

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 232**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2014 PCT/JP2014/053946**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2014 WO14129511**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2014 E 14754789 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2960270**

54 Título: **Película estirada biaxialmente, y composición de polímero de tipo etileno**

30 Prioridad:

20.02.2013 JP 2013030927

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

14.03.2018

73 Titular/es:

**PRIME POLYMER CO., LTD. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**KIN, KEIKO;
TASAKI, TSUTOMU y
KANAI, TOSHITAKA**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 659 232 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

Película estirada biaxialmente, y composición de polímero de tipo etileno

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una película estirada biaxialmente y a una composición de polímero de etileno. Con mayor detalle, la presente invención se refiere a una película estirada biaxialmente obtenida a partir de una composición de polímero de etileno que comprende polímeros de etileno específicos en una proporción específica así como a la composición de polímero de etileno.

Antecedentes en la técnica

Un copolímero aleatorio de etileno- α -olefina, también denominado polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), en comparación con el polietileno de baja densidad de alta presión, es excelente en propiedades tales como transparencia, resistencia al agrietamiento por tensión, capacidad de sellado térmico a baja temperatura, resistencia al sellado térmico y resistencia al impacto. Aprovechando estas características, se usa ampliamente como sellador para envasado de alimentos. En particular, el LLDPE producido mediante polimerización mediante el uso de un catalizador de sitio individual también es excelente en transparencia, capacidad de sellado térmico a baja temperatura, capacidad de sellado de impurezas y propiedad de adherencia en caliente.

Los métodos propuestos para mejorar las propiedades de las películas de LLDPE tales como transparencia y resistencia mecánica incluyen un método en el que las películas se estiran biaxialmente en condiciones específicas (Documento de Patente 1); y un método en el que una composición dada por adición a LLDPE de un polietileno de alta densidad o un polietileno de baja densidad de alta presión se estira biaxialmente para proporcionar una película estirada (Documento de Patente 2).

El Documento de Patente 3 desvela una película estirada biaxialmente con una excelente propiedad de rasgado compuesta por una composición dada por adición, a LLDPE, de un polietileno de baja densidad de alta presión o un polietileno de alta densidad.

Por otra parte, en lo que respecta al uso para películas de un polietileno con ramificación de cadena larga producido mediante el uso de un catalizador de complejo de metal de transición, el Documento de Patente 4 desvela una película compuesta por un polietileno con ramificación de cadena larga; y el Documento de Patente 5 desvela una película compuesta por una composición de mezcla que contiene polietileno con ramificación de cadena larga.

Los Documentos de Patente 6 y 7 desvelan polietilenos con ramificación de cadena larga, que pueden estar contenidos en la composición de polietileno de la presente invención, así como desvelan composiciones de polietileno que contienen los mismos y películas formadas a partir de las mismas. Sin embargo, estos Documentos de las técnicas convencionales fallan al mencionar que se pueden usar para películas estiradas biaxialmente, y no hacen ninguna mención de composiciones específicas adecuadas para películas estiradas biaxialmente.

Lista de citas

45 Bibliografía de patente

[Documento de Patente 1] JP-A-S58-90924
 [Documento de Patente 2] JP-A-S57-181828
 [Documento de Patente 3] JP-A-2005-298642
 50 [Documento de Patente 4] JP-A-2007-177168
 [Documento de Patente 5] JP-A-2007-197722
 [Documento de Patente 6] JP-A-2006-233207
 [Documento de Patente 7] JP-A-2008-31385

55 Sumario de la invención

Problema técnico

Las películas estiradas biaxialmente formadas a partir de LLDPE obtenidas mediante tales métodos conocidos convencionalmente que se han descrito anteriormente tienen el problema de que son inferiores en precisión de grosor. Otro problema es que el intervalo de temperatura en el que se puede llevar a cabo el estiramiento sin hacer que sea probable que se produzcan defectos tales como holgura de la película o ruptura de la película en el estiramiento biaxial es reducido. Es decir, es difícil obtener películas estiradas biaxialmente con alta precisión de grosor en un intervalo de temperatura de estiramiento amplio.

65 Un objetivo de la presente invención es proporcionar una película estirada biaxialmente en la que el estiramiento

biaxial sea posible en un intervalo de temperatura más amplio y que sea excelente en precisión de grosor, y una composición de polímero de etileno que sirva como material de partida de la película.

Solución al problema

5 Los presentes inventores han estudiado con empeño con el fin de solucionar los problemas anteriores, y han descubierto que los problemas anteriores se pueden solucionar mediante una composición de polímero de etileno específica, más particularmente una composición de polímero de etileno obtenida por combinación, en una proporción específica, de un componente de polímero de etileno que no tiene básicamente ninguna ramificación de
10 cadena larga con un componente de polímero de etileno que tiene un gran número de ramificaciones de cadena larga, perfeccionando de ese modo la presente invención.

Es decir, la presente invención se refiere a los siguientes apartados [1] a [6].

15 [1] Una película estirada biaxialmente obtenida a partir de una composición (E) de polímero de etileno que comprende un componente (A) de polímero de etileno que satisface los requisitos que se describen a continuación y un componente (B) de polímero de etileno que satisface los requisitos que se describen a continuación,
20 en la que la fracción en peso [W_A] del componente (A) de polímero de etileno es 0,50 o más y 0,92 o menos, y la fracción en peso [W_B] del componente (B) de polímero de etileno es 0,08 o más y 0,50 o menos con la condición de que el total de W_A y W_B sume 1,0,
en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende un polímero de etileno (a) descrito a continuación en un 20 % en peso o más y un 100 % en peso o menos y satisface los requisitos (A-1) a (A-3) que se describen a continuación:

25 (A-1) El caudal en estado fundido (MFR_A) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 10 g/10 min;
(A-2) La densidad (D_A) es 890 kg/m³ o más y 940 kg/m³ o menos; y
30 (A-3) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C $[\eta](dl/g)$ con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscometría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 0,776 ($Mw^{0,776}$) es no menos de $1,90 \times 10^{-4}$ y no más de $2,80 \times 10^{-4}$, y

en la que el componente (B) de polímero de etileno es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y satisface los requisitos (B-1) a (B-5) que se describen a continuación:

35 (B-1) El caudal en estado fundido (MFR_B) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 30 g/10 min;
(B-2) La densidad (D_B) es 900 kg/m³ o más y 939 kg/m³ o menos;
40 (B-3) La suma del número de ramificaciones metilo [$Me/(1000C)$] y el número de ramificaciones etilo [$Et/(1000C)$] por cada 1000 átomos de carbono en un análisis por RMN ¹³C $[(Me + Et)/(1000C)]$ es no más de 1,80;
(B-4) La proporción $\eta_0/Mw^{6,8}$ de la viscosidad de cizalladura cero a 200 °C $[\eta_0(P)]$ con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscometría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 6,8 ($Mw^{6,8}$) es no menos de $0,03 \times 10^{-30}$ y no más de $7,5 \times 10^{-30}$; y
45 (B-5) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C $[\eta](dl/g)$ con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscometría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 0,776 ($Mw^{0,776}$) es no menos de $0,90 \times 10^{-4}$ y no más de $1,65 \times 10^{-4}$,

50 en la que el polímero de etileno (a) es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y satisface los requisitos (a-1) a (a-3) que se describen a continuación:

(a-1) El caudal en estado fundido (MFR_a) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 5,0 g/10 min.;
55 (a-2) La densidad (D_a) es 890 kg/m³ o más y 928 kg/m³ o menos; y
(a-3) ($D_B - D_a$) ≥ 1 kg/m³.

[2] La película estirada biaxialmente descrita en el apartado anterior [1], en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende además un polímero de etileno (c) en un 20 % en peso o más y un 50 % en peso o menos, y el polímero de etileno (c) satisface los requisitos que se describen a continuación pero no cae dentro del polímero de etileno (a),

60 en la que el polímero de etileno (c) es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y satisface los requisitos (c-1) a (c-4) que se describen a continuación:

(c-1) El caudal en estado fundido (MFR_c) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 3000 g/10 min;
65 (c-2) ($MFR_c - MFR_a$) ≥ 1 g/10 min;

ES 2 659 232 T3

- (c-3) La densidad (D_c) es 900 kg/m^3 o más y 940 kg/m^3 o menos; y
(c-4) $(D_c - D_a) \geq 1 \text{ kg/m}^3$.

[3] La película estirada biaxialmente descrita en el apartado anterior [1] o [2], en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende además un polímero de etileno (d) que satisface los requisitos que se describen a continuación en un 10 % en peso o más y 50 % en peso o menos, en la que el polímero de etileno (d) es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y satisface los requisitos (d-1) y (d-2) que se describen a continuación:

- (d-1) El caudal en estado fundido (MFR_d) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 2 g/10 min.; y
(d-2) La densidad (D_d) es más de 940 kg/m^3 y 980 kg/m^3 o menos.

[4] La película estirada biaxialmente descrita en cualquiera de los apartados anteriores [1] a [3], en la que la Densidad (D_B) es 900 kg/m^3 o más y 930 kg/m^3 o menos.

[5] Una composición de polímero de etileno que comprende un componente (A) de polímero de etileno que satisface los requisitos que se describen a continuación y un componente (B) de polímero de etileno que satisface los requisitos que se describen a continuación,

en la que la fracción en peso [W_A] del componente (A) de polímero de etileno es 0,50 o más y 0,92 o menos, y la fracción en peso [W_B] del componente (B) de polímero de etileno es 0,08 o más y 0,50 o menos, con la condición de que el total de W_A y W_B sume 1,0,

en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende un polímero de etileno (a) que se describe a continuación y un polímero de etileno (c) que se describe a continuación, y satisface los requisitos (A-1) a (A-3) que se describen a continuación:

- (A-1) El caudal en estado fundido (MFR_A) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 10 g/10 min;
(A-2) La densidad (D_A) es 890 kg/m^3 o más y 940 kg/m^3 o menos; y
(A-3) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a $135 \text{ }^\circ\text{C}$ [$[\eta](\text{dl/g})$] con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscosimetría por GPC (GPC-VISCO) elevado a $0,776$ ($Mw^{0,776}$) es no menos de $1,90 \times 10^{-4}$ y no más de $2,80 \times 10^{-4}$,

en la que el componente (B) de polímero de etileno es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y satisface los requisitos (B-1) a (B-5) que se describen a continuación:

- (B-1) El caudal en estado fundido (MFR_B) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 30 g/10 min;
(B-2) La densidad (D_B) es 900 kg/m^3 o más y 939 kg/m^3 o menos;
(B-3) La suma del número de ramificaciones metilo [$\text{Me}/(1000\text{C})$] y el número de ramificaciones etilo [$\text{Et}/(1000\text{C})$] por cada 1000 átomos de carbono en un análisis por RMN ^{13}C [$(\text{Me} + \text{Et})/(1000\text{C})$] es no más de 1,80;
(B-4) La proporción $\eta_0/Mw^{6,8}$ de la viscosidad de cizalladura cero a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [$\eta_0(\text{P})$] con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscosimetría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 6,8 ($Mw^{6,8}$) es no menos de $0,03 \times 10^{-30}$ y no más de $7,5 \times 10^{-30}$; y
(B-5) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a $135 \text{ }^\circ\text{C}$ [$[\eta](\text{dl/g})$] con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscosimetría por GPC (GPC-VISCO) elevado a $0,776$ ($Mw^{0,776}$) es no menos de $0,90 \times 10^{-4}$ y no más de $1,65 \times 10^{-4}$,

en la que el polímero de etileno (a) es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y satisface los requisitos (a-1) a (a-3) que se describen a continuación:

- (a-1) El caudal en estado fundido (MFR_a) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 5,0 g/10 min;
(a-2) La densidad (D_a) es 890 kg/m^3 o más y 928 kg/m^3 o menos; y
(a-3) $(D_B - D_a) \geq 1 \text{ kg/m}^3$,

en la que el polímero de etileno (c) es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, satisface los requisitos (c-1) a (c-4) que se describen a continuación, y no cae dentro del polímero de etileno (a):

- (c-1) El caudal en estado fundido (MFR_c) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 3000 g/10 min;
(c-2) $(MFR_c - MFR_a) \geq 1 \text{ g/10 min}$;
(c-3) La densidad (D_c) es 900 kg/m^3 o más y 940 kg/m^3 o menos; y
(c-4) $(D_c - D_a) \geq 1 \text{ kg/m}^3$, y

en la que el contenido del polímero de etileno (a) en el componente (A) de polímero de etileno es tal que el componente (A) de polímero de etileno comprende el polímero de etileno (a) en un 20 % en peso o más y un 100 % en peso o menos con la condición de que el componente (A) de polímero de etileno también comprenda el polímero de etileno (c).

5 [6] La composición de polímero de etileno descrita en el apartado anterior [5], en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende el polímero de etileno (c) en un 20 % en peso o más y un 50 % en peso o menos.

[7] La composición de polímero de etileno descrita en el apartado anterior [5] o [6], en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende además un polímero de etileno (d) que satisface los requisitos que se describen a continuación en un 10 % en peso o más y 50 % en peso o menos,

10 en la que el polímero de etileno (d) es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y satisface los requisitos (d-1) y (d-2) que se describen a continuación:

(d-1) El caudal en estado fundido (MFR_d) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 2 g/10 min; y

15 (d-2) La densidad (D_d) es más de 940 kg/m³ y 980 kg/m³ o menos.

[8] La composición de polímero de etileno descrita en cualquiera de los apartados anteriores [5] a [7], en la que la Densidad (D_B) es 900 kg/m³ o más y 930 kg/m³ o menos.

20 Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se puede obtener una película estirada biaxialmente excelente en precisión de grosor en un intervalo de temperatura de estiramiento amplio.

25 Descripción de realizaciones

En lo sucesivo en el presente documento, se describirán específicamente las películas estiradas biaxialmente y las composiciones de polímero de etileno de acuerdo con la presente invención.

30 [Composición (E) de polímero de etileno]

La composición (E) de polímero de etileno de la presente invención comprende el componente (A) de polímero de etileno y el componente (B) de polímero de etileno, en la que la fracción en peso [W_A] del componente (A) de polímero de etileno es 0,50 o más y 0,92 o menos, y la fracción en peso [W_B] del componente (B) de polímero de etileno es 0,08 o más y 0,50 o menos, con la condición de que el total de W_A y W_B sume 1,0.

El límite inferior de W_A es preferentemente 0,55 y más preferentemente 0,60; y el límite superior de la misma es preferentemente 0,85 y más preferentemente 0,80. El límite inferior de W_B es preferentemente 0,15 y más preferentemente 0,20; y el límite superior de la misma es preferentemente 0,45 y más preferentemente 0,40.

40 Un W_B que sea no menos del límite inferior mencionado anteriormente refuerza los entrelazamientos de las cadenas moleculares formados entre el componente (A) de polímero de etileno y el componente (B) de polímero de etileno, que es preferente en términos de precisión de grosor, por las razones que se exponen posteriormente; y mejora la tensión en estado fundido, permitiendo un estiramiento en un intervalo de temperatura más amplio evitándose la holgura de la película. Un W_B que sea no más del límite superior mencionado anteriormente previene que un tejido de partida tenga una viscosidad innecesariamente alta, permitiendo el estiramiento en un intervalo de temperatura más amplio que evite la ruptura de la película y permita un estiramiento uniforme para proporcionar una buena precisión de grosor.

50 Como se ha descrito anteriormente, la composición (E) de polímero de etileno de acuerdo con la presente invención necesita contener el componente (A) de polímero de etileno y el componente (B) de polímero de etileno en una proporción específica, mientras que no se limita de forma particular que la composición contenga además otros componentes. Por ejemplo, la composición (E) de polímero de etileno de acuerdo con la presente invención puede estar compuesta básicamente solo por el componente (B) de polímero de etileno y el componente (A) de polímero de etileno; sin embargo, la composición (E) de polímero de etileno de acuerdo con la presente invención no se limita a una composición de polímero de etileno que consista únicamente en el componente (B) de polímero de etileno y el componente (A) de polímero de etileno, sino que también puede ser una composición de polímero de etileno que contenga el componente (B) de polímero de etileno y el componente (A) de polímero de etileno y además de estos contener una resina termoplástica que no sea ni el componente (B) de polímero de etileno ni el componente (A) de polímero de etileno (en lo sucesivo en el presente documento "otra resina termoplástica").

La composición (E) de polímero de etileno puede comprender además "otro componente" que se describirá posteriormente, ya sea en lugar de la "otra resina termoplástica" o junto con la "otra resina termoplástica".

65 A continuación, se describirán el componente (B) de polímero de etileno y el componente (A) de polímero de etileno, constituyentes de la composición (E) de polímero de etileno.

<Componente (B) de polímero de etileno>

La composición (E) de polímero de etileno de acuerdo con la presente invención comprende el componente (B) de polímero de etileno. En la presente invención, el componente (B) de polímero de etileno se usa como un
5 componente de polímero de etileno que tiene un gran número de ramificaciones de cadena larga, como se describirá posteriormente.

El componente (B) de polímero de etileno es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y preferentemente un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Si se
10 usa una α -olefina que tiene de 4 átomos de carbono como la " α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono", es preferente que la α -olefina que tiene de 4 átomos de carbono se pueda usar junto con una α -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

En el componente (B) de polímero de etileno, las α -olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono que se usan
15 para la copolimerización con el etileno incluyen, por ejemplo, 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.

El componente (B) de polímero de etileno puede contener "otro componente" que se describirá posteriormente en una pequeña cantidad sin apartarse del objetivo de la presente invención. De ese modo, las realizaciones de
20 constituyentes del componente (B) de polímero de etileno son, por ejemplo, las que siguen a continuación:

un componente (B1) de polímero de etileno compuesto solo por un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono; y

un componente (B1') de polímero de etileno compuesto por un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de
25 4 a 10 átomos de carbono así como "otro componente" que se describirá posteriormente.

El componente (B) de polímero de etileno tiene propiedades mostradas por los siguientes requisitos (B-1) a (B-5).

(B-1) El caudal en estado fundido (MFR_B) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no
30 más de 30 g/10 min.

El límite inferior del caudal en estado fundido (MFR_B) es preferentemente 0,1 g/10 min, más preferentemente 0,5 g/10 min y de forma particularmente preferente 1,0 g/10 min; y el límite superior del mismo es preferentemente
35 20 g/10 min y más preferentemente 7,0 g/10 min.

Un caudal en estado fundido (MFR_B) que sea no menos del límite inferior mencionado anteriormente previene que la composición (E) de polímero de etileno tenga una viscosidad de cizalladura y una viscosidad elongacional
40 innecesariamente altas permitiendo de este modo que la composición tenga una buena formabilidad. Un caudal en estado fundido (MFR_B) que sea no más del límite superior mencionado anteriormente permite que la película estirada biaxialmente tenga una precisión de grosor mejorada así como una resistencia mecánica mejorada tal como resistencia a la tracción y resistencia al sellado térmico.

El caudal en estado fundido (MFR) depende fuertemente del peso molecular; cuanto menor sea el caudal en estado fundido (MFR), mayor es el peso molecular, y cuanto mayor sea el caudal en estado fundido (MFR), menor es el
45 peso molecular. Se conoce que el peso molecular de un polímero de etileno se determina mediante la proporción de composición de hidrógeno con respecto a etileno (hidrógeno/etileno) en el sistema de polimerización (por ejemplo, Kazuo Soga *et al.*, Catalytic Olefin Polymerization; Kodansha Scientific Ltd.: 1990; p. 376). Por lo tanto, el caudal en estado fundido (MFR_B) del componente (B) de polímero de etileno se puede cambiar mediante el cambio de la proporción de composición de hidrógeno/etileno. El caudal en estado fundido se puede ajustar de la misma forma
50 también para componentes de polímero que constituyen el componente (A) de polímero de etileno que se describirá posteriormente, tal como el polímero de etileno (a) que se describirá posteriormente.

Los caudales en estado fundido (MFR), no solo del caudal en estado fundido (MFR_B) sino también el caudal en estado fundido (MFR_A), el caudal en estado fundido (MFR_d), el caudal en estado fundido (MFR_c) y el caudal en
55 estado fundido (MFR_d) que se describirán posteriormente, se miden a 190 °C con una carga de 2,16 kg de acuerdo con la norma ASTM D 1238-89.

(B-2) La densidad (D_B) es no menos de 900 kg/m³ y no más de 939 kg/m³. El límite inferior de la densidad (D_B) es preferentemente 910 kg/m³ y más preferentemente 915 kg/m³; y el límite superior es preferentemente 935 kg/m³ y
60 más preferentemente 930 kg/m³.

