l a velocidades de 5,5 l/h, 0,0104 mmol/h, 5,2 mmol/h y 1,8 mmol/h, respectivamente. No se introdujo hidrógeno. Al mismo tiempo, se suministraron de manera continua etileno y 1-octeno en el reactor de polimerización a una velocidad de 480 g/h y 0,87 kg/h, respectivamente; se extrajo la solución de polimerización de forma continua desde la parte superior del reactor de polimerización para ajustar la presión de reacción dentro del reactor de polimerización a 6,9 MPa, y se realizó la reacción de polimerización a una temperatura de polimerización de 150 °C. Se añadió una pequeña cantidad de alcohol isopropílico como inactivador a la solución de polimerización extraída de manera continua del reactor de polimerización, se añadieron 500 ppm de un estabilizador térmico que era Irganox 1076 (fabricado por Ciba Specialty Chemicals) a la misma, y después se lavó el producto abundantemente a la presión atmosférica para permitir un polímero precipitado. Seguidamente, se secó el polímero con un secador de vacío bajo un flujo de N<sub>2</sub> a 120 °C durante 8 horas. En esta polimerización, la conversión del etileno fue del 87,1 %, y la producción de polímero de etileno fue de 0,546 kg/h.

Se sometió el polímero de etileno a rotura por congelación, se añadieron estabilizadores térmicos que eran 850 ppm de SUMILIZER (marca registrada) GP (fabricado por Sumitomo Chemical Company, Limited) y 210 ppm de estearato de calcio (fabricado por Nitto Chemical Industry Co., Ltd.) al mismo, y se amasó por fusión la mezcla resultante con una extrusora de doble tornillo de contra-rotación de 20 mm $\phi$  (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) en condiciones de una temperatura predeterminada de 200 °C y una velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm, se extruyó en forma de una cadena, y después se cortó en microgránulos del polímero de etileno ( $\beta$ -4). Los microgránulos se usaron como una muestra de medición de las propiedades físicas de los mismos. La Tabla 3 muestra los resultados de la medición.

[Polímero de etileno ( $\beta$ -5)]

Se usó un copolímero de etileno/4-metil-1-penteno disponible en el mercado de Prime Polymer Co., Ltd. (nombre comercial: ULZEX 1520L). Se usaron microgránulos del producto como una muestra de medición de las propiedades físicas del mismo, y la Tabla 3 muestra los resultados de la medición.

[Polímero de etileno ( $\beta$ -6)]

Se usó un copolímero de etileno/4-metil-1-penteno disponible en el mercado de Prime Polymer Co., Ltd. (nombre comercial: ULZEX 15150J). Se usaron microgránulos del producto como una muestra de medición de las propiedades físicas del mismo, y la Tabla 3 muestra los resultados de la medición.



[Tabla 3]

Polímero de etileno ( $\beta$ )		$\beta$ -1	$\beta$ -2	$\beta$ -3	$\beta$ -4	$\beta$ -5	$\beta$ -6	$\beta$ -7
Especie de comonomero	-	1-hexeno	1-hexeno	1-hexeno	1-octano	4-metil-1-penteno	4-metil-1-penteno	-
MFR	g/10 min	1,0	2,0	3,8	1,5	2,3	15,4	5,0
D	kg/m <sup>3</sup>	915	913	915	894	914	915	919
Suma de ramificación de Me y ramificación de EtA + B	/1000 C	*1	*1	*1	*1	*1	*1	8,1
$[\eta]$	dl/g	2,05	1,71	1,50	1,42	1,61	1,05	1,14
PMp	-	115.000	92.000	79.000	83.000	90.000	41.000	307.000
$([\eta_0]/PMp^{0,776}) \times 10^4$	-	2,42	2,40	2,37	2,16	2,30	2,76	0,63
MT	g	2,1	1,2	0,4	2,0	1,4	0,2	7,3