Una densidad (D_B) que sea no menos del límite inferior permite que la película formada por la composición (E) de polímero de etileno tenga una superficie menos adherente y tenga una excelente resistencia al bloqueo. Una densidad (D_B) que sea no más del límite superior permite que la película estirada biaxialmente tenga una precisión
65 de grosor mejorada, una resistencia al impacto mejorada y una resistencia mecánica mejorada tal como resistencia al sellado térmico y resistencia a la ruptura.

La densidad depende del contenido de α -olefina en el polímero de etileno; cuanto menor es el contenido de α -olefina, mayor es la densidad, cuanto mayor es el contenido de α -olefina, menor es la densidad. Se conoce que el contenido de α -olefina en el polímero de etileno se determina basándose en la proporción de composición de α -olefina con respecto a etileno (α -olefina/etileno) en un sistema de polimerización (por ejemplo, Walter Kaminsky, Makromol. Chem. 193; 1992; p. 606). Por lo tanto, el cambio de la proporción de composición de α -olefina/etileno permite la producción de un polímero de etileno que tiene una densidad que satisface el intervalo mencionado anteriormente. La densidad se puede ajustar del mismo modo también para componentes de polímero que constituyen el componente (A) de polímero de etileno que se describirán posteriormente, tales como el polímero de etileno (a) que se describirá posteriormente.

La medición de la densidad, no solo la densidad (D_B) sino también la densidad (D_A), la densidad (D_a), la densidad (D_c) y la densidad (D_d), que se describirán posteriormente, se lleva a cabo como sigue a continuación: se trata térmicamente una muestra de medición a 120 °C durante 1 hora, y se enfría gradualmente de forma lineal hasta la temperatura ambiente durante un periodo de 1 hora, y la muestra resultante se somete a medición usando un tubo de gradiente de densidad.

(B-3) La suma del número de ramificaciones metilo [Me/(1000C)] y el número de ramificaciones etilo [Et/(1000C)] por cada 1000 átomos de carbono en un análisis por RMN ^{13}C [(Me + Et)/(1000C)] es no más de 1,80, preferentemente no más de 1,30, más preferentemente no más de 0,80, y de forma adicionalmente preferente no más de 0,50.

El número de ramificaciones metilo y el número de ramificaciones etilo se definen cada uno en el presente documento como el número por cada 1000 átomos de carbono como se describe a continuación, a menos que se indique de otro modo.

Se conoce que, si tal ramificación de cadena corta tal como ramificación metilo y ramificación etilo está presente en un polímero de etileno, la ramificación de cadena corta se incorpora al cristal, y de ese modo el espaciado interplanar del cristal 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; p. 481). Por lo tanto, cuanto la suma del número de ramificaciones metilo y el número de ramificaciones etilo por cada 1000 carbonos [(Me + Et)/(1000C)] es no más del límite superior indicado anteriormente, la composición (E) de polímero de etileno y la película estirada biaxialmente resultante tienen una buena resistencia mecánica.

En general, el número de ramificaciones metilo y el número de ramificaciones etilo en un polímero de etileno depende fuertemente del proceso de polimerización del polímero de etileno, y el número de ramificaciones metilo y el número de ramificaciones etilo son mayores en un polímero de etileno producido a través de una polimerización por radicales a alta presión que en un polímero de etileno producido a través de polimerización por coordinación que implica el uso de un catalizador de Ziegler. En la polimerización por coordinación, el número de ramificaciones metilo y el número de ramificaciones etilo en un polímero de etileno depende fuertemente de la proporción de composición de propileno con respecto a etileno y la proporción de composición de 1-buteno con respecto a etileno en el sistema de polimerización (propileno/etileno y 1-buteno/etileno). Por lo tanto, el cambio de la proporción de composición de 1-buteno/etileno permite el ajuste de la suma del número de ramificaciones metilo y el número de ramificaciones etilo por cada 1000 carbonos [(Me + Et)/(1000C)] en un polímero de etileno.

El número de ramificaciones metilo y el número de ramificaciones etilo se determinan como sigue a continuación en un análisis por RMN ^{13}C . El análisis se lleva a cabo con un aparato de resonancia magnética nuclear ECP500 (^1H : 500 MHz) fabricado por JEOL Ltd. con una integración de 10000 veces a 30000 veces. El pico de la cadena principal de metileno (29,97 ppm) se emplea como la referencia de desplazamiento químico. En un tubo de vidrio de cuarzo disponible en el mercado usado para análisis por RMN y que tiene un diámetro de 10 mm, se ponen de 250 a 400 mg de una muestra y 3 ml de una solución mixta 5:1 (proporción en volumen) de o-diclorobenceno de calidad especial fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. y benceno- d_6 fabricado por ISOTECH, y el contenido se calienta a 120 °C y se dispersa de forma uniforme. La absorción en el espectro de RMN se asigna de acuerdo con Kagaku Ryouiki Zoukan vol. 141 RMN-Sousetsu to Jikken Guide [I]; p. 132 a 133. En particular, el número de ramificaciones metilo por cada 1000 átomos de carbono, en concreto, el número de ramificaciones metilo por cada 1000 átomos de carbono que constituyen la cadena de polímero de un polímero de etileno se calcula a partir de la proporción de la intensidad integrada de absorción de grupos metilo obtenida a partir de la ramificación 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 etilo se calcula a partir de la proporción de la intensidad integrada de la absorción de grupos etilo obtenida a partir de ramificaciones etilo (10,8 ppm) con respecto a la suma integral de absorción observada en el intervalo de 5 a 45 ppm.

Las descripciones proporcionadas anteriormente para el "número de ramificaciones metilo" y el "número de ramificaciones etilo" se aplican de forma similar no solo al componente (B) de polímero de etileno, sino también al componente (A) de polímero de etileno que se describirá posteriormente.

(B-4) La proporción $\eta_0/Mw^{6,8}$ de viscosidad de cizalladura cero a 200 °C [$\eta_0(P)$] con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscosimetría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 6,8 ($Mw^{6,8}$) es no menos de 0,03

$\times 10^{-30}$ y no más de $7,5 \times 10^{-30}$.

Es decir, en particular, en el componente (B) de polímero de etileno que se usa en la presente invención, η_0 y Mw satisfacen la Ecuación (Ec-1).

5

$$0,03 \times 10^{-30} \leq \eta_0/Mw^{6,8} \leq 7,5 \times 10^{-30} \text{ ----- (Ec-1)}$$

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

10

Permitir que $\eta_0/Mw^{6,8}$ sea no menos de $0,03 \times 10^{-30}$ y no más de $7,5 \times 10^{-30}$ es equivalente a que, en una representación logarítmica doble de η_0 y Mw, $\log(\eta_0)$ y $\log Mw$ estén en una región definida por la Ecuación (Ec-1').

15

$$6,8 \text{ Log}(Mw) - 31,523 \leq \text{Log}(\eta_0) \leq 6,8 \text{ Log}(Mw) - 29,125 \text{ ----- (Ec-1')}$$

20

En una representación logarítmica doble de la viscosidad de cizalladura cero $[\eta_0(P)]$ con respecto al peso molecular promedio en peso medido (Mw), un polímero de etileno que no tenga ninguna ramificación de cadena corta pero tenga una estructura lineal y que no exhiba endurecimiento por tensión en la viscosidad de elongación sigue una ley de potencia con una pendiente de 3,4. Por otra parte, se conoce que un polímero de etileno que tiene un gran número de ramificaciones de cadena larga relativamente corta y que exhibe endurecimiento de tasa de tensión en la viscosidad de elongación tiene una viscosidad de cizalladura cero $[\eta_0(P)]$ menor que el valor obtenido mediante una ley de potencia y que la pendiente de la misma es mayor de 3,4 (C. Gabriel; H. Munstedt, J. Rheol., 47(3); 2003; 619 y H. Munstedt; D. Auhl, J. Non-Newtonian Fluid Mech.; 2005; 128 y 62-69), y se puede emplear empíricamente una pendiente de 6,8. La determinación de la proporción de η_0 con respecto a $Mw^{6,8}$ también se desvela en el documento de Patente JP-A-2011-1545.

25

Cuando la viscosidad de cizalladura cero $[\eta_0(P)]$ del componente (B) de polímero de etileno a 200 °C es no más de $20 \times 10^{-13} \times Mw^{6,8}$, se hace posible un estiramiento uniforme mediante endurecimiento por tensión o endurecimiento por tasa de tensión en la composición (E) de polímero de etileno.

30

Se cree que la relación entre la viscosidad de cizalladura cero $[\eta_0(P)]$ y el peso molecular promedio en peso (Mw) depende de la cantidad y la longitud de la ramificación de cadena larga contenida en el polímero de etileno. En particular, cuanto mayor es la cantidad de ramificación de cadena larga, o cuanto menor es la longitud de la ramificación de cadena larga, más se aproxima $[\eta_0/Mw^{6,8}]$ al límite inferior reivindicado; cuanto menor es la cantidad de ramificación de cadena larga, o cuanto mayor es la longitud de la ramificación de cadena larga, más se aproxima $[\eta_0/Mw^{6,8}]$ al límite superior reivindicado.

35

Es decir, se cree que si $[\eta_0/Mw^{6,8}]$ es más del límite superior, el número de ramificaciones de cadena larga tiende a ser insuficiente, y que si $[\eta_0/Mw^{6,8}]$ es menos del límite inferior, la longitud de la ramificación de cadena larga tiende a ser insuficiente.

40

La "ramificación de cadena larga" se define en el presente documento como una estructura ramificada que tiene una longitud mayor o igual que el peso molecular de entrelazamiento (Me) en un polímero de etileno. Se conoce que la introducción de tal ramificación de cadena larga permite cambios significativos en las propiedades en estado fundido y la procesabilidad de formación del polímero de etileno (por ejemplo, Kazuo Matsuura *et al.*, Polyethylene Gijutsu Dokuhon; Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd.: 2001; p. 32 y 36). Como se describe posteriormente, el componente (B) de polímero de etileno de acuerdo con la presente invención se puede producir, por ejemplo, a través de polimerización de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que tienen los componentes (CA), (CB), y (CC) y que se describirá en "Catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno".

50

Los inventores suponen que la ramificación de cadena larga se genera de forma más favorable en el componente (B) de polímero de etileno a través del siguiente proceso en el mecanismo sintético del polímero de etileno de la presente invención: se copolimerizan etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un componente de catalizador de polimerización de olefina que contiene los componentes (CA) y (CC) y opcionalmente un soporte sólido (S) que se describirá posteriormente en "Catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno" para dar un "macromonomero", que es un polímero que tiene un peso molecular promedio en número que varía de no menos de 4000 a no más de 20000, preferentemente de no menos de 4000 a no más de 15000, y que tiene un grupo vinilo en un extremo del mismo; y se lleva a cabo a continuación la copolimerización del macromonomero con la ayuda de un componente de catalizador de polimerización de olefina que contiene los componentes (CB) y (CC) y opcionalmente un soporte sólido (S) de un modo tal que sea competitiva con la polimerización de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono.

55

60

Cuanto mayor es la proporción de composición del macromonomero con respecto al etileno ($[\text{macromonomero}]/[\text{etileno}]$) en el sistema de polimerización, mayor es el contenido de ramificación de cadena larga. El aumento de la proporción del componente (CA) en el catalizador de polimerización de olefinas, es decir, la

65

proporción molar ([A]/[A + B]) del componente (CA) con respecto a la suma de los componentes (CA) y (CB) permite que se pueda mejorar la proporción de composición [macromonomero]/[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 composición del hidrógeno con respecto al etileno (hidrógeno/etileno) en el sistema de polimerización permite que se reduzca el peso molecular del macromonomero, de un modo tal que disminuye la longitud de la ramificación de cadena larga que se introduce en el polímero de etileno.

Por lo tanto, el cambio de las proporciones [A]/[A + B] e hidrógeno/etileno permite la producción de un polímero de etileno que tiene un valor de $\eta_0/Mw^{6,8}$ que satisface el intervalo mencionado anteriormente.

Además, las condiciones de polimerización para controlar el contenido de ramificación de cadena larga se desvelan, por ejemplo, en el documento de Patente WO 2007/034920.

La viscosidad de cizalladura cero a 200 °C [$\eta_0(P)$] se determina como sigue a continuación. Se mide la varianza de la velocidad angular [ω (rad/s)] de la viscosidad de cizalladura a una temperatura de medición de 200 °C (η^*) en el intervalo de $0,02512 \leq \omega \leq 100$. Para la medición, se usa un reómetro de tracción dinámica SR-5000, fabricado por Rheometric Scientific. Se usa una placa paralela que tiene un tamaño de 25 mm de diámetro como contenedor de muestras, y el grosor de la muestra es aproximadamente 2,0 mm. La medición se lleva a cabo en cinco puntos por dígito de ω . La cantidad de tracción se selecciona de forma apropiada entre el intervalo de un 3 a un 10 % de un modo tal que permita la detección del torque en el intervalo de medición y de un modo tal que se evite superar el torque. La muestra usada en la medición de la viscosidad de cizalladura se prepara por formación mediante presión con una máquina de formación mediante presión fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation en las siguientes condiciones de un modo tal que tenga un grosor 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/cm², temperatura de enfriamiento de 20 °C, tiempo de enfriamiento de 5 minutos, y presión de enfriamiento de 100 kgf/cm².

La viscosidad de cizalladura cero η_0 se puede calcular por ajuste del modelo de Carreau representado por la siguiente Ecuación (Ec-2) a la curva reológica obtenida realmente [varianza de la velocidad angular (ω) de la viscosidad de cizalladura (η^*)] mediante un método de mínimos cuadrados no lineal.

$$\eta^* = \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{(n-1)/a} \quad \text{--- (Ec-2)}$$

en la que λ representa un parámetro con una dimensión de tiempo, y n representa el índice de la ley de potencia del material. El ajuste a un método de mínimos cuadrados no lineal se lleva a cabo de un modo tal que se minimice d en la siguiente Ecuación (Ec-3).

[Mat. 1]

$$d = \sum_{\omega=0,02512}^{100} [\text{Log}_{10}\eta_{\text{exp}}(\omega) - \text{Log}_{10}\eta_{\text{calc}}(\omega)]^2 \quad \dots \text{ (Ec-3)}$$

en la que $\eta_{\text{exp}}(\omega)$ representa la viscosidad de cizalladura medida realmente, y $\eta_{\text{calc}}(\omega)$ representa la viscosidad de cizalladura calculada a partir del modelo Carreau.

El peso molecular promedio en peso (Mw) se mide como sigue a continuación mediante viscosimetría por GPC con un equipo GPC/V2000 fabricado por Waters Corporation. La columna de guardia que se usa es una Shodex AT-G, y las columnas analíticas que se usan son dos columnas AT-806. La temperatura de columna es 145 °C, la fase móvil que se usa es o-diclorobenceno que contiene un 0,3 % en peso de BHT como antioxidante, el caudal es 1,0 ml/min, y la concentración de muestra es un 0,1 % en peso. Los detectores que se usan son un refractómetro diferencial y un viscosímetro de tres capilares. El patrón de poliestireno que se usa esta fabricado por TOSOH CORPORATION. En el cálculo del peso molecular, se calcula la viscosidad real con el viscosímetro y el refractómetro, y el peso molecular promedio en peso (Mw) se calcula mediante una calibración universal basada en la viscosidad real.

(B-5) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C [$[\eta]$ (dl/g)] con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscosimetría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 0,776 ($Mw^{0,776}$) es no menos de $0,90 \times 10^{-4}$ y no más de $1,65 \times 10^{-4}$. Específicamente, en el componente (B) de polímero de etileno que se usa en la presente invención, $[\eta]$ y Mw satisfacen la Ecuación (Ec-4).

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

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

Permitir que $[\eta]/Mw^{0,776}$ sea no menos de $0,90 \times 10^{-4}$ y no más de $1,65 \times 10^{-4}$ es equivalente a que, en una representación logarítmica doble de $[\eta]$ y Mw , $\log([\eta])$ y $\log(Mw)$ estén en una región definida por la siguiente Ecuación (Ec-4').

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

Se conoce que introducir ramificación de cadena larga en un polímero de etileno permite que la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) sea baja con respecto al peso molecular del mismo en comparación con un polímero de etileno lineal que no tenga ninguna ramificación de cadena larga (por ejemplo, Walther Burchard, ADVANCES IN POLYMER SCIENCE, 143, Branched Polymer II, p. 137 (1999)).

15 Existe un informe en el que, de acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, la $[\eta]$ de polietileno está en proporción con Mv elevado a 0,7, la $[\eta]$ de polipropileno está en proporción con Mw elevado a 0,80, y la $[\eta]$ de poli-4-metil-1-penteno está en proporción con Mn elevado a 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): P.119 Fig. 4).

20 Mw elevado a 0,776 se determina como un índice representativo del copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y el requisito (B-5) especifica que la $[\eta]$ de este copolímero es relativamente baja con respecto al peso molecular del mismo en comparación con los polímeros de etileno convencionales; este enfoque se desvela en el documento de Patente WO 2006/080578.

25 Por lo tanto, cuando $[\eta]/Mw^{0,776}$ del componente (B) de polímero de etileno es no más del límite superior mencionado anteriormente, especialmente no más de $1,65 \times 10^{-4}$, el componente (B) de polímero de etileno tiene un elevado número de ramificación de cadena larga, que permite que la composición (E) de polímero de etileno tenga una formabilidad y una fluidez excelentes.

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

35 La viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dl/g) se midió usando un disolvente de decalina de la siguiente forma. Se disuelven aproximadamente 20 mg de una muestra en 15 ml de decalina, y se mide la viscosidad específica η_{sp} en un baño de aceite a 135 °C. A continuación, se añaden 5 ml más de un disolvente de decalina a la solución de decalina para dilución, y la viscosidad específica η_{sp} de la misma se mide de la misma forma. Esta dilución se repite dos veces más, y el valor de η_{sp}/c obtenido por extrapolación de la concentración (C) a 0 se determina como la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (véase la siguiente Ecuación (Ec-5)).

$$40 \quad [\eta] = \lim(\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0) \text{ ----- (Ec-5)}$$

<Proceso para producir el componente (B) de polímero de etileno>

45 El componente (B) de polímero de etileno que se usa en la presente invención se puede producir a través de polimerización de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un catalizador para producir polímero de etileno que se describirá posteriormente.

50 En la presente invención, se pueden emplear polimerización en fase líquida, tal como polimerización en estado fundido o polimerización en suspensión, o polimerización en fase de vapor, y se usan preferentemente polimerización en suspensión y polimerización en fase de vapor.

55 Algunos ejemplos específicos de los medios de hidrocarburo inerte utilizables 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 las mezclas de los mismos. Además, también se puede usar la propia α -olefina como disolvente.

Catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno

60 El componente (B) de polímero de etileno que se usa en la presente invención se puede producir de forma eficaz a través de polimerización de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono en presencia de un catalizador que contiene los componentes (CA), (CB), y (CC).

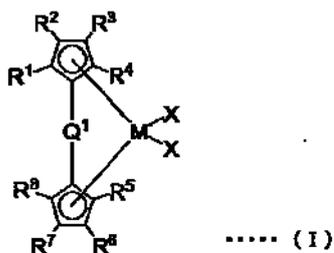
El catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno, que se usa en la presente invención, pueden incluir un soporte sólido (S) y un componente (G) además de los componentes (CA), (CB), y (CC), que se describirán posteriormente.

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

Componente (CA)

10 El componente (CA) utilizable en la presente invención es un compuesto de metaloceno con puente representado por la siguiente Fórmula (I).

[Quim. 1]



15 En la Fórmula (I), M representa un átomo de metal de transición que pertenece 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.

20 R¹ a R⁸ se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburo 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. Los grupos colindantes a R¹ a R⁸ se pueden conectar entre sí para formar un anillo linfático.

25 Algunos ejemplos del grupo hidrocarburo incluyen un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alqueno, un grupo arilo, y un grupo arilalquilo. Algunos 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. Algunos ejemplos del grupo cicloalquilo incluyen un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo norbornilo, y un grupo adamantilo. Algunos ejemplos del grupo alqueno incluyen un grupo vinilo, un grupo propenilo, y un grupo ciclohexenilo. Algunos ejemplos del grupo arilo incluyen fenilo, toliilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, propilfenilo, bifenilo, α- o β-naftilo, metilnaftilo, antraceno, fenantriilo, bencilfenilo, pirenilo, acenaftilo, fenalenilo, aceantrilenilo, tetrahidronaftilo, indanilo, y bifenililo. Algunos ejemplos del grupo arilalquilo incluyen bencilo, feniletilo y fenilpropilo.

30 Es preferente que los restos R¹ a R⁸ se seleccionen entre un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, es más preferente que al menos seis de los restos R¹ a R⁸ sean átomos de hidrógeno, y es especialmente preferente que siete de los restos R¹ a R⁸ sean átomos de hidrógeno y el resto sean un grupo alquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono.

35 Q¹ es un grupo divalente que sirve para conectar dos ligandos entre sí y se selecciona entre grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono tales como grupos alquilenos, grupos alquilenos sustituidos, y grupos alquilideno; grupos que contienen halógeno; grupos que contienen silicio; grupos que contienen germanio; y grupos que contienen estaño; en particular, son preferentes los grupos que contienen silicio.

40 Algunos ejemplos específicos de los grupos alquilenos, los grupos alquilenos sustituidos, y los grupos alquilideno incluyen grupos alquilenos tales como metileno, etileno, propileno, y butileno; un grupo alquilenos sustituidos tal como isopropilideno, dietilmetileno, dipropilmetileno, diisopropilmetileno, dibutilmetileno, metiletilmetileno, metilbutilmetileno, metil-t-butilmetileno, dihexilmetileno, dicitclohexilmetileno, 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.

55 Algunos ejemplos de los grupos que contienen silicio incluyen silileno, metilsilileno, dimetilsilileno, diisopropilsilileno,

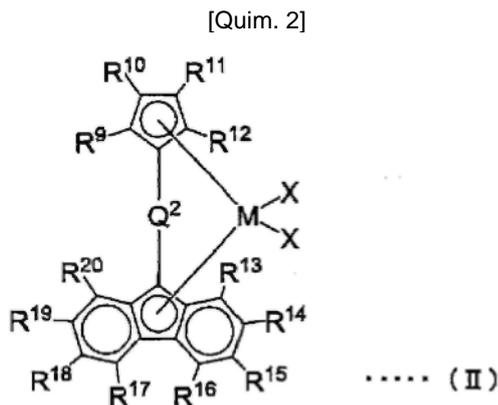
dibutilsilileno, metilbutilsilileno, metil-t-butilsilileno, dicitclohexilsilileno, metilciclohexilsilileno, metilfenilsilileno, difenilsilileno, ditolilsilileno, metilnaftilsilileno, dinaftilsilileno, ciclodimetilsilileno, ciclotrimetilsilileno, ciclotetrametilsilileno, ciclopentametilsilileno, ciclohexametilsilileno, y cicloheptametilsilileno. En particular, son preferentes los grupos dialquilsilileno tales como un grupo dimetilsilileno y un grupo dibutilsilileno.

5 Los X son cada uno independientemente un átomo o grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidrocarburo, un grupo hidrocarburo que contiene halógeno, un grupo que contienen 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 hidrocarburo. Algunos ejemplos del átomo de
10 halógeno incluyen flúor, cloro, bromo, y yodo; en particular, es preferente el cloro. Algunos ejemplos del grupo hidrocarburo incluyen los mismos grupos hidrocarburo que se han especificado para R¹ a R⁸; en particular, es especialmente preferente un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

15 Algunos ejemplos específicos de compuestos preferentes usados como el componente (CA) 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 dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-
20 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 dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-butilciclopentadienil)circonio, dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-
25 octilciclopentadienil)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; algunos ejemplos específicos de un compuesto más preferente incluyen dicloruro de dimetilsililen(ciclopentadienil)(3-n-propilciclopentadienil)circonio y dicloruro de dimetilsililen(3-n-butilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio.

Componente (CB)

30 El componente (CB) utilizable en la presente invención es un compuesto de metaloceno con puente representado por la siguiente Fórmula (II).



35 En la Fórmula (II), M representa un átomo de metal de transición que pertenece 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.

40 R⁹ a R²⁰ se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarburo, grupos que contienen halógeno, grupos que contienen oxígeno, grupos que contiene 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 dos grupos adyacentes a ellos se pueden conectar entre sí para formar un anillo. Es preferente que los restos R⁹ a R²⁰ se seleccionen entre un átomo de hidrógeno y un grupo
45 hidrocarburo, y es más preferente que R⁹ a R¹² sean cada uno un átomo de hidrógeno y que R¹³ a R²⁰ sean cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

50 Q² es un grupo divalente que sirve para conectar dos ligandos entre sí y se selecciona entre grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono tales como grupos alquileno, grupos alquileno sustituidos, y grupos alquilideno; grupos que contienen halógeno; grupos que contienen silicio; grupos que contienen germanio; y grupos que contienen estaño; en particular, son preferentes los grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupos alquileno, grupos alquileno sustituidos, y grupos alquilideno, y grupos que contienen

silicio, y son especialmente preferentes los grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, tales como grupos alqueno, grupos alqueno sustituidos, y grupos alquileno.

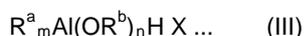
Algunos ejemplos de los X incluyen los mismos que se han especificado para los X de la Fórmula (I).

5 Algunos ejemplos específicos de un compuesto preferente usado como el componente (CB) 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 dibutilmetileno(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio, dicloruro de dibutilmetileno(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)circonio, dicloruro de dibutilmetileno(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)circonio, dicloruro de dibutilmetileno(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)circonio, dicloruro de ciclohexilideno(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio, dicloruro de ciclohexilideno(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butilfluorenil)circonio, dicloruro de ciclohexilideno(ciclopentadienil)(3,6-di-t-butilfluorenil)circonio, dicloruro de ciclohexilideno(ciclopentadienil)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)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)(octametiloctahidrodibenzofluorenil)circonio; un ejemplo específico de un compuesto más preferente es dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio.

Componente (CC)

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

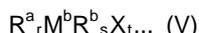
(cc-1) un compuesto organometálico representado por la Fórmula (III), (IV), o (V)



[En la Fórmula (III), R^a y R^b representan cada uno un grupo hidrocarburo 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 hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono].



[En la Fórmula (V), R^a y R^b representan cada uno un grupo hidrocarburo 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 $0 \leq t \leq 1$].

(cc-2) un oxicompuerto de organoaluminio, y

(cc-3) un compuesto que reaccionaron los componentes (CA) y (CB) para formar un par iónico.

Entre los compuestos organometálicos (cc-1) representados por las Fórmulas (III), (IV), y (V), es preferente un compuesto organometálico representado por la Fórmula (III), y algunos ejemplos específicos de los mismos incluyen trialquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisopropilaluminio, triisobutilaluminio, trihexilaluminio, y trisooctilaluminio; 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 oxicompuerto de organoaluminio (cc-2) es preferentemente oxicompuertos de organoaluminio sintetizados a partir de trialquilaluminio o tricicloalquilaluminio, y de forma especialmente preferente aluminóxanos sintetizados a partir de trimetilaluminio o triisobutilaluminio. Tales oxicompuertos de organoaluminio se pueden usar solos o en combinación.

Algunos ejemplos no limitantes del compuesto que reacciona con los componentes (CA) y (CB) para formar un par iónico (cc-3) incluyen los ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano, y compuestos de carborano que se desvelan en los documentos de Patente JP-A-H1-501950, JP-A-H1-502036, JP-A-H3-179005, JP-A-H3-179006, JP-A-H3-207703, y JP-A-H3-207704 y US 5321106; heteropolicompuertos; e isopolicompuertos.

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 formado por partículas.

5 Algunos ejemplos del compuesto inorgánico incluye óxidos porosos, cloruros inorgánicos, arcillas, minerales de arcilla, y compuestos estratificados de intercambio iónico, y son preferentes los óxidos porosos.

10 Algunos ejemplos de óxidos porosos utilizables incluyen SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , y ThO_2 y materiales compuestos y mezclas que contienen tales óxidos, en particular, zeolitas naturales y 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, son preferentes los materiales que contienen principalmente SiO_2 .

15 Aunque tales óxidos porosos tienen diferentes características dependiendo de los tipos y los procesos de producción de los mismos, un soporte sólido preferente que se usa en la presente invención tiene las siguientes características: un tamaño de partícula que está por lo general en el intervalo de 0,2 a 300 μm , y preferentemente de 1 a 200 μm , un área superficial específica que está por lo general en el intervalo de 50 a 1200 m^2/g , y preferentemente de 100 a 1000 m^2/g , y un volumen de poro que está por lo general en el intervalo de 0,3 a 30 cm^3/g . Tal soporte se calcina opcionalmente, por ejemplo, de 100 a 1000 $^\circ\text{C}$, y preferentemente de 150 a 700 $^\circ\text{C}$.

Componente (G)

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

25 (g-1) Polímero en bloque de óxido de polialquileño,
 (g-2) Amida alifática superior,
 (g-3) Óxido de polialquileño,
 (g-4) Óxido de polialquileño alquil éter,
 30 (g-5) Alquildietanolamina, y
 (g-6) Polioxialquileño alquilamina.

En la presente invención, con el fin de reducir la obstrucción en el reactor o mejorar las características de las partículas de polímero producidas, tal componente (G) puede estar presente en el catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno. Entre los componentes (G), son preferentes los componentes (g-1), (g-2), (g-3), y (g-4), y son especialmente preferentes los componentes (g-1) y (g-2). Un ejemplo del componente (g-2) es dietanolamida alifática superior.

Proceso de preparación de catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno

40 A continuación se describirá un proceso de preparación de catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno que se usa en la presente invención.

45 El catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno se puede preparar con adición de los componentes (CA), (CB), y (CC) un hidrocarburo inerte o a un sistema de polimerización en el que se usa un hidrocarburo inerte.

Los componentes se pueden añadir en cualquier orden; sin embargo, los órdenes preferentes son, por ejemplo, los que siguen a continuación:

50 i) los componentes (CA) y (CB) se mezclan y se ponen en contacto entre sí, el componente (CC) se pone en contacto posteriormente con los mismos, y a continuación el producto resultante se añade al sistema de polimerización;
 ii) los componentes (CA) y (CC) se mezclan y se ponen en contacto entre sí, los componentes (CB) y (CC) se mezclan y se ponen en contacto entre sí, y estos productos en contacto se añaden al sistema de polimerización;
 y
 55 iii) los componentes (CA), (CB), y (CC) se añaden sucesivamente al sistema de polimerización.

60 Cuando se usa el soporte sólido (S), al menos uno de los componentes (CA), (CB), y (CC) se puede poner en contacto 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 preferentes son, por ejemplo, los que siguen a continuación:

65 iv) el componente (CC) se pone en contacto con el soporte sólido (S), y a continuación los componentes (CA) y (CB) se ponen en contacto con el mismo, dando de ese modo el componente de catalizador sólido (X);
 v) los componentes (CA), (CB), y (CC) se mezclan y se ponen en contacto entre sí y a continuación se ponen en

contacto con el soporte sólido (S), dando de ese modo el componente de catalizador sólido (X); y
 vi) el componente (CC) se pone en contacto con el soporte sólido (S), el componente (CA) se pone en contacto
 posteriormente con el mismo para dar un componente de catalizador sólido (X1), el componente (CC) se pone en
 contacto con el soporte sólido (S), el componente (CB) se pone en contacto posteriormente con el mismo para
 dar un componente de catalizador sólido (X2), y se usan estos componentes de catalizador sólido (X1) y (X2).

El orden iv) es más preferente.

Algunos 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 las mezclas de los
 mismos.

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

El tiempo de contacto del producto, que se ha formado por contacto del componente (CC) con el soporte sólido (S),
 con los componentes (CA) y (CB) está por lo general en el intervalo de 0 a 5 horas, y preferentemente de 0 a 2
 horas; la temperatura de contacto del mismo está por lo general en el intervalo de -50 a 200 °C, y preferentemente
 de -50 a 100 °C. Las cantidades de los componentes (CA) y (CB) que se ponen en contacto entre sí dependen en
 gran medida del tipo y la cantidad del componente (CC). Cuando se usa el componente (cc-1), las cantidades de los
 componentes (CA) y (CB) se ajustan de un modo tal que la proporción molar [(cc-1)/M] del componente (cc-1) con
 respecto a todos los átomos de metal de transición (M) contenidos en los componentes (CA) y (CB) esté por lo
 general en el intervalo de 0,01 a 100000, y preferentemente de 0,05 a 50000; cuando se usa el componente (cc-2),
 las cantidades de los componentes (CA) y (CB) se ajustan de un modo tal que la proporción molar [(cc-2)/M] de los
 átomos de aluminio contenidos en el componente (cc-2) con respecto a todos los átomos de metal de transición (M)
 contenidos en los componentes (CA) y (CB) esté por lo general en el intervalo de 10 a 500000, y preferentemente de
 20 a 100000; y cuando se usa el componente (cc-3), las cantidades de los componentes (CA) y (CB) se ajustan de
 un modo tal que la proporción molar [(cc-3)/M] del componente (cc-3) con respecto a todos los átomos de metal de
 transición (M) contenidos en los componentes (CA) y (CB) esté por lo general en el intervalo de 1 a 10, y
 preferentemente de 1 a 5. La proporción del componente (CC) con respecto a todos los átomos de metal de
 transición (M) contenidos en los componentes (CA) y (CB) se puede obtener mediante espectroscopia de emisión
 atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP).

La proporción de la cantidad del componente (CA) con respecto a la cantidad del componente (CB) se puede
 determinar de forma apropiada basándose en el peso molecular y la distribución de peso molecular del polímero de
 etileno; en un intervalo preferente de la misma, la proporción de un polímero obtenido a partir del componente (CA)
 con respecto a un polímero obtenido a partir del componente (CB) (en lo sucesivo en el presente documento también
 denominada "proporción de producto de polímeros obtenidos a partir de los componentes CA) y (CB)") [= cantidad
 de un polímero obtenida a partir del componente (CA)/cantidad de un polímero obtenida a partir del componente
 (CB)] está por lo general 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.

A continuación se describirá el cálculo de la proporción del producto de polímeros obtenidos a partir de los
 componentes (CA) y (CB).

La curva de distribución de peso molecular del componente (B) de polímero de etileno, que se puede obtener
 mediante análisis por GPC, tiene básicamente tres picos. Entre estos tres picos, el pico situado en el lado de menor
 peso molecular es el pico atribuido a un polímero obtenido a partir del componente (CA), el segundo pico es el pico
 atribuido a un polímero obtenido a partir del componente (CB), y el tercer pico, que está situado en el lado de mayor
 peso molecular, es el pico que aparece solo cuando se usan ambos componentes (CA) y (CB). La proporción del
 pico atribuida a un polímero obtenido a partir del componente (CA) (en concreto, el pico mencionado anteriormente
 en el lado de menor peso molecular) con respecto al pico atribuido a un polímero obtenido a partir del componente
 (CB) (en concreto, el segundo pico mencionado anteriormente) [= pico atribuido a un polímero obtenido a partir del
 componente (CA)/pico atribuido a un polímero obtenido a partir del componente (CB)] se define como la proporción
 del producto de polímeros obtenidos a partir de los componentes (CA) y (CB) [= cantidad de un polímero obtenida a
 partir del componente (CA)/cantidad de un polímero obtenido a partir del componente (CB)].

La proporción entre los picos se determina mediante el método que se describirá posteriormente y en el que se usan
 las siguientes curvas de distribución de peso molecular:

una curva de distribución de peso molecular (G1) del componente (B) de polímero de etileno;

una curva de distribución de peso molecular (G2) de un polímero de etileno producido a través de polimerización en las mismas condiciones que en la producción del componente (B) de polímero de etileno excepto en que se usa un catalizador que contiene los componentes (CA) y (CC) y el soporte sólido (S) (en concreto, un catalizador que no contiene el componente (CB)); y

5 una curva de distribución de peso molecular (G3) de un polímero de etileno producido a través de polimerización en las mismas condiciones que en la producción del componente (B) de polímero de etileno excepto en que se usa un catalizador que contiene los componentes (CB) y (CC) y el soporte sólido (S) (en concreto, un catalizador que no contiene el componente (CA)).

10 La expresión "curva de distribución de peso molecular" se refiere en el presente documento a una curva diferencial de distribución de peso molecular a menos que se indique de otro modo, y el término "área" mencionado con respecto a una curva de distribución de peso molecular se refiere en el presente documento al área de una región formada entre la curva de distribución de peso molecular y la línea base.

15 [1] En los datos numéricos de cada una de las curvas de distribución de peso molecular (G1), (G2), y (G3), Log (peso molecular) se divide en 0,02 unidades, y la intensidad [dwt/d (log peso molecular)] en cada una de las curvas de distribución de peso molecular (G1), (G2), y (G3) se normaliza de un modo tal que el área sea 1.

20 [2] Se forma una curva compuesta (G4) a partir de las curvas de distribución de peso molecular (G2) y (G3). En este caso, la intensidad en cada unidad de peso molecular en las curvas de distribución de peso molecular (G2) y (G3) se cambia de forma apropiada en una cierta proporción de un modo tal que el valor absoluto de la diferencia de la intensidad en cada unidad de peso molecular entre la curva de distribución de peso molecular (G1) y la curva compuesta (G4) sea aproximadamente de no más de 0,0005. Dado que el valor absoluto de la diferencia en la intensidad entre la curva de distribución de peso molecular (G1) y la curva compuesta (G4) es mayor de 0,0005 en el lado de peso molecular elevado debido a un efecto del tercer pico generado, la intensidad en las curvas de distribución de peso molecular (G2) y (G3) se cambia de un modo tal que el valor absoluto de la diferencia en la intensidad entre la curva de distribución de peso molecular (G1) y la curva compuesta (G4) sea no más de 0,0005 en el lado de peso molecular inferior.

25 [3] Suponiendo que el peso molecular en la mayor fracción en peso en la curva de distribución de peso molecular (G1) se determina como la parte superior del pico; la parte de la curva de distribución de peso molecular (G1) que no se superpone con la curva compuesta (G4) en el lado de mayor peso molecular con respecto a la parte superior del pico, en concreto, un pico (P5)[(G1)-(G4)] que aparece en el lado de mayor peso molecular del peso molecular en la mayor fracción en peso en 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 de peso molecular (G1) y la curva compuesta (G4), se define como el tercer pico (en concreto, el "tercer pico" mencionado anteriormente).

30 [4] El porcentaje W_a del pico atribuido a un polímero obtenido a partir del componente (CA) y el porcentaje W_b del pico atribuido a un polímero obtenido a partir del componente (CB) se calculan como sigue a continuación.

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

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

35 $S(G2)$ y $S(G3)$ son las áreas de las curvas de distribución de peso molecular (G2) y (G3) después de los cambios en intensidad, respectivamente, y $S(G4)$ es el área de la curva compuesta (G4).

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

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

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

45 La ramificación de cadena larga se genera de forma eficaz cuando la cantidad de un polímero obtenido a partir del componente (CA) es elevada, y la proporción molar del componente (CA) con respecto al componente (CB) basándose en el compuesto de metal de transición se puede determinar de forma apropiada siempre que los polímeros obtenidos a partir de los mismos satisfagan el intervalo mencionado anteriormente.

50 En la producción del componente (B) de polímero de etileno, aunque se puede usar directamente el componente de catalizador sólido (X) mencionado anteriormente, el componente de catalizador sólido (X) se puede polimerizar previamente con una olefina en un componente de catalizador prepolimerizado (XP) y usarse a continuación.

55 El componente de catalizador prepolimerizado (XP) se puede preparar por introducción de una olefina en presencia del componente de catalizador sólido (X) por lo general en un disolvente de hidrocarburo inerte, y la preparación se

puede llevar a cabo a través de una polimerización discontinua, semicontinua, o continua a presión reducida o normal o con aplicación de presión. A través de esta polimerización previa, se produce un polímero en una cantidad que está por lo general en el intervalo de 0,01 a 1000 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).

5 Después de que el componente de catalizador prepolimerizado preparado en el disolvente de hidrocarburo inerte se separe de la suspensión, el componente de catalizador prepolimerizado se puede resuspender a continuación en un hidrocarburo inerte y se puede introducir la olefina en la suspensión resultante. Alternativamente, el componente de catalizador prepolimerizado se puede secar, y a continuación se puede introducir la olefina.

10 En la polimerización previa, la temperatura de polimerización previa está por lo general en el intervalo de -20 a 80 °C, y preferentemente de 0 a 60 °C, y el tiempo de polimerización previa está por lo general en el intervalo de 0,5 a 100 horas, y preferentemente de 1 a 50 horas.

15 El componente de catalizador sólido (X) preparado de cualquiera de las formas mencionadas anteriormente se puede usar en la polimerización previa sin limitación. Se puede usar opcionalmente el componente (CC); en particular, se usa preferentemente un compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula (III) del componente (cc-1). En el uso del componente (CC), el componente (CC) se usa de un modo tal que la proporción molar del átomo de aluminio (Al-C) contenido en el componente (CC) con respecto al compuesto de metal de transición (componente (CC) /compuesto de metal de transición) está por lo general en el intervalo de 0,1 a 10000, y preferentemente de 0,5 a 5000.