\*1 Límite de detección (0,02/1000 C) o inferior

**[Ejemplo 1]**

Se mezclaron entre sí el polímero de etileno ( $\alpha$ -1) en polvo al que se habían añadido 850 ppm de SUMILIZER (marca registrada) GP (fabricado por Sumitomo Chemical Company, Limited) y 210 ppm de estearato de calcio (fabricado por Nitto Chemical Industry Co., Ltd.) y el polímero de etileno ( $\beta$ -1) a una proporción en peso de 80:20, y se amasó por fusión la mezcla resultante con una extrusora de doble tornillo de contra-rotación de 20 mmφ (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) en condiciones de una temperatura predeterminada de 200 °C y una velocidad de rotación del tornillo de 100 rpm, se extruyó en forma de una cadena, y luego se cortó en microgránulos de una composición de polímero de etileno ( $\gamma$ -1). Los microgránulos se usaron como una muestra de medida para medir las propiedades físicas de los mismos, y en la Tabla 4-1, se muestra el resultado de la medición. Los microgránulos se usaron para formar una película mediante moldeo por inflado. La Tabla 4-1 muestra la estabilidad de la burbuja durante la formación de la película y las propiedades físicas de la película.

**[Ejemplos 2 a 19]**

Se cambiaron los tipos de polímero de etileno ( $\alpha$ ) y polímero de etileno ( $\beta$ ) y la proporción de mezcla del Ejemplo 1 como se muestra en las Tablas 4-1, 4-2 y 4-3. A excepción de estos cambios, se produjeron microgránulos de las composiciones de polímero de etileno ( $\gamma$ -2) a ( $\gamma$ -19), que eran composiciones de polímero de etileno ( $\gamma$ ), y películas de inflado de los mismos como en el Ejemplo 1. Las Tablas 4-1, 4-2 y 4-3 muestran las propiedades físicas de los microgránulos, la estabilidad de la burbuja durante la formación de la película y las propiedades físicas de las películas.

**[Ejemplos comparativos 1 y 2]**

Se cambiaron los tipos de polímero de etileno ( $\alpha$ ) y polímero de etileno ( $\beta$ ) y la proporción de mezcla del Ejemplo 1 como se muestra en la Tabla 4-4. A excepción de estos cambios, se produjeron microgránulos de las composiciones de polímero de etileno ( $\gamma$ -20) y ( $\gamma$ -21) y películas de inflado de los mismos como en el Ejemplo 1. La Tabla 4-4 muestra las propiedades físicas de los microgránulos, la estabilidad de la burbuja durante la formación de la película y las propiedades físicas de las películas. En los Ejemplos comparativos 1 y 2, el MFR del polímero de etileno ( $\beta$ -6) era superior al límite superior del requisito (1') especificado en la presente invención. Por lo tanto, la estabilidad de la burbuja y la resistencia al impacto de un dardo resultaron ser insuficientes.

**[Ejemplo comparativo 3]**

Se cambiaron los tipos de polímero de etileno ( $\alpha$ ) y polímero de etileno ( $\beta$ ) y la proporción de mezcla del Ejemplo 1 como se muestra en la Tabla 4-4. A excepción de estos cambios, se produjeron microgránulos de una composición de polímero de etileno ( $\gamma$ -22) como en el Ejemplo 1. La Tabla 4-4 muestra las propiedades físicas de los microgránulos. En el Ejemplo comparativo 3, la  $\eta_0/\text{PMp}^{6,8}$  y  $[\eta]/\text{PMp}^{0,776}$  del polímero de etileno ( $\alpha$ -7) resultaron ser superiores a los límites superiores de los requisitos (4) y (5) especificados en la presente invención, respectivamente. Por lo tanto, la capacidad de conformación resultó ser insuficiente, lo que condujo a la no formación de una película de inflado.

**[Ejemplo comparativo 4]**

Se cambiaron los tipos de polímero de etileno ( $\alpha$ ) y polímero de etileno ( $\beta$ ) y la proporción de mezcla del Ejemplo 1 como se muestra en la Tabla 4-4. A excepción de estos cambios, se produjeron microgránulos de una composición de polímero de etileno ( $\gamma$ -23) y una película de inflado de la misma como en el Ejemplo 1. La Tabla 4-4 muestra las propiedades físicas de los microgránulos, la estabilidad de la burbuja durante la formación de la película y las propiedades físicas de la película. En el Ejemplo comparativo 4, la suma del número de ramificaciones de metilo y el número de ramificaciones de etilo en el polímero de etileno ( $\alpha$ -8) fue superior al límite superior del requisito (3) especificado en la presente invención, y la  $\eta_0/\text{PMp}^{6,8}$  y  $[\eta]/\text{PMp}^{0,776}$  de los mismos resultaron ser inferiores a los límites inferiores de los requisitos (4) y (5) especificados en la presente invención, respectivamente. Por lo tanto, la resistencia al impacto de un dardo y la resistencia al bloqueo resultaron ser insuficientes.

**[Ejemplo comparativo 5]**

Se cambiaron los tipos de polímero de etileno ( $\alpha$ ) y polímero de etileno ( $\beta$ ) y la proporción de mezcla del Ejemplo 1 como se muestra en la Tabla 4-4. A excepción de estos cambios, se produjeron microgránulos de una composición de polímero de etileno ( $\gamma$ -24) y una película de inflado de la misma como en el Ejemplo 1. La Tabla 4-4 muestra las propiedades físicas de los microgránulos, la estabilidad de la burbuja durante la formación de la película y las propiedades físicas de la película. En el Ejemplo comparativo 5, la suma del número de ramificaciones de metilo y el número de ramificaciones de etilo en el polímero de etileno ( $\alpha$ -7) fue superior al límite superior del requisito (2') especificado en la presente invención. Por lo tanto, la resistencia al impacto de un dardo resultó ser insuficiente.

[Tabla 4-1]

Ejemplo/Ejemplo comparativo		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	
Polímero de etileno $\alpha$	Tipo	$\alpha$ -1	$\alpha$ -1	$\alpha$ -1	$\alpha$ -1	$\alpha$ -1	$\alpha$ -1	$\alpha$ -1	
	MT $_{\alpha}$	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	
	Fración de peso (W $_{\alpha}$ )	-	0,60	0,40	0,20	0,80	0,60	0,40	
Polímero de etileno $\beta$	Tipo	$\beta$ -1	$\beta$ -1	$\beta$ -1	$\beta$ -1	$\beta$ -3	$\beta$ -3	$\beta$ -3	
	MT $_{\beta}$	2,1	2,1	2,1	2,1	0,4	0,4	0,4	
	Fración de peso (W $_{\beta}$ )	-	0,40	0,60	0,80	0,20	0,40	0,60	
Composición de polímero de etileno $\gamma$	Tipo	$\gamma$ -1	$\gamma$ -2	$\gamma$ -3	$\gamma$ -4	$\gamma$ -5	$\gamma$ -6	$\gamma$ -7	
	MT $_{\gamma}$	10,3	10,8	10,5	9,1	8,5	7,6	6,4	
	MT $_{\gamma}/(MT_{\alpha} \times W_{\alpha} + MT_{\beta} \times W_{\beta})$	1,5	1,9	2,3	2,7	1,3	1,5	1,8	
	Estabilidad de la burbuja	A	A	A	A	B	B	B	
	Turbidez externa	55	55	38	24	50	44	34	
	Resistencia al impacto de un dardo	290	400	470	900	280	310	380	
	Coefficiente de bloqueo	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
	Rz	MD							
		TD							

[Tabla 4-2]

Ejemplo/Ejemplo comparativo		Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	
Polímero de etileno $\alpha$	Tipo	$\alpha$ -2	$\alpha$ -2	$\alpha$ -2	$\alpha$ -2	$\alpha$ -2	$\alpha$ -2	$\alpha$ -2	
	MT $_{\alpha}$	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	
	Fracción de peso (W $_{\alpha}$ )	0,80	0,80	0,70	0,85	0,70	0,50	0,70	
Polímero de etileno $\beta$	Tipo	$\beta$ -1	$\beta$ -2	$\beta$ -2	$\beta$ -4	$\beta$ -4	$\beta$ -4	$\beta$ -5	
	MT $_{\beta}$	2,1	1,2	1,2	2,0	2,0	2,0	1,4	
	Fracción de peso (W $_{\beta}$ )	0,20	0,20	0,30	0,15	0,30	0,50	0,30	
Composición de polímero de etileno $\gamma$	Tipo	$\gamma$ -8	$\gamma$ -9	$\gamma$ -10	$\gamma$ -11	$\gamma$ -12	$\gamma$ -13	$\gamma$ -14	
	MT $_{\gamma}$	9,1	7,9	7,8	8,6	8,5	7,8	7,9	
	MT $_{\gamma}/(MT_{\alpha} \times W_{\alpha} + MT_{\beta} \times W_{\beta})$	1,5	1,3	1,4	1,3	1,5	1,7	1,4	
	Estabilidad de la burbuja	A	B	B	B	B	B	B	
	Turbidez externa	36	33	33	37	34	27	34	
	Resistencia al impacto de un dardo	200	200	220	270	530	1200	200	
	Coefficiente de bloqueo	0,0	0,0	0,0	0,9	1,4	7,1	0,0	
	Rz	MD							
		TD							