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

25 El componente (G) se puede usar en cualquier etapa en la preparación de catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno 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 previa.

30 En el uso de catalizador para producir el componente (B) de polímero de etileno para la polimerización de etileno o la polimerización de etileno con una α -olefina que tiene de 4 a 20 átomos de carbono, cada uno de los componentes (CA) y (CB) se usa en una cantidad por lo general 10^{-12} a 10^{-1} moles, y preferentemente de 10^{-8} a 10^{-2} moles por litro de volumen de reacción.

35 La temperatura de polimerización está por lo general en el intervalo de -50 a 200 °C, preferentemente de 0 a 170 °C, y de forma especialmente preferente de 60 a 170 °C. La presión de polimerización está por lo general en el intervalo de presión normal a 100 kgf/cm², y preferentemente de presión normal a 50 kgf/cm². La reacción de polimerización puede ser una polimerización discontinua, semicontinua, o continua. La polimerización se puede llevar a cabo en dos o más etapas en las que las condiciones de reacción son diferentes entre sí.

40 El peso molecular del componente (B) de polímero de etileno que se produce se puede ajustar permitiendo que esté presente hidrógeno en el sistema de polimerización o cambiando la temperatura de polimerización. Además, el componente (G) puede estar presente en el sistema de polimerización para reducir la obstrucción o mejorar las características de partícula.

45 En la presente invención, el componente (B) de polímero de etileno obtenido a través de la reacción de polimerización se puede usar como tal en la producción de la composición (E) de polímero de etileno. Con el fin de inhibir la variación en las propiedades, el componente (B) de polímero de etileno se puede mezclar con el "otro componente" que se describirá posteriormente para proporcionar una composición (B') de polímero de etileno compuesta por el componente (B) de polímero de etileno y el "otro componente" y se puede usar de ese modo en la producción de la composición (E) de polímero de etileno. Las partículas del componente (B) de polímero de etileno obtenidas a través de la reacción de polimerización se puede mezclar con el "otro componente" añadido opcionalmente mediante cualquier método incluyendo métodos apropiados conocidos convencionalmente. Las operaciones de mezcla descritas anteriormente pueden ser, por ejemplo, mezcla en seco, o mezcla en seco seguida de fusión, amasado y además una operación opcional tal como una operación de granulación. Las operaciones tales como fusión, amasado y granulación se pueden llevar a cabo mediante cualquier método.

50 <Componente (A) de polímero de etileno>

60 La composición (E) de polímero de etileno de acuerdo con la presente invención comprende el componente (A) de polímero de etileno. En la presente invención, el componente (A) de polímero de etileno se usa, como se describirá posteriormente, en forma de un componente de polímero de etileno lineal que no tiene básicamente ninguna ramificación de cadena larga.

65 El componente (A) de polímero de etileno contiene el polímero de etileno (a) que se describe posteriormente como

componente indispensable, en un 20 % en peso o más y 100 % en peso o menos, y tiene unas propiedades mostradas por los siguientes requisitos (A-1) a (A-3).

- 5 (A-1) El caudal en estado fundido (MFR_A) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 10 g/10 min. El límite inferior del intervalo es preferentemente 0,05 g/10 min, y más preferentemente 0,1 g/10 min; y el límite superior del mismo es preferentemente 6,0 g/10 min, y más preferentemente 4,0 g/10 min.

10 Cuando el caudal en estado fundido (MFR_A) es no menos del límite inferior mencionado anteriormente, se previene que la composición (E) de polímero de etileno tenga una viscosidad de cizalladura y una viscosidad elongacional innecesariamente altas y tiene una buena formabilidad. Cuando el caudal en estado fundido (MFR_A) es no más del límite superior mencionado anteriormente, la composición (E) de polímero de etileno tiene una alta tracción en estado fundido y el estiramiento es posible en un intervalo de temperatura más amplio sin causar la holgura o ruptura de la película.

- 15 El caudal en estado fundido (MFR_A) del componente (A) de polímero de etileno se puede cambiar mediante el cambio de la proporción de hidrógeno/etileno en la reacción de copolimerización, de la misma forma que en el caudal en estado fundido (MFR_B) del componente (B) de polímero de etileno.

- 20 (A-2) La densidad (D_A) es 890 kg/m³ o más y 940 kg/m³ o menos. El límite inferior de la misma es preferentemente 900 kg/m³, y más preferentemente 905 kg/m³; y el límite superior de la misma es preferentemente 930 kg/m³, y más preferentemente 925 kg/m³.

25 Cuando la densidad (D_A) es no menos del límite inferior mencionado anteriormente, la superficie de una película formada por la composición (E) de polímero de etileno es menos adherente, y la película tiene una excelente resistencia al bloqueo. Cuando la densidad (D_A) es no más del límite superior, la composición (E) de polímero de etileno permite el estiramiento en un intervalo de temperatura más amplio, y una película formada a partir de la misma tiene además una resistencia al impacto mejorada y una resistencia mecánica mejorada tal como resistencia al sellado térmico y resistencia a la ruptura.

- 30 La densidad (D_A) del componente (A) de polímero de etileno se puede ajustar mediante el cambio de la proporción de α -olefina/etileno en la reacción de copolimerización, de la misma forma que en la densidad (D_B) del componente (B) de polímero de etileno, y de ese modo se puede producir un polímero de etileno que tiene una densidad en el intervalo mencionado anteriormente.

- 35 (A-3) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C $[[\eta](dl/g)]$ con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscometría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 0,776 ($Mw^{0,776}$) es no menos de $1,90 \times 10^{-4}$ y no más de $2,80 \times 10^{-4}$. Específicamente, en el componente (A) de polímero de etileno que se usa en la presente invención, $[\eta]$ y Mw satisfacen la Ecuación (Ec-6).

40
$$1,90 \times 10^{-4} \leq [\eta] / Mw^{0,776} \leq 2,80 \times 10^{-4} \text{ ----- (Ec-6)}$$

Permitir que $[\eta]/Mw^{0,776}$ sea no menos de $1,90 \times 10^{-4}$ y no más de $2,80 \times 10^{-4}$ es equivalente a que, en una representación logarítmica doble de $[\eta]$ y Mw , $\log([\eta])$ y $\log(Mw)$ estén en una región definida por la Ecuación (Ec-6').

45
$$0,776 \text{ Log}(Mw) - 3,721 \leq \text{Log}([\eta]) \leq 0,776 \text{ Log}(Mw) - 3,553 \text{ ----- (Ec-6')}$$

50 Como se ha descrito anteriormente, se conoce que los polímeros de etileno que no tienen ninguna ramificación de cadena larga tienen una viscosidad intrínseca elevada $[\eta]$ (dl/g) con respecto a su peso molecular, en comparación con los polímeros de etileno que tienen ramificación de cadena larga. De ese modo, los polímeros de etileno que tienen $[\eta]/Mw^{0,776}$ de no menos de $1,90 \times 10^{-4}$ son polímeros de etileno lineales que no tienen básicamente ninguna ramificación de cadena larga. En la presente invención que incluye tales polímeros de etileno, la composición (E) de polímero de etileno tiene una tracción en estado fundido mejorada, y el estiramiento es posible en un intervalo de temperatura más amplio.

- 55 Es preferente que el componente (A) de polímero de etileno que se usa en la presente invención satisfaga el siguiente requisito (A-4) además de los requisitos anteriores.

- 60 (A-4) La suma del número de ramificaciones metilo $[Me/(1000C)]$ y el número de ramificaciones etilo $[Et/(1000C)]$ por cada 1000 átomos de carbono en un análisis por RMN ¹³C $[(Me + Et) / (1000C)]$ es no más de 1,80, preferentemente no más de 1,30, más preferentemente no más de 0,80, y de forma adicionalmente preferente no más de 0,50.

65 Cuando la suma del número de ramificaciones metilo y el número de ramificaciones etilo $[(Me+Et) / (1000C)]$ es no más del valor mencionado anteriormente, la composición de polimerización de etileno (E) tiene una resistencia mecánica mejorada.

Polímero de etileno (a)

En la presente invención, el componente (A) de polímero de etileno contiene el polímero de etileno (a).

- 5 El polímero de etileno (a) que se usa en la presente invención es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y cumple los siguientes requisitos (a-1) a (a-3). El "copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono" que se usa como el polímero de etileno (a) es preferentemente un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Si se usa una α -olefina que tiene 4 átomos de carbono como la " α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono", es preferentemente que se use junto
10 con una α -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

Algunos ejemplos de la α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono que constituye el polímero de etileno (a) incluyen 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.

- 15 En el componente (A) de polímero de etileno, el polímero de etileno (a) representa un 20 % en peso o más y no más de un 100 % en peso, siendo su límite inferior preferentemente un 40 % en peso y más preferentemente un 60 % en peso.

- 20 Mediante el componente (A) de polímero de etileno que contiene el polímero de etileno (a) en el intervalo mencionado anteriormente, la composición (E) de polímero de etileno se puede estirar en un intervalo de temperatura más amplio, y la película estirada biaxialmente que resulta de la misma consigue una precisión de grosor mejorada.

Los requisitos (a-1) a (a-3) que se satisfacen mediante el polímero de etileno (a) son los siguientes.

- 25 (a-1) El caudal en estado fundido (MFR_a) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 5,0 g/10 min.

- 30 El límite inferior del caudal en estado fundido (MFR_a) es preferentemente 0,05 g/10 min, y más preferentemente 0,1 g/10 min; y el límite superior del mismo es preferentemente 3,0 g/10 min, más preferentemente 1,0 g/10 min, y de forma adicionalmente preferente 0,5 g/10 min.

- 35 El caudal en estado fundido (MFR_a) que está en el intervalo mencionado anteriormente permite que la composición (E) de polímero de etileno proporcione un tejido de partida con una viscosidad en estado fundido aumentada, permitiendo un estiramiento en un intervalo de temperatura más amplio; permite que se formen entrelazamientos sólidos de las cadenas moleculares con el componente (B) de polímero de etileno en la composición, conduciendo a una precisión de grosor mejorada; y previene que la composición tenga una viscosidad de cizalladura y una viscosidad elongacional innecesariamente altas proporcionando de ese modo una formabilidad de lámina por extrusión mejorada.

- 40 El caudal en estado fundido (MFR_a) se puede ajustar para que caiga en el intervalo mencionado anteriormente mediante el cambio de la proporción de hidrógeno/etileno en la reacción de copolimerización, como se ha descrito para el apartado (A-1) anterior.

- 45 (a-2) La densidad (D_a) es 890 kg/m³ o más y 928 kg/m³ o menos, siendo su límite inferior preferentemente 895 kg/m³ y más preferentemente 900 kg/m³.

El límite superior de la densidad (D_a) es preferentemente 920 kg/m³, y más preferentemente 915 kg/m³.

- 50 Cuando la densidad (D_a) está en el intervalo mencionado anteriormente, en cuyo caso el polímero de etileno (a) está en un estado fundido en el momento del estiramiento, la composición (E) de polímero de etileno proporciona un tejido de partida que tiene una viscosidad en estado fundido aumentada y el tejido de partida se puede estirar en un intervalo de temperatura más amplio, y se mejora la precisión de grosor.

- 55 La densidad (D_a) se puede ajustar para que caiga en el intervalo mencionado anteriormente mediante el cambio de la proporción de α -olefina/etileno en la reacción de copolimerización, como se ha descrito para el apartado(A-2) anterior.

- 60 (a-3) ($D_B - D_a$) \geq 1 kg/m³, preferentemente ($D_B - D_a$) \geq 3 kg/m³, y más preferentemente ($D_B - D_a$) \geq 5 kg/m³.

- 65 Es decir, el polímero de etileno (a) que se usa en la presente invención tiene una densidad menor que la del componente (B) de polímero de etileno. Cuando la densidad (D_a) del polímero de etileno (a) es menor que la densidad (D_B) del componente (B) de polímero de etileno como se ha descrito anteriormente, en cuyo caso el polímero de etileno (a) está en un estado fundido en el momento del estiramiento, la composición (E) de polímero de etileno proporciona un tejido de partida con una viscosidad en estado fundido aumentada, y el tejido de partida se puede estirar en un intervalo de temperatura más amplio, y se mejora la precisión de grosor.

5 El polímero de etileno (a) se puede obtener mediante copolimerización de etileno con una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y los catalizadores de polimerización y las condiciones de polimerización adoptados en este momento no se limitan de forma particular siempre que se satisfagan los requisitos anteriores. El polímero de etileno (a) se puede preparar mediante métodos de producción conocidos de forma convencional usando, por ejemplo, catalizadores de Ziegler, catalizadores de sitio individual o similares. El polímero de etileno (a) es de forma particularmente preferente un copolímero obtenido mediante el uso de un catalizador que contiene un compuesto de metaloceno.

10 Es preferente que el catalizador que contiene un compuesto de metaloceno esté compuesto por (a) un compuesto de metaloceno de un metal de transición, (b) un oxicompuerto de organoaluminio y (c) un soporte. El catalizador, compuesto por los componentes descritos anteriormente, puede contener además, si fuera necesario, (d) un compuesto de organoaluminio y/o un compuesto de organoboro.

15 Se describen catalizadores de polimerización de olefinas que contienen tal compuesto de metaloceno y métodos para preparar los polímeros de etileno mediante el uso de los catalizadores, por ejemplo, en el documento de Patente JP-A-H8-269270.

Polímero de etileno (c)

20 En la presente invención, el componente (A) de polímero de etileno puede contener además un polímero de etileno (c) además del polímero de etileno (a) anterior.

25 El polímero de etileno (c) que se puede usar opcionalmente en la presente invención es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y satisface los siguientes requisitos (c-1) a (c-4).

30 El "copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono" que se usa como el polímero de etileno (c) es preferentemente un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Si se usa una α -olefina que tiene 4 átomos de carbono como la " α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono", es preferentemente que la α -olefina que tiene 4 átomos de carbono se use junto con una α -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

Para la α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono que constituye el polímero de etileno (c), se pueden mencionar los ejemplos presentados para el polímero de etileno (a).

35 En el componente (A) de polímero de etileno, el polímero de etileno (c) representa preferentemente un 20 % en peso o más y un 50 % en peso o menos. El límite inferior del mismo es más preferentemente un 25 % en peso, y aún más preferentemente un 30 % en peso; y el límite superior del mismo es más preferentemente un 45 % en peso, y aún más preferentemente un 40 % en peso.

40 La inclusión del polímero de etileno (c) en el intervalo mencionado anteriormente permite que la composición (E) de polímero de etileno obtenga una viscosidad de cizalladura y una viscosidad elongacional suficientemente baja para proporcionar una buena formabilidad, y previene que su tejido de partida tenga una viscosidad en estado fundido innecesariamente baja, permitiendo un estiramiento en un intervalo de temperatura más amplio.

45 Los requisitos (c-1) a (c-4) que satisface el polímero de etileno (c) son los siguientes.

(c-1) El caudal en estado fundido (MFR) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 3000 g/10 min.

50 El límite inferior del mismo es preferentemente 1,0 g/10 min, más preferentemente 10 g/10 min, y de forma adicionalmente preferente 30 g/10 min; y el límite superior del mismo es preferentemente 1000 g/10 min, más preferentemente 500 g/10 min, y de forma adicionalmente preferente 100 g/10 min.

55 La inclusión del polímero de etileno (c) con su caudal en estado fundido (MFR_c) en el intervalo mencionado anteriormente en la composición (E) de polímero de etileno permite que la composición obtenga una viscosidad de cizalladura y una viscosidad elongacional suficientemente bajas para dar una buena formabilidad de lámina por extrusión, y previene que su tejido de partida tenga una viscosidad en estado fundido innecesariamente baja, permitiendo que se mantenga el intervalo de temperatura en el que es posible el estiramiento.

60 El caudal en estado fundido (MFR_c) se puede ajustar para que caiga en el intervalo mencionado anteriormente mediante el cambio de la proporción de hidrógeno/etileno en la reacción de copolimerización, como se ha descrito para el apartado (A-1) anterior.

65 (c-2) (MFR_c - MFR_a) ≥ 1 g/min, preferentemente (MFR_c - MFR_a) ≥ 3 g/m³, y más preferentemente (MFR_c - MFR_a) ≥ 5 g/min.

(c-3) La densidad (D_c) es 900 kg/m^3 o más y 940 kg/m^3 o menos. El límite inferior de la misma es preferentemente 910 kg/m^3 , y más preferentemente 915 kg/m^3 ; y el límite superior de la misma es preferentemente 935 kg/m^3 , y más preferentemente 930 kg/m^3 .

- 5 Una densidad (D_c) que está en el intervalo mencionado anteriormente permite que la composición (E) de polímero de etileno proporcione un intervalo de temperatura amplio en el que es posible el estiramiento.

La densidad (D_c) se puede ajustar para que caiga en el intervalo mencionado anteriormente mediante el cambio de la proporción de α -olefina/etileno en la reacción de copolimerización, como se ha descrito para el apartado (A-2) anterior.

(c-4) $(D_c - D_a) \geq 1 \text{ kg/m}^3$, preferentemente $(D_c - D_a) \geq 5 \text{ kg/m}^3$, más preferentemente $(D_c - D_a) \geq 10 \text{ kg/m}^3$.

15 Mediante el polímero de etileno (c) que tiene una densidad mayor que la densidad del polímero de etileno (a), se permite que la composición (E) de polímero de etileno proporcione un intervalo de temperatura más amplio en el que es posible que el estiramiento. El intervalo de temperatura ampliado en el que es posible que el estiramiento es de suponer a causa de la amplitud de la distribución de densidad de la composición (E) de polímero de etileno que conduce a la amplitud de la distribución de grosor de lámina de su película de tejido de partida, como se describirá posteriormente.

20 En el momento del estiramiento, la mayoría de las partes fundidas provienen del polímero de etileno (a), que contribuye en gran medida a entrelazar las cadenas moleculares. Como resultado de lo mismo, se consigue una precisión de grosor mejorada.

- 25 Si un polímero de etileno que satisface los requisitos del polímero de etileno (c) también satisface los requisitos del polímero de etileno (a), la presente invención considera tal polímero de etileno como el polímero de etileno (a).

30 El polímero de etileno (c) se puede obtener mediante copolimerización de etileno con una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono. Los catalizadores de polimerización y las condiciones de polimerización adoptados en ese momento no se limitan de forma particular siempre que se satisfagan los requisitos anteriores. El polímero de etileno (c) se puede obtener de la misma forma que en el polímero de etileno (a). Las condiciones de polimerización y similares en ese momento se pueden determinar de forma apropiada basándose en las descripciones proporcionadas, por ejemplo, para los requisitos (c-1) a (c-4), por ejemplo mediante el cambio de la proporción de hidrógeno/etileno y/o la proporción de α -olefina/etileno.

35 Polímero de etileno (d)

En la presente invención, el componente (A) de polímero de etileno, que contiene no solo el polímero de etileno (a), puede contener un polímero de etileno (d) en lugar del polímero de etileno (c) o junto con el polímero de etileno (c).

40 El polímero de etileno (d) que se puede usar opcionalmente en la presente invención es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y satisface los siguientes requisitos (d-1) y (d-2).

- 45 El "copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono" que se puede usar como el polímero de etileno (d) es preferentemente un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Si se usa una α -olefina que tiene 3 o 4 átomos de carbono como la " α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono", es preferente que se use una α -olefina que tiene 3 o 4 átomos de carbono junto con una α -olefina que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

50 Las α -olefinas que tienen de 3 a 10 átomos de carbono que constituyen el polímero de etileno (d) incluyen propileno, y las α -olefinas dadas como la α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono que constituye el polímero de etileno (a).

- 55 En el componente (A) de polímero de etileno, el polímero de etileno (d) representa preferentemente un 10 % en peso o más y un 50 % en peso o menos. El límite inferior del mismo es más preferentemente un 15 % en peso, y de forma adicionalmente preferente un 20 % en peso; y el límite superior del mismo es más preferentemente un 45 % en peso, y de forma adicionalmente preferente un 40 % en peso.

60 La inclusión del polímero de etileno (d) en el intervalo mencionado anteriormente permite que la película estirada biaxialmente tenga una precisión de grosor mejorada y exhiba rigidez y resistencia. Esto se cree que es a causa de que el polímero de etileno (d), que tiene una elevada cristalinidad, funciona como un agente de nucleación cristalino, que reduce las esferulitas en la composición (E) de polímero de etileno.