[Tabla 4-3]

Ejemplo/Ejemplo comparativo		Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Polímero de etileno $\alpha$	Tipo	-	$\alpha$ -3	$\alpha$ -3	$\alpha$ -4	$\alpha$ -5
	MT $_{\alpha}$	g	7,6	7,6	8,9	6,2
	Fracción de peso (W $_{\alpha}$ )	-	0,80	0,65	0,80	0,70
Polímero de etileno $\beta$	Tipo	-	$\beta$ -1	$\beta$ -4	$\beta$ -1	$\beta$ -4
	MT $_{\beta}$	g	2,1	2,0	2,1	2,0
	Fracción de peso (W $_{\beta}$ )	-	0,20	0,35	0,20	0,30
Composición de polímero de etileno $\gamma$	Tipo	-	$\gamma$ -15	$\gamma$ -16	$\gamma$ -17	$\gamma$ -18
	MT $_{\gamma}$	g	9,5	8,4	10,5	7,2
	MT $_{\gamma}$ / (MT $_{\alpha}$ × W $_{\alpha}$ + MT $_{\beta}$ × W $_{\beta}$ )		1,5	1,5	1,4	1,5
	Estabilidad de la burbuja	-	A	B	A	B
	Turbidez externa	%	41	36	47	67
	Resistencia al impacto del dardo	g	250	570	560	200
	Coefficiente de bloqueo	mN/cm	0,0	0,8		
	Rz	MD	nm	390	460	
TD		nm	260	500		

Tabla 4-4

Ejemplo/Ejemplo comparativo		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	
Polimero de etileno $\alpha$	Tipo	$\alpha-1$	$\alpha-1$	$\alpha-7$	$\alpha-8$	$\alpha-2$	
	MT $\alpha$	8,2	8,2	0,4	7,3	7,3	
	Fración de peso (W $\alpha$ )	0,60	0,40	0,80	0,80	0,80	
	Tipo	$\beta-6$	$\beta-6$	$\beta-1$	$\beta-1$	$\beta-7$	
Polimero de etileno $\beta$	MT $\beta$	0,2	0,2	2,1	2,1	7,3	
	Fración de peso (W $\beta$ )	0,40	0,60	0,20	0,20	0,20	
	Tipo	$\gamma-20$	$\gamma-21$	$\gamma-22$	$\gamma-23$	$\gamma-24$	
	MT $\gamma$	5,9	4,0	0,7	8,9	7,3	
Composición de polimero de etileno $\gamma$	$MT_{\gamma}/(MT_{\alpha} \times W_{\alpha} + MT_{\beta} \times W_{\beta})$	1,2	1,2	0,9	1,4	1,0	
	Estabilidad de la burbuja	C	D	Sin formación de película	B	B	
	Turbidez externa	37	33		14	30	
	Resistencia al impacto de un dardo	170	160		130	130	
	Coeficiente de bloqueo	mN/cm	0,0	0,0	25	90	0,0
		Rz					
		MD					
		TD				80	

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) que comprende:

5 un polímero de etileno ( $\alpha$ ) que es un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y que satisface cada uno de los siguientes requisitos (1) a (5); y  
 un polímero de etileno ( $\beta$ ) que es un copolímero de etileno y una  $\alpha$ -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y que satisface cada uno de los siguientes requisitos (1') a (3'); en la que  
 10 la fracción de peso [ $W\alpha$ ] del polímero de etileno ( $\alpha$ ) está en el intervalo de no menos de 0,2 y no más de 0,9, y la fracción de peso [ $W\beta$ ] del polímero de etileno ( $\beta$ ) está en el intervalo de no menos de 0,1 y no más de 0,8 (la suma de la  $W\alpha$  y la  $W\beta$  es 1,0);  
 Polímero de etileno ( $\alpha$ ):

15 (1) un índice de fluidez (MFR) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg está en el intervalo de no menos de 0,1 g/10 min y no más de 30 g/10 min;  
 (2) la densidad está en el intervalo de no menos de 875 kg/m<sup>3</sup> y no más de 945 kg/m<sup>3</sup>;  
 (3) la suma del número de ramificaciones de metilo [ $Me/(1000C)$ ] y el número de ramificaciones de etilo [ $Et/(1000C)$ ] por 1.000 átomos de carbono en el análisis de RMN de <sup>13</sup>C [( $Me + Et$ ) / (1000C)] no es superior a 1,80;  
 20 (4) una proporción  $\eta_0/PMp^{6,8}$  de la viscosidad de cizalla cero a 200 °C [ $\eta_0(P)$ ] con respecto al peso molecular medio en peso medido mediante GPC y viscosimetría (GPC-VISCO) a la potencia de 6,8 ( $PMp^{6,8}$ ) está en el intervalo de no menos de  $0,03 \times 10^{-30}$  y no más de  $7,5 \times 10^{-30}$ ; y  
 (5) una proporción  $[\eta]/PMp^{0,776}$  de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C [ $[\eta](dl/g)$ ] con respecto a un peso molecular medio en peso medido mediante GPC y viscosimetría (GPC-VISCO) a la potencia de  
 25  $0,776$  ( $PMp^{0,776}$ ) está en el intervalo de no menos de  $0,90 \times 10^{-4}$  y no más de  $1,65 \times 10^{-4}$ ;

Polímero de etileno ( $\beta$ ):

30 (1') un índice de fluidez (MFR) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg está en el intervalo de no menos de 0,1 g/10 min y no más de 10 g/10 min;  
 (2') la suma del número de ramificaciones de metilo [ $Me/(1000C)$ ] y el número de ramificaciones de etilo [ $Et/(1000C)$ ] por 1000 átomos de carbono en el análisis de RMN de <sup>13</sup>C [( $Me + Et$ ) / (1000C)] no es superior a 1,80; y  
 35 (3') una proporción  $[\eta]/PMp^{0,776}$  de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C [ $[\eta](dl/g)$ ] con respecto a un peso molecular medio en peso medido mediante GPC y viscosimetría (GPC-VISCO) a la potencia de  $0,776$  ( $PMp^{0,776}$ ) está en el intervalo de no menos de  $1,90 \times 10^{-4}$  y no más de  $2,80 \times 10^{-4}$ .

2. La composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la tensión de fusión [ $MT\gamma(g)$ ] de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) a 190 °C, la tensión de fusión [ $MT\alpha(g)$ ] del polímero de etileno  
 40 ( $\alpha$ ), la tensión de fusión [ $MT\beta(g)$ ] del polímero de etileno ( $\beta$ ), y la  $W\alpha$  y  $W\beta$  satisfacen la ecuación (Ec-1-1)

$$1,2 < MT\gamma / (MT\alpha \times W\alpha + MT\beta \times W\beta) \leq 3,0 \dots \text{(Ec-1-1)}$$

3. La composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, que comprende además una resina termoplástica distinta de cualquiera del polímero de etileno ( $\alpha$ ) y del polímero de etileno ( $\beta$ ).

4. Un artículo conformado formado a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

50 5. Una película formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

55 6. La película de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la película está exenta de un agente antibloqueo.

7. Una película de múltiples capas que tiene al menos una capa superficial que es una capa formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

60 8. Una película de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la capa superficial formada a partir de la composición de polímero de etileno ( $\gamma$ ) está exenta de un agente antibloqueo.