- 65 Los requisitos (d-1) y (d-2) que satisface el polímero de etileno (d) son los que siguen a continuación.

(d-1) El caudal en estado fundido (MFR_d) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 2 g/10 min. El límite inferior del mismo es preferentemente 0,1 g/10 min, y más preferentemente 0,5 g/10 min, y el límite superior del mismo es preferentemente 1,5 g/10 min, y más preferentemente 1 g/10 min.

- 5 Cuando el caudal en estado fundido (MFR_d) cae en el intervalo mencionado anteriormente, la película estirada biaxialmente tiene una precisión de grosor mejorada y exhibe rigidez y resistencia.

El caudal en estado fundido (MFR_d) se puede ajustar para que caiga en el intervalo mencionado anteriormente mediante el cambio de la proporción de hidrógeno/etileno en la reacción de copolimerización, como se ha descrito para el apartado (A-1) anterior.

(d-2) La densidad (D_d) es más de 940 kg/m³ y 980 kg/m³ o menos. El límite inferior de la misma es preferentemente 945 kg/m³, y más preferentemente 950 kg/m³; y el límite superior de la misma es preferentemente 970 kg/m³, y más preferentemente 960 kg/m³.

15 Cuando la densidad (D_d) está en el intervalo mencionado anteriormente, la película estirada biaxialmente tiene una precisión de grosor mejorada y exhibe rigidez y resistencia.

20 La densidad (D_d) se puede ajustar para que caiga en el intervalo mencionado anteriormente mediante el cambio de la proporción de α -olefina/etileno en la reacción de copolimerización, como se ha descrito para el apartado (A-2) anterior.

25 Los catalizadores de polimerización y las condiciones de polimerización adoptados para el polímero de etileno (d) no se limitan de forma particular siempre que se obtengan polímeros que satisfagan el requisito anterior. El polímero de etileno (d) se puede producir, por ejemplo, mediante métodos conocidos convencionalmente usando catalizadores de Ziegler, catalizadores de sitio individual y similares.

30 Cuando el componente (A) de polímero de etileno contiene tanto el polímero de etileno (c) como el polímero de etileno (d), es preferente que el polímero de etileno (a) represente un 20 % en peso o más y un 70 % en peso o menos, el polímero de etileno (c) represente un 20 % en peso o más y un 50 % en peso o menos, y el polímero de etileno (d) represente un 10 % en peso o más y un 50 % en peso o menos.

35 Es más preferente en el componente (A) de polímero de etileno que el polímero de etileno (a) represente un 40 % en peso o más y un 70 % en peso o menos, el polímero de etileno (c) represente un 20 % en peso o más y un 45 % en peso o menos, y el polímero de etileno (d) represente un 10 % en peso o más y un 40 % en peso o menos.

Como se ha descrito anteriormente, el componente (A) de polímero de etileno contiene al menos el polímero de etileno (a), y las realizaciones habituales de sus constituyentes son, por ejemplo, las que siguen a continuación:

- 40 un componente (A1) de polímero de etileno que consiste solo en el polímero de etileno (a);
 un componente (A2) de polímero de etileno compuesto por el polímero de etileno (a) y el polímero de etileno (c);
 un componente (A3) de polímero de etileno compuesto por el polímero de etileno (a) y el polímero de etileno (d);
 y
 un componente (A4) de polímero de etileno compuesto por el polímero de etileno (a), el polímero de etileno (c) y
 45 el polímero de etileno (d).

50 En la provisión del componente (A) de polímero de etileno que se usa en la presente invención, el polímero de etileno (a) se puede usar como tal, o el polímero de etileno (a) se puede mezclar con el polímero de etileno (c) y/o el polímero de etileno (d) mediante cualquier método que incluya un método conocido apropiado.

55 En la presente invención, el componente (A) de polímero de etileno se puede usar como tal en la producción de la composición (E) de polímero de etileno. Por otra parte, con el fin de inhibir la variación en las propiedades, se puede incorporar "otro componente" que se describirá posteriormente para formar una mezcla del componente (A) de polímero de etileno y el "otro componente" que se describirá posteriormente, etiquetada como una composición (A') de polímero de etileno, que se puede usar en la producción de la composición (E) de polímero de etileno. La composición (A') de polímero de etileno no contiene ni el componente (B) de polímero de etileno ni la "otra resina termoplástica", que está presente opcionalmente en la composición (E) de polímero de etileno, y en este sentido se distingue de la composición (E) de polímero de etileno.

60 Con el fin de obtener la composición (A') de polímero de etileno, el "otro componente" se puede mezclar en el componente (A) de polímero de etileno; alternatively, el "otro componente" así como el polímero de etileno (c) y/o el polímero de etileno (d) que se usa opcionalmente se pueden mezclar en el polímero de etileno (a).

65 Con el fin de obtener la composición (A') de polímero de etileno, es posible que el "otro componente" se mezcle en el polímero de etileno (a) para dar una composición (a') de polímero de etileno compuesta por el polímero de etileno (a) y el "otro componente", y a continuación la composición (a') de polímero de etileno se mezcla además con el

polímero de etileno (c) y el polímero de etileno (d) que se usa opcionalmente.

En otra realización, con el fin de obtener la composición (A') de polímero de etileno, es posible que el "otro componente" se mezcle en el polímero de etileno (c) para dar una composición (c') de polímero de etileno compuesta por el polímero de etileno (c) y el "otro componente", y a continuación la composición (c') de polímero de etileno se mezcla además con el polímero de etileno (a) y el polímero de etileno (d) que se usa opcionalmente.

En aún otra realización, con el fin de obtener la composición (A') de polímero de etileno, es posible que el "otro componente" se mezcle en el polímero de etileno (d) para dar una composición (d') de polímero de etileno compuesta por el polímero de etileno (d) y el "otro componente", y a continuación la composición (d') de polímero de etileno se mezcla además con el polímero de etileno (a) y el polímero de etileno (c) que se usa opcionalmente.

En aún otra realización, con el fin de obtener la composición (A') de polímero de etileno, es posible que el "otro componente" se mezcle en el polímero de etileno (c) para dar una composición (c') de polímero de etileno compuesta por el polímero de etileno (c) y el "otro componente", y el "otro componente" se mezcle en el polímero de etileno (d) para dar una composición (d') de polímero de etileno compuesta por el polímero de etileno (d) y el "otro componente", y a continuación se mezcle además el polímero de etileno (a) con la composición (c') de polímero de etileno y la composición (d') de polímero de etileno.

Las operaciones de mezcla descritas anteriormente se pueden llevar a cabo mediante cualquier método que incluya métodos apropiados conocidos convencionalmente. Las operaciones de mezcla pueden ser, por ejemplo, mezcla en seco, o mezcla en seco seguida de fusión, amasado y además una operación opcional tal como una operación de granulación. Las operaciones tales como fusión, amasado y granulación se pueden llevar a cabo mediante cualquier método.

Las sustancias que entran dentro del "otro componente" que se puede incorporar al componente (A) de polímero de etileno, el componente (B) de polímero de etileno y la "otra resina termoplástica" opcional, pueden ser iguales o diferentes entre sí.

<Otra resina termoplástica>

En la presente invención, la composición (E) de polímero de etileno, que contiene no solo el componente (A) de polímero de etileno y el componente (B) de polímero de etileno, puede contener además una resina termoplástica que no es ni el componente (B) de polímero de etileno ni el componente (A) de polímero de etileno (en lo sucesivo en el presente documento "otra resina termoplástica").

Mediante la mezcla de la "otra resina termoplástica", la composición (E) de polímero de etileno obtenida como una composición de resina termoplástica tiene una formabilidad y una resistencia mecánica excelentes. La proporción de mezcla del total del componente (B) de polímero de etileno y el componente (A) de polímero de etileno 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 de forma adicionalmente preferente de 70/30 a 30/70.

La "otra resina termoplástica" que se puede mezclar en la composición (E) de polímero de etileno no se limita de forma particular siempre que sea una resina termoplástica que no sea ni el componente (B) de polímero de etileno ni el componente (A) de polímero de etileno. Algunos ejemplos de "otra resina termoplástica" preferente incluyen resinas termoplásticas cristalinas tales como poliolefina, poliamida, poliéster y poliactal, y resinas termoplásticas no cristalinas tales como poliestireno, un copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), policarbonato, óxido de polifenileno o poliacrilato. Además, se usa de forma adecuada cloruro de polivinilo.

Algunos 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 estos, son preferentes los polímeros de etileno, los polímeros de propileno, y los polímeros de 4-metil-1-penteno. Cuando se emplean polímeros de etileno, se pueden usar los polímeros de etileno de acuerdo con la presente invención, polímeros de etileno convencionales, o copolímeros de etileno/vinilo que contiene grupos polares; sin embargo, son más preferentes los polímeros de etileno convencionales.

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

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

Algunos ejemplos específicos del poliactal incluyen poliformaldehído (polioximetileno), poliactaldehído, polipropionaldehído, y polibutiraldehído. Entre estos, es particularmente preferente el poliformaldehído.

El poliestireno puede ser un homopolímero de estireno o un copolímero binario de estireno y acrilonitrilo, metacrilato de metilo o un α -metilestireno.

5 Un ejemplo preferente del ABS es un ABS que contiene de un 20 a un 35 % en moles de una unidad estructural obtenida a partir de acrilonitrilo, de un 20 a un 30 % en moles de una unidad estructural obtenida a partir de butadieno, y de un 40 a un 60 % en moles de una unidad estructural obtenida a partir de estireno.

10 Algunos ejemplos del 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 estos, es particularmente preferente un policarbonato que se puede obtener a partir de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

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

15 Algunos ejemplos preferentes del poliacrilato incluyen metacrilato de polimetilo y acrilato de polibutilo.

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

20 En la presente invención, la "otra resina termoplástica" se puede usar como tal en la producción de la composición (E) de polímero de etileno. Con el fin de inhibir la variación en las propiedades, la "otra resina termoplástica" se puede mezclar con el "otro componente" para proporcionar "otra composición de resina termoplástica" compuesta por la "otra resina termoplástica" y el "otro componente" y de ese modo se puede usar en la producción de la composición (E) de polímero de etileno.

25 La "otra composición de resina termoplástica" se puede obtener por mezcla de la "otra resina termoplástica" o de una mezcla de dos o más tipos de la "otra resina termoplástica" con el "otro componente". En el uso de dos o más tipos de la "otra resina termoplástica", es posible que cada una de las "otras resinas termoplásticas" se mezcle con el "otro componente" para proporcionar la correspondiente composición de resina termoplástica, y a continuación estas composiciones de resina termoplástica se mezclen además entre sí. Alternativamente, con el fin de proporcionar la "otra composición de resina termoplástica", es posible que se mezcle una primera "otra resina termoplástica" con el "otro componente" para dar la correspondiente composición de resina termoplástica, y la correspondiente composición de resina termoplástica se mezcla además con una segunda "otra resina termoplástica".

35 Cualquiera de las operaciones de mezcla descritas anteriormente se puede llevar a cabo mediante cualquier método que incluya métodos apropiados conocidos convencionalmente. Las operaciones de mezcla descritas anteriormente pueden ser, por ejemplo, mezcla en seco, o mezcla en seco seguida de fusión, amasado y además una operación opcional tal como una operación de granulación.

40 <Otro componente>

45 La composición (E) de polímero de etileno de la presente invención puede contener además aditivos sin desviarse del objetivo de la presente invención, tales como un estabilizador de exposición a la intemperie, un estabilizador térmico, un agente antiestático, un agente antideslizamiento, un agente antibloqueo, un agente antivaho, un lubricante, un pigmento, un colorante, un agente de nucleación, un plastificante, un agente resistente al envejecimiento, un absorbente de ácido clorhídrico y un antioxidante

50 La cantidad total de estos "otros componentes" es por lo general no más de 10 partes en peso, preferentemente no más de 1 parte en peso, y más preferentemente no más de 0,5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de todos los componentes, excluyendo el "otro componente", que constituyen la composición (E) de polímero de etileno

55 La mezcla del "otro componente" puede venir después de que el componente (A) de polímero de etileno, el componente (B) de polímero de etileno y la "otra resina termoplástica" opcional se obtengan cada uno por separado como se ha descrito anteriormente. Alternativamente, el "otro componente" se puede mezclar durante el proceso de producción de cada uno del componente (A) de polímero de etileno, el componente (B) de polímero de etileno y la "otra resina termoplástica" opcional. La mezcla del "otro componente" se puede llevar a cabo tanto durante el proceso de producción de cada uno del componente (A) de polímero de etileno, el componente (B) de polímero de etileno y la "otra resina termoplástica" opcional, como durante la mezcla del componente (A) de polímero de etileno, el componente (B) de polímero de etileno y similar entre sí. En la mezcla, se pueden usar sustancias iguales o diferentes como "otro componente" que se pueden mezclar en el que componente (A) de polímero de etileno, el componente (B) de polímero de etileno, la "otra resina termoplástica" opcional y una mezcla de estos así como en el polímero de etileno (a), el polímero de etileno (c) y el polímero de etileno (d), cada uno de los cuales puede constituir el componente (A) de polímero de etileno.

65

[Proceso de producción de la composición (E) de polímero de etileno]

La composición (E) de polímero de etileno de acuerdo con la presente invención se puede proporcionar obteniendo por separado el componente (A) de polímero de etileno, el componente (B) de polímero de etileno y la "otra resina termoplástica" que se usa opcionalmente y a continuación mezclando estos componentes junto con el "otro componente" según sea necesario mediante métodos apropiados que incluyen métodos conocidos convencionalmente.

En lugar de componente (A) de polímero de etileno, se puede usar la composición (A') de polímero de etileno compuesta por el componente (A) de polímero de etileno y el "otro componente"; y en lugar del componente (B) de polímero de etileno, se puede usar la composición (B') de polímero de etileno compuesta por el componente (B) de polímero de etileno y el "otro componente". Si se obtiene la composición de copolímero de etileno (E) que contiene además la "otra resina termoplástica", la "otra resina termoplástica" se puede reemplazar por la "otra composición de resina termoplástica" compuesta por la "otra resina termoplástica" y el "otro componente".

Los métodos específicos preferentes para mezclar incluyen un método de mezcla en seco que usa una mezcladora Henschel, una mezcladora de tambor, una mezcladora en V o similar, y mezcla en seco seguida de amasado por fusión usando una extrusora de husillo individual, una extrusora de múltiples husillos, una mezcladora Banbury o similar. La mezcla que implica el amasado por fusión es preferente dado que al realizarse de ese modo, la película estirada biaxialmente resultante tiende a tener un aspecto excelente. Desde los puntos de vista tales como la eficacia económica y la eficacia de proceso, se emplean preferentemente una extrusora de husillo individual y/o una extrusora de husillo doble.

En la provisión de la composición de copolímero de etileno (E) de acuerdo con la presente invención, el componente (A) de polímero de etileno y el componente (B) de polímero de etileno se pueden polimerizar cada uno mediante un proceso de polimerización continuo o de múltiples etapas usando múltiples dispositivos de polimerización y a continuación mezclarse entre sí. Los métodos de polimerización pueden ser cualquiera de diversos métodos conocidos.

[Película estirada biaxialmente]

La película estirada biaxialmente de la presente invención se obtiene a partir de la composición (E) de polímero de etileno. La película estirada biaxialmente se puede obtener, por ejemplo, por formación de la composición (E) de polímero de etileno en una película de tejido de partida mediante métodos apropiados conocidos y a continuación estiramiento biaxial de la película de tejido de partida. La película estirada biaxialmente de la presente invención tiene las siguientes características (1) y (2).

(1) Intervalo de la temperatura de estiramiento

La película estirada biaxialmente de la presente invención se caracteriza por un intervalo de temperatura de estiramiento amplio. El intervalo de temperatura de estiramiento se evalúa mediante los métodos que se describen en los Ejemplos que se exponen posteriormente.

La película estirada biaxialmente de la presente invención tiene generalmente un intervalo de temperatura de estiramiento de 1 a 10 °C, y preferentemente de 4 a 8 °C.

(2) Precisión de grosor

La película estirada biaxialmente de la presente invención se caracteriza por una excelente precisión de grosor. La precisión de grosor se puede calcular por medición de los grosores de una película estirada biaxialmente diana en múltiples puntos, determinación de la desviación típica σ y el grosor promedio x de estas desviaciones, y a continuación determinación de un valor representado por $2\sigma/x$. El grosor se puede medir, por ejemplo, por corte de la película estirada biaxialmente a un tamaño A3 y medición del grosor en 45 puntos en la dirección longitudinal y en 45 puntos en la dirección transversal.

Aunque la evaluación de la precisión de grosor puede ser aproximadamente la dirección longitudinal (MD) o aproximadamente la dirección transversal (TD), es preferente la evaluación que se lleva a cabo en los Ejemplos que se proporcionan posteriormente con el fin de reflejar de forma más precisa la precisión en ambas direcciones: en concreto, se determinan cada una de una precisión de grosor en la dirección longitudinal (A_{MD}) y una precisión de grosor en la dirección transversal (A_{TD}); se calcula un valor medio geométrico de las mismas (es decir, $(A_{MD} \times A_{TD})^{1/2}$) y se define como la precisión de grosor de la película completa.

La película estirada biaxialmente de la presente invención tiene una precisión de grosor que es generalmente de un 5 a un 15 %, preferentemente de un 7 a un 12 %, y de forma adicionalmente preferente de un 7 a un 10 %.

La razón de las características anteriores de la película estirada biaxialmente de la presente invención se supone por

parte de los presentes inventores de la siguiente forma.

La suposición con respecto al intervalo de temperatura de estiramiento es que la amplitud de la distribución de densidad (grosor de lámina) de la composición (E) de polímero de etileno de la presente invención hace que el cambio de viscosidad del tejido de partida para el estiramiento sea insensible a la temperatura y de ese modo se amplía el intervalo de temperatura de estiramiento. Además, los entrelazamientos formados entre las estructuras moleculares que satisfacen las fórmulas definidas para el componente (B) de polímero de etileno y las estructuras moleculares que satisfacen el intervalo de MFR definido para el componente (A) de polímero de etileno tienen un tiempo de relajación prolongado, que amplía el intervalo de temperatura de estiramiento.

El tiempo de relajación se refiere a un tiempo de relajación a baja frecuencia que está dado por los datos de viscoelasticidad en estado fundido. Específicamente, se puede determinar un tiempo de relajación t a partir de la siguiente Ecuación (Ec-7) usando un módulo de almacenamiento G' , un módulo de pérdida G'' y una frecuencia ω .

$$t = G' / (\omega \cdot G'') \text{ ----- (Ec-7)}$$

Un tiempo de relajación se puede usar en la presente invención es, por ejemplo, un valor que se da cuando ω es $0,01 \text{ s}^{-1}$, como se mostrará en los Ejemplos que se proporciona posteriormente.

Un tiempo de relajación prolongado significa que numerosos puntos de las cadenas moleculares se entrelazan y el entrelazamiento es menos probable que se deshaga dando como resultado que aumente la viscosidad de un tejido de partida para estiramiento. Se cree que esta es la razón por la que se previene la holgura de película incluso a temperatura elevada y el estiramiento es posible en un intervalo de temperatura más amplio.

En lo que respecta a la precisión de grosor, los entrelazamientos formados entre las estructuras moleculares que satisfacen las fórmulas definidas para el componente (B) de polímero de etileno y las estructuras moleculares que satisfacen el intervalo de MFR definido para el componente (A) de polímero de etileno tienen un tiempo de relajación prolongado, que significa que el tejido de partida ha aumentado la viscosidad en la etapa de estiramiento. Dado que las cadenas moleculares no se deshacen entre sí incluso en una etapa tardía del estiramiento, el tejido de partida tiene una tensión aumentada en una etapa tardía del estiramiento. En consecuencia, el nivel creciente de la curva de proporción-tracción de estiramiento (carga en una etapa tardía de estiramiento/carga de deformación) es elevado, que conduce de forma ventajosa a la exhibición de la precisión de grosor.

Una precisión de grosor inferior resulta del hecho de que las partes más delgadas de la película se estiran de forma preferente dado que la carga aplicada a las partes más gruesas de la película es siempre menor que la carga aplicada a las partes más delgadas de la película. La precisión de grosor mejora cuando el nivel creciente de la curva de proporción-tracción de estiramiento (carga en una etapa tardía de estiramiento/carga de deformación) es elevado, en cuyo caso las partes más delgadas de la película (cuando la proporción de estiramiento es elevada) requieren mayor carga de estiramiento y es menos probable que se estiren.

Como se ha descrito anteriormente, el componente (B) de polímero de etileno, donde $[\eta]$ y M_w están bajo una relación específica, se cree que tiene ramificación de cadena larga. Los presentes inventores lo suponen como sigue a continuación. Cuando el componente (B) de polímero de etileno está presente solo no junto con el componente (A) de polímero de etileno, el componente (B) de polímero de etileno no incluye ningún entrelazamiento sólido formado entre cadenas moleculares que tiene ramificación de cadena larga a causa de su impedimento estérico; pero en su lugar incluye, como componentes primarios, entrelazamientos formados ligeramente entre las cadenas moleculares que tienen ramificación de cadena larga, y entrelazamientos formados entre las cadenas moleculares que tienen ramificación de cadena larga y sustancias de bajo peso molecular que no tienen ninguna ramificación de cadena larga posiblemente presentes junto con las cadenas moleculares que tienen ramificación de cadena larga (MFR > 100 g/10 min), siendo lo menos probable que los componentes primarios se relajen en el componente (B) de polímero de etileno.

Cuando el componente (B) de polímero de etileno se mezcla con el componente (A) de polímero de etileno que tiene el caudal en estado fundido específico, se forman recientemente entrelazamientos entre las cadenas moleculares que tienen ramificación de cadena larga del componente (B) de polímero de etileno y las cadenas moleculares lineales de componente (A) de polímero de etileno, convirtiéndose en los componentes que es menos probable que se relajen. Por esta razón, la película estirada biaxialmente de la presente invención mejora considerablemente en el intervalo de temperatura para su estiramiento y en la precisión de grosor.

Aunque no se puede rechazar la posibilidad de que el componente (B) de polímero de etileno incluya también el mismo componente presente en el componente de polímero lineal que constituye el componente (A) de polímero de etileno, se cree que la proporción de ese componente en el componente (B) de polímero de etileno es relativamente baja y de ese modo el componente (B) de polímero de etileno es poco probable que exhiba el efecto que se ha descrito anteriormente resultante del entrelazamiento entre las cadenas moleculares que tienen ramificación de cadena larga y las cadenas moleculares lineales.

Con el fin de permitir que la película de polímero de etileno estirada biaxialmente de la presente invención tenga una propiedad de impresión mejorada o adhesión a otras películas incluyendo una capa de material de base descrita posteriormente, la superficie de la película puede experimentar, por ejemplo, tratamientos de activación superficial tales como tratamiento de corona, tratamiento de llama, tratamiento de plasma y tratamiento de revestimiento inferior.

Aunque la película de polímero de etileno estirada biaxialmente de la presente invención se puede usar como una capa individual, la película de polímero de etileno estirada biaxialmente se puede laminar con un material de base de película, por ejemplo, material de base en forma de una lámina o una película que está compuesta por una resina termoplástica, o una capa de material de base compuesta por papel, una lámina de aluminio o similar. Si la resina termoplástica se usa como el material de base de película, se pueden mencionar diversas resinas termoplásticas conocidas, tales como poliolefina (por ejemplo, polietileno, polipropileno, poli-4-metil-1-penteno, polibuteno), poliéster (por ejemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, naftalato de polietileno), poliamida (por ejemplo, nailon-6, nailon-66, polimetaxileno adipamida), cloruro de polivinilo, poliimida, copolímero de etileno y acetato de vinilo o los productos de saponificación del mismo, alcohol polivinílico, poliacrilonitrilo, policarbonato, poliestireno, ionómeros, y las mezclas formadas por cualquiera de estos. Los ejemplos preferentes entre estos son resinas termoplásticas que tienen una buena capacidad de estiramiento y transparencia, tales como polipropileno, tereftalato de polietileno y poliamida.

El material de base de película formado a partir de cualquiera de tales películas de resina termoplástica puede ser una película no estirada o una película estirada, y puede ser un laminado obtenido por uno o dos o más tipos de moldeado por coextrusión, laminación por extrusión, laminación en seco, laminación térmica y similares. Son preferentes películas termoplásticas estiradas biaxialmente; en particular las formadas a partir de cualquiera de polipropileno, tereftalato de polietileno y poliamida.

[Proceso para producir la película estirada biaxialmente]

La película estirada biaxialmente de la presente invención se puede obtener por estiramiento biaxial en la dirección longitudinal (MD) y en la dirección transversal (TD) en el intervalo mencionado anteriormente mediante diversos métodos conocidos que incluyen método tubular o método plano (método de bastidor). El estiramiento biaxial puede ser un estiramiento biaxial simultáneo o puede ser un estiramiento biaxial secuencial. Entre estos métodos, la película de polímero de etileno estirada biaxialmente obtenida mediante el método plano es preferente debido a que es muy superior en transparencia.

La película estirada biaxialmente, si se obtiene mediante el método plano, se da habitualmente por estiramiento de una lámina obtenida mediante moldeado por extrusión en un intervalo de temperatura de 90 a 125 °C en la dirección longitudinal y después de eso estiramiento de la lámina en un intervalo de temperatura de 90 a 130 °C en la dirección transversal. Después del estiramiento biaxial, la película se puede endurecer por calentamiento en un intervalo de temperatura de 80 a 140 °C dependiendo de los usos. La temperatura de endurecimiento térmico puede variar de acuerdo con la proporción de estiramiento fijada como objetivo.

En lo que respecta a la proporción de estiramiento, la proporción de estiramiento en cualquiera de MD o TD está generalmente en el intervalo de 3 a 14 y preferentemente en el intervalo de 5 a 10, y la proporción de estiramiento en la otra dirección está generalmente en el intervalo de 3 a 14 y preferentemente en el intervalo de 5 a 10.

Ejemplos

La presente invención se describirá a continuación con mayor detalle por referencia a Ejemplos, pero no se limita a la ellos. Los diversos métodos de ensayo y métodos de evaluación de la presente invención son los que siguen a continuación.

<Caudal en estado fundido (MFR)>

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

<Densidad>

Se trató térmicamente una muestra de medición a 120 °C durante 1 hora, y se enfrió gradualmente de forma lineal hasta temperatura ambiente durante un período de 1 hora. De acuerdo con la norma JIS K 7112, la densidad de la muestra se midió mediante el método de tubo de gradiente de densidad.

<Número de ramificaciones metilo y número de ramificaciones etilo>

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

En un tubo de vidrio de cuarzo disponible en el mercado usado para análisis por 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 el contenido se calentó a 120 °C para dispersar uniformemente la muestra.

La integración se llevó a cabo de 10000 veces para 30000 veces.

La absorción en el espectro de RMN se asignó de acuerdo con Kagaku Ryouiki Zoukan vol. 141 RMN-Sousetsu to Jikken Guide [I]; p. 132 y 133. En particular, se calculó el número de ramificaciones metilo por cada 1000 átomos de carbono que constituyen la cadena de polímero a partir de la proporción de intensidad integrada de absorción de grupos metilo obtenidos a partir de la ramificación 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 etilo se calculó a partir de la proporción de intensidad integrada de absorción de grupos etilo obtenidos a partir de ramificaciones etilo (10,8 ppm) con respecto a la suma integral de la absorción observada en el intervalo de 5 a 45 ppm.

Se empleó el pico de la cadena principal de metileno (29,97 ppm) como la referencia de desplazamiento químico.

<Viscosidad de cizalladura (η^*)>

Se midió la viscosidad de cizalladura [$\eta^*(1,0)$](P) a 200 °C y una velocidad angular de 1,0 rad/s como sigue a continuación.

Con el fin de definir la viscosidad de cizalladura (η^*), se midió la varianza de la velocidad angular [ω (rad/s)] de la viscosidad de cizalladura a una temperatura de medición de 200 °C (η^*) en el intervalo de $0,02512 \leq \omega \leq 100$. Se usó en la medición un reómetro de tracción dinámica SR-5000 fabricado por Rheometric Scientific, se usó una placa paralela que tenía un tamaño de 25 mm de diámetro como contenedor de muestras, y el grosor de la muestra fue de aproximadamente 2,0 mm. La medición se llevó a cabo en cinco puntos por dígito de ω . La cantidad de tensión se seleccionó de forma apropiada entre el intervalo de un 3 a un 10 % de un modo tal que permitiera la detección del torque en el intervalo de medición y de un modo tal que se evitara superar el torque.

La muestra que se usó en la medición de la viscosidad de cizalladura se produjo mediante formación por presión con una máquina de formación por presión fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation en las siguientes condiciones de un modo tal que tuviera un grosor 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/cm², temperatura de enfriamiento de 20 °C, tiempo de enfriamiento de 5 minutos, y presión de enfriamiento de 100 kgf/cm².

<Viscosidad de cizalladura cero (η_0)>

La viscosidad de cizalladura cero (η_0) (P) a 200 °C se determinó como sigue a continuación.

Se midió la varianza de la velocidad angular ω (rad/s) de la viscosidad de cizalladura (η^*) a una temperatura de medición de 200 °C en el intervalo de $0,02512 \leq \omega \leq 100$. Se usó en la medición un reómetro de tracción dinámica SR-5000 fabricado por Rheometric Scientific, se usó una placa paralela que tenía un tamaño de 25 mm de diámetro como contenedor de muestras, y el grosor de la muestra fue de aproximadamente 2,0 mm. La medición se llevó a cabo en cinco puntos por dígito de ω . La cantidad de tensión se seleccionó de forma apropiada entre el intervalo de un 3 a un 10 % de un modo tal que permitiera la detección del torque en el intervalo de medición y de un modo tal que se evitara superar el torque.

La muestra que se usó en la medición de la viscosidad de cizalladura se produjo mediante formación por presión con una máquina de formación por presión fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation en las siguientes condiciones de un modo tal que tuviera un grosor 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/cm², temperatura de enfriamiento de 20 °C, tiempo de enfriamiento de 5 minutos, y presión de enfriamiento de 100 kgf/cm².

La viscosidad de cizalladura cero η_0 se calculó por ajuste del modelo de Carreau representado por la siguiente Ecuación (Ec-2) a una curva reológica obtenida realmente [varianza de la velocidad angular (ω) de la viscosidad de cizalladura (η^*)] mediante un método de mínimos cuadrados no lineal.

$$\eta^* = \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{(n-1)/a} \quad \text{--- (Ec-2)}$$

en la que λ representa un parámetro con una dimensión de tiempo, y n representa el índice de la ley de potencia del

material. El ajuste mediante un método de mínimos cuadrados no lineal se llevó a cabo de un modo tal que se minimizara d en la Ecuación (Ec-3).
[Mat. 2]

$$d = \sum_{\omega=0,02512}^{100} [\text{Log}_{10}\eta_{\text{exp}}(\omega) - \text{Log}_{10}\eta_{\text{calc}}(\omega)]^2 \dots \text{(Ec-3)}$$

5

En la Ecuación (Ec-3), $\eta_{\text{exp}}(\omega)$ representa la viscosidad de cizalladura medida realmente, y $\eta_{\text{calc}}(\omega)$ representa la viscosidad de cizalladura calculada a partir del modelo Carreau.

10 <Tiempo de relajación de tiempo prolongado>

Se usó para la medición un aparato que tenía las siguientes especificaciones.

15 Aparato: MCR301 SN80926214; FW3,51D090908; Slot2 (fabricado por Anton-paar)
Temperatura de medición: 160 °C
Tensión: 5 %,
Frecuencia: de 100 a 0,01 rad/s.

20 El tiempo de relajación t a una frecuencia ω se determina a partir de la siguiente Ecuación (Ec-7) usando el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' (bibliografía: *Film Seizo Process To Seimaku, Kako Gijutsu, Hinshitu Seigyo*, publicado en 2008)

$$t = G' / (\omega \cdot G'') \text{ ----- (Ec-7)}$$

25 En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, el tiempo de relajación se da cuando se calculó que ω es 0,01 s^{-1} .

30 <Peso molecular promedio en número (Mn), peso molecular promedio en peso (Mw), distribución de peso molecular (Mw/Mn) >

La medición se llevó a cabo como sigue a continuación con un viscosímetro de GPC (GPC-VISCO) GPC/V2000 fabricado por Waters Corporation.

35 La columna de guardia que se usó fue una Shodex AT-G, y las columnas analíticas que se usaron fueron dos columnas AT-806, y los detectores que se usaron fueron un refractómetro diferencial y un viscosímetro de tres capilares. La temperatura de columna fue de 145 °C, la fase móvil que se usó fue o-diclorobenceno que contenía un 0,3 % en peso de BHT como antioxidante, el caudal fue de 1,0 ml/min, y la concentración de muestra fue de un 0,1 % en peso. El patrón de poliestireno que se usó fue fabricado por TOSOH CORPORATION. En el cálculo del peso molecular, se calculó la viscosidad real con el viscosímetro y el refractómetro, y se obtuvieron el peso molecular promedio en número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Mw) y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) mediante una calibración universal basada en la viscosidad real.

40 <Viscosidad intrínseca $[\eta]$ >

45 Se disolvieron aproximadamente 20 mg de una muestra en 15 ml de decalina, y se midió la viscosidad específica η_{sp} en un baño de aceite a 135 °C. A continuación, se añadieron 5 ml más de un disolvente de decalina a la solución de decalina para dilución, y se midió la viscosidad específica η_{sp} de la misma de la misma forma. Esta dilución se repitió dos veces más, y el valor de η_{sp}/C obtenido por extrapolación de la concentración (C) a 0 como se especifica en la siguiente Ecuación (Ec-5) se determinó como la viscosidad intrínseca $[\eta]$ (unidades: dl/g).

50

$$[\eta] = \lim_{(C \rightarrow 0)} (\eta_{\text{sp}}/C) \text{ ----- (Ec-5)}$$

<Temperatura a la que fue posible el estiramiento (intervalo de temperatura de formación)>

55 Se fundió una muestra usando una máquina de formación por presión fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation a una temperatura de formación de 190 °C (parte superior/parte inferior). La muestra experimentó una aplicación de presión primaria durante 5 minutos (desgasificación: diez veces) y una aplicación de presión secundaria durante 5 minutos (50 kgf/cm^2). Después de esto, se llevó a cabo una solidificación por enfriamiento a 20 °C durante 4 minutos. Esto dio como resultado una lámina prensada que tenía un grosor de 1,0 mm. Esta lámina se cortó con un tamaño de 85 mm x 85 mm. La lámina cortada se estiró secuencialmente con una máquina de estiramiento biaxial (KARO IV fabricada por Brückner) con una proporción de estiramiento de 5 en MD y 8 en TD a una velocidad de estiramiento de 1 m/min. Se determinó el intervalo de temperatura en que fue posible el

60

estiramiento (no se produjeron ni holgura de película ni ruptura de película).

<Desigualdad de estiramiento (precisión de grosor)>

- 5 Se fundió una muestra usando una máquina de formación por presión fabricada por SHINTO Metal Industries Corporation a una temperatura de formación de 190 °C (parte superior/parte inferior). La muestra experimentó una aplicación de presión primaria durante 5 minutos (desgasificación: diez veces) y una aplicación de presión secundaria durante 5 minutos (50 kgf/cm²). Después de esto, se llevó a cabo una solidificación por enfriamiento a 20 °C durante 4 minutos. Esto dio como resultado una lámina prensada que tenía un grosor de 1,0 mm. Esta lámina
10 se cortó con un tamaño de 85 mm x 85 mm, y se sometió a una máquina de estiramiento biaxial (KARO IV fabricada por Brückner), donde la lámina se estiró secuencialmente con una proporción de estiramiento de 5 en MD y 8 en TD a una velocidad de estiramiento de 1 m/min, produciendo una película de 25 µm. Esta película se cortó en un tamaño A3. A continuación, se midió el grosor en 45 puntos en la dirección longitudinal y en 45 puntos en la dirección transversal. A partir de la siguiente Ecuación (Ec-8) usando la desviación típica σ y el grosor medio x , se
15 determinó la precisión de grosor A.

$$A = 2\sigma / x \text{ ----- (Ec-8)}$$

- 20 En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se determinaron la precisión de grosor (A_{MD}) en la dirección longitudinal (MD) y la precisión de grosor (A_{TD}) en la dirección transversal (TD) cada una de acuerdo con la Ecuación (Ec-8), y se calculó la media geométrica de las mismas (es decir, $(A_{MD} \times A_{TD})^{1/2}$) y se definió como la precisión de grosor de la película completa.

- 25 El componente (A) de polímero de etileno; los constituyentes del mismo, es decir, el polímero de etileno (a), el polímero de etileno (c) y el polímero de etileno (d); y el componente (B) de polímero de etileno, que se usaron en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos, se exponen a continuación.

[Polímero de etileno (a-1)]

30 Preparación del soporte sólido (S-1)

- En un reactor que tenía un volumen interno de 270 litros y equipado con un agitador, en una atmósfera de nitrógeno, se suspendieron 10 kg de gel de sílice (fabricado por Fuji Silysia chemical Ltd.; diámetro medio de partícula de 70 µm, área superficial específica de 340 m²/g, volumen de poro de 1,3 cm³/g, y secada a 250 °C durante 10 horas)
35 en 77 litros de tolueno, y a continuación la mezcla resultante se enfrió de 0 a 5 °C. A esta suspensión, se añadieron gota a gota 19,4 litros de una solución en tolueno de metilaluminóxano (3,5 mmol/ml en términos del átomo de Al) durante 30 minutos, durante lo cual la temperatura en el interior del sistema se mantuvo de 0 a 5 °C. El contacto se continuó de 0 a 5 °C durante 30 minutos. A continuación, la temperatura del interior del sistema se aumentó a 95 °C durante aproximadamente 1,5 horas, y el contacto se continuó a 95° C durante 4 horas. A continuación, la
40 temperatura se disminuyó a la temperatura normal, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, y a continuación se llevó a cabo un lavado con tolueno dos veces para dar 115 litros de suspensión de tolueno en total. Parte del componente de suspensión obtenido se recogió para un análisis de 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.

45 Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-1)

- En un reactor que tenía un volumen interior de 114 litros y equipado con un agitador, se alimentaron 10,0 litros de la suspensión del soporte sólido (S-1) obtenida anteriormente (6,20 mol en términos del átomo de Al) en una atmósfera de nitrógeno, y se añadió tolueno a ello de un modo tal que la cantidad total fuera de 28 litros.
50

A continuación, se recogieron 19,15 g de dicloruro de bis(1,3-butilmetilciclopentadienil)irconio (44,3 mmol en términos del átomo de Zr) en un reactor de vidrio de 5 litros en una atmósfera de nitrógeno, y se disolvieron en 5,0 litros de tolueno. La solución se alimentó al reactor anterior a presión.

- 55 El contacto se llevó a cabo con una temperatura en el interior del sistema de 20 a 25 °C durante 1 hora, y a continuación la temperatura del interior del sistema se aumentó a 75 °C, y se llevó a cabo el contacto adicionalmente durante 2 horas. Después de que la temperatura se enfriara, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con hexano tres veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total para que fuera de 30 litros. De ese modo, se produjo una suspensión en hexano de un componente de catalizador sólido.

- 60 A continuación, la suspensión en hexano del componente de catalizador sólido obtenida anteriormente se enfrió a 10 °C, y se añadieron a ello 3,3 mol de hidruro de diisobutilaluminio (DiBAI-H). A presión normal, se alimentó etileno de forma continua al sistema durante varios minutos, durante lo cual la temperatura en el interior del sistema se mantuvo de 10 a 15 °C. A continuación, se añadieron a ello 0,42 litros de 1-hexeno. Después de la adición de 1-hexeno, se comenzó la alimentación de etileno, y se llevó a cabo una polimerización previa de 32 a 37 °C en el interior del sistema. Cada 30 minutos después de que se hubiera iniciado la polimerización previa, se añadieron 0,15
65

litros de 1-hexeno cinco veces en total. Después de un lapso de 180 minutos desde el inicio de la polimerización previa, cuando la cantidad de etileno alimentada alcanzó tres veces el peso del componente de catalizador sólido, se detuvo la alimentación de etileno. A continuación, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con hexano cuatro veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total para que fuera de 50 litros.

A continuación, se transfirió una solución en hexano de 49,0 g de CHEMISTAT 2500 (fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.) al reactor mencionado anteriormente a presión con la temperatura en el interior del sistema de 34 a 36 °C, y la reacción se continuó de 34 a 36 °C durante 2 horas. A continuación, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, y se llevó a cabo un lavado con hexano cuatro veces.

En una atmósfera de nitrógeno, la suspensión de hexano se puso en un dispositivo de vaporización/secado que tenía un volumen interior de 43 litros y equipado con un agitador. A continuación, la presión en el interior del dispositivo de vaporización/secado se redujo a -68 kPaG durante aproximadamente 60 minutos. Cuando la presión alcanzó -68 kPaG, se llevó a cabo un secado al vacío durante aproximadamente 4,3 horas, retirando de ese modo el contenido de hexano y componentes volátiles en el componente de catalizador prepolimerizado. La presión se redujo adicionalmente a -100 kPaG. Cuando la presión alcanzó -100 kPaG, se llevó a cabo un secado al vacío durante aproximadamente 8 horas, dando de ese modo 4,9 kg de un componente de catalizador prepolimerizado (XP-1). Parte del componente de catalizador prepolimerizado obtenido se recogió para analizar la composición del mismo, y el resultado del análisis mostró que el contenido de átomos de Zr por 1 gramo del componente de catalizador prepolimerizado fue de 0,54 mg.

Producción de polímero de etileno (a-1)

En un reactor de polimerización de fase gaseosa de lecho fluido que tenía un volumen interior de 1,0 m³, se usó el componente de catalizador prepolimerizado (XP-1) para producir un copolímero de etileno/1-hexeno.

En las condiciones que se muestran en la Tabla 1 posterior, se alimentaron de forma continua el componente de catalizador prepolimerizado (XP-1), etileno, nitrógeno, 1-hexeno, y otro material en el reactor.

El reactante de polimerización se extrajo de forma continua del reactor y se secó con una secadora para producir un polvo de polímero de etileno (a-1). El polvo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

[Polímero de etileno (a-2)]

Preparación de soporte sólido (S-2)

En un reactor que tenía un volumen interior de 1,0 litros y equipado con un agitador, en una atmósfera de nitrógeno, se suspendieron 73 g de gel de sílice (fabricado por Grace Davison, Inc.: diámetro medio de partícula de 37 µm, área superficial específica de 303 m²/g, volumen de poro de 1,4 cm³/g, calcinada a 600 °C) en 540 mililitros de tolueno. La mezcla resultante se enfrió de 0 a 5 °C. A esta suspensión, se añadieron gota a gota 208 mililitros de una solución en tolueno de metilaluminoxano (2,9 mmol/ml en términos del átomo de Al) durante 30 minutos, durante lo cual la temperatura en el interior del sistema se mantuvo de 0 a 5 °C. El contacto se continuó de 0 a 5 °C durante 30 minutos. A continuación, la temperatura del interior del sistema se aumentó a 95 °C durante aproximadamente 1,5 horas, y el contacto se continuó a 95 °C durante 4 horas. A continuación, la temperatura se disminuyó a la temperatura normal, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con tolueno dos veces, y de ese modo se produjo una suspensión de tolueno con un volumen total de 1000 mililitros.

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-2)

En un reactor que tenía un volumen interior de 3,0 litros y equipado con un agitador, se alimentaron 1070 mililitros de tolueno, y la cantidad total del soporte sólido obtenido anteriormente en una atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadió gota a gota una solución en tolueno de 2,25 g (5,05 mmol en términos del átomo de Zr) de dicloruro de bis(1,3-butileticlopentadienil)circonio, y se llevó a cabo el contacto durante 2 horas con la temperatura en el interior del sistema de 20 a 25 °C. El líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con hexano dos veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total para que fuera de 2,2 litros. De ese modo, se produjo una suspensión de un componente de catalizador sólido.

La suspensión del componente de catalizador sólido obtenida anteriormente se enfrió a 10 °C. A continuación, se añadieron a ello 252,5 mmol de hidruro de diisobutilaluminio (DiBAI-H). A presión normal, se alimentó etileno de forma continua al sistema durante varios minutos, durante lo cual la temperatura en el interior del sistema se mantuvo de 10 a 15 °C. A continuación, se añadieron a ello 4,6 mililitros de 1-hexeno. Después de la adición de 1-hexeno, se inició la alimentación de etileno a 160 litros/h, y se llevó a cabo una polimerización previa con la temperatura en el interior del sistema a 35 °C. A continuación, cada 30 minutos después de que se hubiera iniciado la polimerización previa, se añadieron 4,6 mililitros de 1-hexeno dos veces en total. Después de un lapso de

90 minutos desde el inicio de la polimerización previa, cuando la cantidad de etileno alimentada alcanzó tres veces el peso del componente de catalizador sólido, se detuvo la alimentación de etileno. A continuación, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con hexano cuatro veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total para que fuera de 2 litros. Después de eso, la temperatura del interior del sistema se aumentó a 35 °C. A continuación, se añadió una solución en hexano de 4,1 g de CHEMISTAT 2500 (fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.), y se llevó a cabo el contacto durante 2 horas. Después de eso, la cantidad total de la suspensión se transfirió a un filtro de vidrio que tenía un volumen interior de 3,0 l, y se llevó a cabo un secado al vacío retirando de ese modo el disolvente, que produjo 455 g de un componente de catalizador prepolimerizado. El catalizador prepolimerizado resultante se estudió para su composición y el resultado de la misma mostró que el contenido de átomos de Zr por 1 gramo del componente de catalizador prepolimerizado fue de 0,85 mg.

Producción del polímero de etileno (a-2)

15 Se llevó a cabo la misma operación que en el polímero de etileno (a-1) excepto en que en la producción del polímero de etileno (a-1), el volumen interior del reactor fue de 1,7 m³ y que el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización se cambiaron como se muestra en la Tabla 1, para producir un polímero de etileno (a-2). El polvo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

20 [Polímero de etileno (a-3)]

25 Se llevó a cabo la misma operación que en el polímero de etileno (a-1) excepto en que en la producción del polímero de etileno (a-1), el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización se cambiaron como se muestra en la Tabla 1, para producir un polímero de etileno (a-3). El polvo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Polimero de etileno (a)		
	a-1	a-2	a-3
Componente de catalizador prepolimerizado	XP-1	XP-2	XP-1
Cantidad de catalizador	0,042973	0,105044	0,041438
Etileno	6,24	7,2	6,24
1-hexeno	1,383	1,2	1,503
Temperatura de polimerización	69,2	70	70
Presión de polimerización	1,399	1,6	1,399
Presión parcial de etileno	0,996	1,2	0,996
CHEMISTAT 2500	0,36225	0	0,36225
Velocidad lineal del gas	0,75	0,8	0,75
Tiempo de residencia	4,571429	4,060914	4,571429
Fase de vapor: proporción de hidrógeno/etileno	1,54	1	2,2
Fase de vapor: proporción de 1-hexeno/etileno	0,0258	0,027	0,029

Condiciones de polimerización

[Polímero de etileno (c-1)]

5 Se usó un polímero de etileno disponible en el mercado en Prime Polymer Co., Ltd. (nombre de producto: ULT-ZEX 30501J). El producto en microgránulos se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

[Polímero de etileno (d-1)]

10 Se usó un polímero de etileno disponible en el mercado en Prime Polymer Co., Ltd. (nombre de producto: HI-ZEX 3300F). El producto en microgránulos se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

[Polímero de etileno (d-2)]

15 Se usó un polímero de etileno disponible en el mercado en Prime Polymer Co., Ltd. (nombre de producto: HI-ZEX 3600F). El producto en microgránulos se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

[Componente (A-1) de polímero de etileno]

20 El polvo de polímero de etileno (a-1) se mezcló con 500 ppm de SUMILIZER (marca comercial registrada) GP (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.). La mezcla se amasó por fusión con una extrusora de husillo individual fabricada por Placo Co., Ltd. (40 mm de diámetro) a una temperatura de 190 °C, y con una cantidad de extrusión de 5 kg/h, para producir una composición de polímero de etileno. El microgránulo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

En los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4 que se describirán posteriormente, esta composición de polímero de etileno se usó como un componente (A-1) de polímero de etileno.

30 Cuando existe una mención, para el componente (A-1) de polímero de etileno y los componentes de polímero de etileno (A-2) a (A-5) que se describen posteriormente, de que un polímero de etileno o una mezcla de un polímero de etileno dada por mezcla de dos o más tipos de polímeros de etileno se "mezcló con X ppm" de un aditivo, esto significa que (X/1.000.000) partes en peso del aditivo se incorporaron a 1 parte en peso de "el polímero de etileno o la mezcla del polímero de etileno dada por mezcla de dos o más tipos de polímeros de etileno" que no contenía ningún aditivo.

Los componentes de polímero de etileno (A-1) a (A-5) que se usan en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos corresponden cada uno a la composición (A') de polímero de etileno compuesta por el componente (A) de polímero de etileno y el "otro componente".

40

[Componente (A-2) de polímero de etileno]

45 El polvo de polímero de etileno (a-2) se mezcló con 500 ppm de SUMILIZER (marca comercial registrada) GP (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.). La mezcla se amasó por fusión con una extrusora de husillo individual fabricada por Placo Co., Ltd. (40 mm de diámetro) a una temperatura de 190 °C y con una cantidad de extrusión de 5 kg/h, para producir una composición de polímero de etileno. El microgránulo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

50 En el Ejemplo 5 que se describirá posteriormente, esta composición de polímero de etileno se usó como el componente (A-2) de polímero de etileno.

[Componente (A-3) de polímero de etileno]

55 El polímero de etileno (a-3) se mezcló con el polímero de etileno (c-1) en una proporción de 60:40 (partes en peso) para dar una mezcla de polímeros de etileno. La mezcla de polímeros de etileno se mezcló con 500 ppm de SUMILIZER (marca comercial registrada) GP (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), seguido de mezcla en seco. La mezcla en seco se amasó por fusión con una extrusora de husillo individual fabricada por Placo Co., Ltd. (40 mm de diámetro) a una temperatura de 190 °C y con una cantidad de extrusión de 5 kg/h, para producir una composición de polímero de etileno. El microgránulo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

60

En el Ejemplo 6 que se describirá posteriormente, esta composición de polímero de etileno se usó como el componente (A-3) de polímero de etileno.

65 [Componente (A-4) de polímero de etileno]

El polímero de etileno (a-1) se mezcló con el polímero de etileno (d-1) en una proporción de 64:36 (partes en peso) para dar una mezcla de polímeros de etileno. La mezcla de polímeros de etileno se mezcló con 500 ppm de SUMILIZER (marca comercial registrada) GP (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), seguido de mezcla en seco. La mezcla en seco se amasó por fusión con una extrusora de husillo individual fabricada por Placo Co., Ltd. (40 mm de diámetro) a una temperatura de 190 °C y con una cantidad de extrusión de 5 kg/h, para producir una composición de polímero de etileno. El microgránulo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

En el Ejemplo 7 que se describirá posteriormente, esta composición de polímero de etileno se usó como el componente (A-4) de polímero de etileno.

[Componente (A-5) de polímero de etileno]

El polímero de etileno (a-3), el polímero de etileno (c-1) y el polímero de etileno (d-2) se mezclaron entre sí en una proporción de 45:30:25 (partes en peso) para dar una mezcla de polímeros de etileno. La mezcla de polímeros de etileno se mezcló con 500 ppm de SUMILIZER (marca comercial registrada) GP (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), seguido de mezcla en seco. La mezcla en seco se amasó por fusión con una extrusora de husillo individual fabricada por Placo Co., Ltd. (40 mm de diámetro) a una temperatura de 190 °C y con una cantidad de extrusión de 5 kg/h, para producir una composición de polímero de etileno. El microgránulo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 2.

En el Ejemplo 8 y el Ejemplo Comparativo 5 que se describirán posteriormente, esta composición de polímero de etileno se usó como el componente (A-5) de polímero de etileno.

[Tabla 2]

Tabla 2

			Componente (A) de polímero de etileno				
			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Propiedades	Caudal en estado fundido (MFR _A)	g/10 min	0,4	0,1	3,8	0,6	2,7
	Densidad (D _A)	kg/m ³	907	907	915	922	925
	Mw	-	151200	277500	90400	134100	86600
	[η]	dl/g	2,43	3,27	1,51	2,30	1,63
	[η]/Mw ^{0,776}	-	0,000233	0,000195	0,000215	0,000242	0,000240
Componente (a)	Tipo		a-1	a-2	a-3	a-1	a-3
	Cantidad de componente	% en peso	100	100	60	64	45
	MFR	g/10 min	0,4	0,1	0,6	0,4	0,6
	Densidad	kg/m ³	907	907	905	907	905
Componente (b)	Tipo				c-1		c-1
	Cantidad de componente	% en peso	-	-	40	-	30
	MFR	g/10 min	-	-	60	-	60
	Densidad	kg/m ³	-	-	930	-	930
Componente (c)	Tipo					d-1	d-2
	Cantidad de componente	% en peso	-	-	-	36	25
	MFR	g/10 min	-	-	-	1	1
	Densidad	kg/m ³	-	-	-	950	958

[Componente (B-1) de polímero de etileno]

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-3)

5 En un reactor que tenía un volumen interior de 114 litros y equipado con un agitador, se alimentaron 12,2 litros de la suspensión del soporte sólido (S-1) (7,56 mol en términos del átomo de Al) descrita en el componente de catalizador prepolimerizado (XP-1) en una atmósfera de nitrógeno, y se añadió a ello tolueno de modo tal que la cantidad total fuera de 28 litros.

10 A continuación, se recogieron 2,95 g de dicloruro de dimetilsilil(3-n-propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio (7,6 mmol en términos del átomo de Zr) y 16,47 g de dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio (30,2 mmol en términos del átomo de Zr) en un reactor de vidrio de 5 litros en una atmósfera de nitrógeno, y se disolvieron en 5,0 litros de tolueno. La solución se alimentó al reactor anterior a presión.

15 Se llevó a cabo el contacto durante 1 hora con la temperatura en el interior del sistema de 20 a 25 °C, y a continuación la temperatura en el interior del sistema se aumentó a 75 °C, y se llevó a cabo el contacto adicionalmente durante 2 horas. Después de la temperatura se enfriara, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con hexano tres veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total para que fuera de 30 litros. De ese modo, se produjo una suspensión en hexano del componente de catalizador sólido.

20 Posteriormente, la suspensión en hexano del componente de catalizador sólido obtenida anteriormente se enfrió a 10 °C, y se añadieron a ello 3,8 mol de hidruro de diisobutilaluminio (DiBAI-H). A presión normal, se alimentó etileno de forma continua en el sistema durante varios minutos, durante lo cual la temperatura en el interior del sistema se mantuvo de 10 a 15 °C. A continuación, se añadieron a ello 0,15 litros de 1-hexeno. Después de la adición de 1-hexeno, se comenzó la alimentación de etileno, y se llevó a cabo una polimerización previa de 32 a 37 °C en el interior del sistema. A continuación, cada 30 minutos después de que se hubiera iniciado la polimerización previa, se añadieron 0,15 litros de 1-hexeno cinco veces en total. Después de un lapso de 180 minutos desde el inicio de la polimerización previa, cuando la cantidad de etileno alimentada alcanzó tres veces el peso del componente de catalizador sólido, se detuvo la alimentación de etileno. A continuación, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con hexano cuatro veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total para que fuera de 50 litros.

35 A continuación, se transfirió una solución en hexano de 59,8 g de CHEMISTAT 2500 (fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.) al reactor mencionado anteriormente a presión con la temperatura en el interior del sistema de 34 a 36 °C, y la reacción se continuó de 34 a 36 °C durante 2 horas. A continuación, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, y se llevó a cabo un lavado con hexano cuatro veces.

40 En una atmósfera de nitrógeno, la suspensión de hexano se puso en un dispositivo de vaporización/secado que tenía un volumen interior de 43 litros y estaba equipado con un agitador. A continuación, la presión en el interior del dispositivo de secado se redujo a -68 kPaG durante aproximadamente 60 minutos. Cuando la presión alcanzó -68 kPaG, se llevó a cabo un secado al vacío durante aproximadamente 4,3 horas, retirando de ese modo el contenido de hexano y componentes volátiles en el componente de catalizador prepolimerizado. La presión se redujo adicionalmente a -100 kPaG. Cuando la presión alcanzó -100 kPaG, se llevó a cabo un secado al vacío durante aproximadamente 8 horas, para dar de ese modo 6,0 kg de un componente de catalizador prepolimerizado (XP-1). Parte del componente de catalizador prepolimerizado se recogió para analizar la composición del mismo, y el resultado del análisis mostró que el contenido de átomos de Zr por 1 gramo del componente de catalizador prepolimerizado fue de 0,54 mg.

Producción del componente (B-1) de polímero de etileno

50 En un reactor de polimerización de fase gaseosa de lecho fluido que tenía un volumen interior de 1,7 m³, se usó el componente de catalizador prepolimerizado (XP-3) para producir un copolímero de etileno/1-hexeno.

55 En las condiciones que se muestran en la Tabla 3, se alimentaron de forma continua el componente de catalizador prepolimerizado (XP-3), etileno, nitrógeno, 1-hexeno, y otro material en el reactor. El reactante de polimerización se extrajo de forma continua del reactor y se secó con una secadora para producir un polvo de polímero de etileno. El polvo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 5.

60 En los Ejemplos 1, 2, 5 y 7 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 que se describirán posteriormente, este polvo de polímero de etileno se usó como un componente (B-1) de polímero de etileno.

[Componente (B-2) de polímero de etileno]

65 Se llevó a cabo la misma operación que en el componente (B-1) de polímero de etileno excepto en que en la producción del componente (B-1) de polímero de etileno, las condiciones de polimerización se cambiaron a las condiciones que se muestran en la Tabla 3, para producir un polvo de polímero de etileno. El polvo resultante se

definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 5.

En el Ejemplo 3 que se describirá posteriormente, este polvo de polímero de etileno se usó como un componente (B-2) de polímero de etileno.

5 [Componente (B-3) de polímero de etileno]

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-4)

10 En un reactor que tenía un volumen interior de 114 litros y equipado con un agitador, se alimentaron 12,0 litros de la suspensión del soporte sólido (S-1) (7,44 mol en términos del átomo de Al) en una atmósfera de nitrógeno, y se añadió a ello tolueno de un modo tal que la cantidad total fuera de 28 litros.

15 A continuación, se recogieron 6,83 g de dicloruro de dimetilsililén(3-n-propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio (17,5 mmol en términos del átomo de Zr) y 10,74 g de dicloruro de isopropilidén(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio (19,7 mmol en términos del átomo de Zr) en un reactor de vidrio de 5 litros en una atmósfera de nitrógeno, y se disolvieron en 5,0 litros de tolueno. La solución se alimentó al reactor anterior a presión.

20 Se llevó a cabo el contacto durante 2 horas con la temperatura en el interior del sistema de 20 a 25 °C. Después de eso, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con hexano tres veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total para que fuera de 30 litros. De ese modo, se produjo una suspensión en hexano de un componente de catalizador sólido.

25 Posteriormente, se llevó a cabo una polimerización previa de la misma forma que en el componente de catalizador prepolimerizado (XP-3) excepto en que se añadió hidruro de diisobutilaluminio (DiBAI-H) en una cantidad de 1,5 mol, se añadió 1-hexeno en una cantidad total de 0,28 litros y se añadió CHEMISTAT 2500 en una cantidad de 14,7 g, que produjo 5,9 kg de un componente de catalizador prepolimerizado (XP-4).

Producción del componente (B-3) de polímero de etileno

30 Se llevó a cabo la misma operación que en el componente (B-1) de polímero de etileno excepto en que en la producción del componente (B-1) de polímero de etileno, el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización se cambiaron como se muestra en la Tabla 3, que produjo un polvo de polímero de etileno. El polvo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 5.

En el Ejemplo 4 que se describirá posteriormente, este polvo de polímero de etileno se usó como un componente (B-3) de polímero de etileno.

40 [Componente (B-4) de polímero de etileno]

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-5)

45 Se llevó a cabo la misma operación que en el componente de catalizador prepolimerizado (XP-3) excepto en que la suspensión del soporte sólido (S-1) se usó en 10,5 litros (6,51 mol en términos del átomo de Al), y que como componente de metaloceno, se usaron 3,56 g de dicloruro de dimetilsililén(3-n-propilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio (9,1 mmol en términos del átomo de Zr) y 12,77 g de dicloruro de isopropilidén(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio (23,4 mmol en términos del átomo de Zr), de un modo tal que se produjo una suspensión en hexano de un componente de catalizador sólido.

50 Posteriormente, se llevó a cabo una polimerización previa de la misma forma que en el componente de catalizador prepolimerizado (XP-3), excepto en que se añadió hidruro de diisobutilaluminio (DiBAI-H) en una cantidad de 1,5 mol, se añadió 1-hexeno en una cantidad total de 0,22 litros y se añadió CHEMISTAT 2500 en una cantidad de 51,5 g, que produjo 5,1 kg de un componente de catalizador prepolimerizado (XP-5).

Producción del componente (B-4) de polímero de etileno

60 Se llevó a cabo la misma operación que en el componente (B-1) de polímero de etileno excepto en que en la producción del componente (B-1) de polímero de etileno, el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización se cambiaron como se muestra en la Tabla 3, para producir un polvo de polímero de etileno. El polvo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 5.

65 En el Ejemplo 6 que se describirá posteriormente, este polvo de polímero de etileno se usó como un componente (B-4) de polímero de etileno.

[Componente (B-5) de polímero de etileno]

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-6)

- 5 Se llevó a cabo la misma operación que en el componente de catalizador prepolimerizado (XP-4) excepto en que se usó la suspensión del soporte sólido (S-1) en 10,0 litros (6,20 mol en términos del átomo de Al), y que como componente de metaloceno, se usaron 5,02 g de dicloruro de dimetilsilileno(3-n-butilciclopentadienil)(ciclopentadienil)circonio (12,4 mmol en términos del átomo de Zr) y 10,13 g de dicloruro de isopropilideno(ciclopentadienil)(2,7-di-t-butil-9-fluorenil)circonio (18,6 mmol en términos del átomo de Zr), de un modo tal que se produjo una suspensión en hexano de un componente de catalizador sólido.

- 10 Posteriormente, se llevó a cabo una polimerización previa de la misma forma que en el componente de catalizador prepolimerizado (XP-3) excepto en que se añadió hidruro de diisobutilaluminio (DiIBAl-H) en una cantidad de 1,2 mol, se añadió 1-hexeno en una cantidad total de 0,21 litros y se añadió CHEMISTAT 2500 en una cantidad de 12,3 g, que produjo 4,9 kg de un componente de catalizador prepolimerizado (XP-6).

Producción del componente (B-5) de polímero de etileno

- 20 Se llevó a cabo la misma operación que en el componente (B-1) de polímero de etileno excepto en que en la producción del componente (B-1) de polímero de etileno, el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización se cambiaron como se muestra en la Tabla 3, que produjo un polvo de polímero de etileno. El polvo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 5.
- 25 En el Ejemplo 8 que se describirá posteriormente, este polvo de polímero de etileno se usó como un componente (B-5) de polímero de etileno.
[Tabla 3]

Tabla 3

	Componente (B) de polímero de etileno					
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
Componente de catalizador prepolimerizado	XP-3	XP-3	XP-4	XP-5		XP-6
Cantidad de catalizador	0,027724	0,027038	0,024585	0,043049		0,028595
Etileno	7,62	7,98	6	6,7		5,7
1-hexeno	0,75	0,57	0,39	0,55		0,41
Temperatura de polimerización	80	80	80	80		80
Presión de polimerización	2	2	2	2		2
Presión parcial de etileno	1,5	1,5	1,2	1,2		1,2
CHEMISTAT 2500	0,13	0,13	0	0		0
Velocidad lineal del gas	0,7	0,7	0,7	0,7		0,7
Tiempo de residencia	4,137931	4,571429	6,486486	4,571429		6,857143
Fase de vapor: proporción de hidrógeno/etileno	30	30	10	25		16
Fase de vapor: proporción de 1-hexeno/etileno	0,0099	0,005	0,0062	0,0068		0,00786

Condiciones de polimerización

[Componente (B-6) de polímero de etileno]

Preparación del soporte sólido (S-3)

- 5 En un reactor que tenía un volumen interior de 270 litros y equipado con un agitador, en una atmósfera de nitrógeno, se suspendieron 10 kg de gel de sílice (fabricado por Asahi Glass Co., Ltd.; diámetro medio de partícula de 12 μm , área superficial específica de 760 m^2/g , volumen de poro de 0,7 cm^3/g , y secado a 180 $^\circ\text{C}$ durante 4 horas) en 90 litros de tolueno, y a continuación la mezcla resultante se enfrió de 0 a 5 $^\circ\text{C}$. A esta suspensión, se añadieron gota a gota 45,5 litros de una suspensión en tolueno de metilaluminóxano (3,0 mmol/ml en términos del átomo de Al)
- 10 durante 30 minutos, durante lo cual la temperatura en el interior del sistema se mantuvo de 0 a 5 $^\circ\text{C}$. El contacto se continuó de 0 a 5 $^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, la temperatura del interior del sistema se aumentó a 95 $^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 1,5 horas, y el contacto se continuó a 95 $^\circ\text{C}$ durante 4 horas. A continuación, la temperatura se disminuyó a la temperatura normal, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con tolueno dos veces, y de ese modo se preparó una suspensión en tolueno con un volumen total de 130 litros.
- 15 Parte del componente de la suspensión obtenida se recogió para el análisis de su concentración, y el resultado del análisis mostró que la concentración de la suspensión fue de 137,5 g/l y que la concentración de Al fue de 1,00 mol/l.

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-7)

- 20 Se llevó a cabo la misma operación que en el componente de catalizador prepolimerizado (XP-3) excepto en que la suspensión del soporte sólido (S-3) se usó en 8,7 litros (8,70 mol en términos del átomo de Al), y que como componente de metaloceno, se usaron 12,88 g de dicloruro de dimetilsililbis(ciclopentadienil)circonio (37,0 mmol en términos del átomo de Zr) y 2,82 g de dicloruro de isopropilideno(ciclopentadienil)(fluorenil)circonio (6,5 mmol en términos del átomo de Zr), de un modo tal que se produjo una suspensión en hexano de un componente de catalizador sólido.
- 25

- Posteriormente, la suspensión en hexano del componente de catalizador sólido obtenido anteriormente se enfrió a 10 $^\circ\text{C}$. A continuación, con la temperatura mantenida de 10 a 15 $^\circ\text{C}$, se alimentó etileno de forma continua al sistema durante varios minutos a presión normal. Después de eso, se añadieron a ello 1,6 mol de triisobutilaluminio (TiBAI), y a continuación se añadieron a ello 0,16 litros de 1-hexeno. Después de la adición de 1-hexeno, se reanudó la alimentación de etileno, y se llevó a cabo una polimerización previa con la temperatura en el interior del sistema de 24 a 26 $^\circ\text{C}$. Cada 60 minutos después de que se hubiera iniciado la polimerización previa, se añadieron 0,08 litros de 1-hexeno dos veces en total. Después de un lapso de 240 minutos desde el inicio de la polimerización previa, cuando la cantidad de etileno alimentada alcanzó tres veces el peso del componente de catalizador sólido, se detuvo la alimentación de etileno.
- 30 A continuación, el líquido del sobrenadante se retiró por decantación, se llevó a cabo un lavado con hexano cuatro veces, y se añadió hexano al producto para ajustar el volumen total para que fuera de 65 litros, de un modo tal que se obtuvo una suspensión en hexano del componente de catalizador prepolimerizado (XP-5). Parte del componente de suspensión obtenido se recogió para estudiar su concentración, y el resultado del estudio mostró que la concentración de la suspensión fue de 74,8 g/l, y la concentración de Zr fue de 0,65 mmol/l.
- 35

40 Producción del componente (B-6) de polímero de etileno

- En un dispositivo de polimerización de agitación/mezcla completa que tenía un volumen interior de 290 l, se usó el componente de catalizador prepolimerizado (XP-7) para producir un polímero de etileno en las condiciones que se describen en la Tabla 4.
- 45

- Específicamente, se cargó de forma continua un tanque de polimerización con disolvente de hexano a 45 l/h, el catalizador prepolimerizado a 0,36 mmol/h en términos del átomo de Zr, triisobutilaluminio a 20,0 mmol/h, etileno a 8,0 kg/h y 1-hexeno a 0,65 kg/h. Se extrajo de forma continua la suspensión de polímero del tanque de polimerización de un modo tal que la cantidad de disolvente en el tanque de polimerización fuera constante. Se llevó a cabo la polimerización a una presión total de 0,8 MPa-G, una temperatura de polimerización de 80 $^\circ\text{C}$, un tiempo de residencia de 2,5 h, y una proporción de hidrógeno/etileno en la fase de vapor de 0,0065 m.r., en la que "m.r." indica la proporción molar. La suspensión de polímero extraída de forma continua del tanque de polimerización se somete a un tambor ultrarrápido, donde se retira básicamente el etileno que no ha reaccionado. Después de eso, se retiró el hexano de la suspensión de polímero con un dispositivo de separación de disolventes, y se llevó a cabo un secado. Como resultado, se obtuvo un polvo de polímero de etileno. El polvo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 5.
- 50
- 55

- En el Ejemplo Comparativo 3 que se describirá posteriormente, este polvo de polímero de etileno se usó como un componente (B-6) de polímero de etileno.
- 60

[Componente (B-7) de polímero de etileno]

Preparación del componente de catalizador prepolimerizado (XP-8)

- 65 Se llevó a cabo la misma operación que en el componente de catalizador prepolimerizado (XP-4) excepto en que la

suspensión del soporte sólido (S-3) se usó en 8,7 litros (8,70 mol en términos del átomo de Al) y que como componente de metaloceno, se usaron 14,40 g de dicloruro de dimetilsililenbis(ciclopentadienil)irconio (41,3 mmol en términos del átomo de Zr) y 0,94 g de dicloruro de isopropiliden(ciclopentadienil)(fluorenil)irconio (2,2 mmol en términos del átomo de Zr), de un modo tal que se produjo una suspensión en hexano de un componente de catalizador sólido.

Posteriormente, se llevó a cabo una polimerización previa de la misma forma que en el componente de catalizador prepolimerizado (XP-7), que produjo una suspensión en hexano del componente de catalizador prepolimerizado (XP-8). Parte del componente de suspensión obtenido se recogió para estudiar su concentración, y el resultado del estudio mostró que la concentración de la suspensión fue de 73,8 g/l y la concentración de Zr fue de 0,67 mmol/l.

Producción del componente (B-7) de polímero de etileno

Se llevó a cabo la misma operación que en el componente (B-6) de polímero de etileno excepto en que en la producción del componente (B-6) de polímero de etileno, el componente de catalizador prepolimerizado y las condiciones de polimerización se cambiaron como se muestra en la Tabla 4, que produjo un polvo de polímero de etileno. El polvo resultante se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 5.

En el Ejemplo Comparativo 4 que se describirá posteriormente, este polvo de polímero de etileno se usó como un componente (B-7) de polímero de etileno.

[Componente (B-8) de polímero de etileno]

Se usó un polímero de etileno (nombre de producto: MIRASON 11P) disponible en el mercado de Du Pont-Mitsui Polichemicals Co., Ltd. El producto en microgránulos se definió como una muestra de medición, y se midieron sus propiedades. El resultado se muestra en la Tabla 5.

En el Ejemplo Comparativo 5 que se describirá posteriormente, este polímero de etileno se usó como un componente (B-8) de polímero de etileno.

[Tabla 4]

Tabla 4

			Componente (B) de polímero de etileno	
			B-6	B-7
Condiciones de polimerización	Componente de catalizador prepolimerizado	Número	XP-7	XP-8
	Cantidad de catalizador	mmol-Zr/h	0,36	0,3
	Etileno	Nm ³ /h	8	5,5
	1-hexeno	kg/h	0,65	0,45
	TIBAL	mmol/h	20	20
	Temperatura de polimerización	°C	80	70
	Presión de polimerización	MPa·G	0,8	0,8
	Tiempo de residencia	h	2,5	2,5
	Fase de vapor: proporción de hidrógeno/etileno	m.r.	0,0065	0,0020

[Tabla 5]

Tabla 5

		Componente (B) de polimero de etileno							
		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
Catalizador		XP-3	XP-3	XP-4	XP-5	XP-6	XP-7	XP-8	-
Caudal en estado fundido (MFR _B)	g/ 10 min	7	0,5	15	2	6	7	16	7
Densidad (D _B)	kg/m ³	920	920	920	920	915	940	950	917
(Me + Et)/(1000C)		0,4	0,5	0,4	0,4	0,3	0,5	0,5	9,4
Mw	-	131700	152500	123000	159000	163000	140000	121000	470000
η ₀	P	90900	610500	22900	105000	96600	19700	9500	19600
η ₀ /Mw ^{0,6,8}	-	1,40E-30	3,46E-30	5,60E-31	4,48E-31	3,56E-31	2,00E-31	2,60E-31	5,27E-35
[η]	dl/g	1,24	1,45	1,16	1,43	1,38	1,10	1,01	1,14
[η] / Mw ^{0,776}	-	0,000132	0,000136	0,000130	0,000132	0,000125	0,000112	0,000115	0,000045

Propiedades

[Ejemplo 1]

El componente (A-1) de polímero de etileno se mezcló con el componente (B-1) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6. La mezcla resultante se mezcló con 500 ppm de SUMILIZER (marca comercial registrada) GP (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), seguido de mezcla en seco. La mezcla en seco se amasó por fusión con una extrusora de husillo individual fabricada por Placo Co., Ltd. (40 mm de diámetro) a una temperatura de 190 °C y una cantidad de extrusión de 5 kg/h. El microgránulo resultante se fundió con una máquina de presión a una temperatura de formación de 190 °C (parte superior/parte inferior), y experimentó una aplicación de presión primaria durante 5 minutos (desgasificación: diez veces) y una aplicación de presión secundaria durante 5 minutos (50 kgf/cm²), y después de eso se solidificó por enfriamiento a 20 °C durante 4 minutos. Esto dio como resultado la preparación de una lámina prensada que tenía un grosor de 1,0 mm. Esta lámina se cortó con un tamaño de 85 mm x 85 mm. La lámina cortada se estiró secuencialmente con una máquina de estiramiento biaxial (KARO IV fabricada por Brückner) con una proporción de estiramiento de 5 en MD y 8 en TD a una velocidad de estiramiento de 1 m/min. Como resultado, se obtuvo una película que tenía un grosor de 25 µm. Se midió el intervalo de temperatura en el que fue posible este estiramiento y la precisión del grosor de la película estirada mediante el método que se ha descrito anteriormente. El resultado se muestra en la Tabla 6.

[Ejemplo 2]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-1) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-1) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

[Ejemplo 3]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-1) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-2) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

[Ejemplo 4]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-1) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-3) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

[Ejemplo 5]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-2) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-1) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

[Ejemplo 6]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-3) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-4) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

[Ejemplo 7]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-4) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-1) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

[Ejemplo 8]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-5) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-5) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

[Ejemplo Comparativo 1]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-1) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-1) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

En el Ejemplo Comparativo 1, la cantidad del componente (B-1) de polímero de etileno excede el límite superior que se define en la presente invención, de modo que el intervalo de temperatura de estiramiento de la película es inferior.

[Ejemplo Comparativo 2]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-1) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-1) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

En el Ejemplo Comparativo 2, la cantidad del componente (B-1) de polímero de etileno excede el límite superior que se define en la presente invención, de modo que el intervalo de temperatura de estiramiento de la película es inferior.

[Ejemplo Comparativo 3]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-1) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-6) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

En el Ejemplo Comparativo 3, la densidad del componente (B-6) de polímero de etileno excede el límite superior del requisito (B-2) que se define en la presente invención, de modo que el intervalo de temperatura de estiramiento y la precisión de grosor de la película son inferiores.

[Ejemplo Comparativo 4]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-1) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-7) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

En el Ejemplo Comparativo 4, la densidad del componente (B-7) de polímero de etileno excede el límite superior del requisito (B-2) que se define en la presente invención, de modo que el intervalo de temperatura de estiramiento y la precisión de grosor de la película son inferiores.

[Ejemplo Comparativo 5]

Se repitió el Ejemplo 1 excepto en que se usaron el componente (A-5) de la composición de polímero de etileno y el componente (B-8) de polímero de etileno en la proporción que se muestra en la Tabla 6, para producir de ese modo una composición de resina, para producir una lámina de tejido de partida y para procesar por estiramiento una película. También se realizaron sus evaluaciones. El resultado obtenido se muestra en la Tabla 6.

En el Ejemplo Comparativo 5, $[\eta_0/Mw^{0.8}]$ del componente (B-8) de polímero de etileno es menor que el límite inferior del requisito (B-4) que se define en la presente invención, de modo que la precisión de grosor de la película es inferior.

[Tabla 6]

Tabla 6

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Composición		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8
Densidad	kg/m ³	911	912	913	912	912	918	923	925
MFR (190 °C)	g/10 min	0,5	0,74	0,44	0,97	0,20	2,52	0,79	1,98
G' / (G'' ω) (ω = 0,01 s ⁻¹)	s	7	11	20	7	20	11	13	4,64
Componente (B)	Tipo	B-1	B-1	B-2	B-3	B-1	B-4	B-1	B-5
	Fración en peso [W _B]	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,13
Componente (A)	Tipo	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	Fración en peso [W _A]	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,87
Película	Temperatura a la que fue posible el estiramiento	108-114	106-112	108-114	106-112	110-116	104-108	112-120	108-116
	Película estirada 2σ/x	7	8	8	8	7	7	9	10

		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
Composición		E-9	E-10	E-11	E-12	E-13
Densidad	kg/m ³	917	920	920	923	926
MFR (190 °C)	g/10 min	1	1,89	0,73	0,89	1,86
G' / (G'' ω) (ω = 0,01 s ⁻¹)	s	18	28	8	6	4,40
Componente (B)	Tipo	B-1	B-1	B-6	B-7	B-8
	Fración en peso [W _B]	C.6	0,8	0,4	0,4	0,13
Componente (A)	Tipo	A-1	A-1	A-1	A-1	A-5
	Fración en peso [W _A]	0,4	0,2	0,6	0,6	0,87
Película	Temperatura a la que fue posible el estiramiento	110	Estiramiento imposible	114	116	110-116
	Película estirada 2σ/x	11	-	15	15	13

REIVINDICACIONES

1. Película estirada biaxialmente obtenida a partir de una composición (E) de polímero de etileno que comprende un componente (A) de polímero de etileno que satisface los requisitos que se describen a continuación y un
 5 componente (B) de polímero de etileno que satisface los requisitos que se describen a continuación, en la que la fracción en peso $[W_A]$ del componente (A) de polímero de etileno es 0,50 o más y 0,92 o menos, y la fracción en peso $[W_B]$ del componente (B) de polímero de etileno es 0,08 o más y 0,50 o menos con la condición de que el total de W_A y W_B sume 1,0,
 10 en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende un polímero de etileno (a) descrito a continuación en un 20 % en peso o más y un 100 % en peso o menos y satisface los requisitos (A-1) a (A-3) que se describen a continuación:

(A-1) El caudal en estado fundido (MFR_A) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no
 15 más de 10 g/10 min;
 (A-2) La densidad (D_A) es 890 kg/m³ o más y 940 kg/m³ o menos; y
 (A-3) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C $[[\eta](dl/g)]$ con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscometría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 0,776 ($Mw^{0,776}$) es no menos de $1,90 \times 10^{-4}$ y no más de $2,80 \times 10^{-4}$, y

20 en la que el componente (B) de polímero de etileno es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y satisface los requisitos (B-1) a (B-5) que se describen a continuación:

(B-1) El caudal en estado fundido (MFR_B) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no
 25 más de 30 g/10 min;
 (B-2) La densidad (D_B) es 900 kg/m³ o más y 939 kg/m³ o menos;
 (B-3) La suma del número de ramificaciones metilo $[Me/(1000C)]$ y el número de ramificaciones etilo $[Et/(1000C)]$ por cada 1000 átomos de carbono en un análisis por RMN ¹³C $[(Me + Et)/(1000C)]$ es no más de 1,80;
 (B-4) La proporción $\eta_0/Mw^{6,8}$ de la viscosidad de cizalladura cero a 200 °C $[\eta_0(P)]$ con respecto al peso molecular
 30 promedio en peso medido mediante viscometría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 6,8 ($Mw^{6,8}$) es no menos de $0,03 \times 10^{-30}$ y no más de $7,5 \times 10^{-30}$; y
 (B-5) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a 135 °C $[[\eta](dl/g)]$ con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscometría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 0,776 ($Mw^{0,776}$) es no menos de $0,90 \times 10^{-4}$ y no más de $1,65 \times 10^{-4}$,

35 en la que el polímero de etileno (a) es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y satisface los requisitos (a-1) a (a-3) que se describen a continuación:

(a-1) El caudal en estado fundido (MFR_a) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no
 40 más de 5,0 g/10 min.;
 (a-2) La densidad (D_a) es 890 kg/m³ o más y 928 kg/m³ o menos; y
 (a-3) $(D_B - D_a) \geq 1 \text{ kg/m}^3$.

2. La película estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende además un polímero de etileno (c) en un 20 % en peso o más y un 50 % en peso o menos, y el
 45 polímero de etileno (c) satisface los requisitos que se describen a continuación pero no cae dentro del polímero de etileno (a),

en la que el polímero de etileno (c) es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono y satisface los requisitos (c-1) a (c-4) que se describen a continuación:

(c-1) El caudal en estado fundido (MFR_c) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no
 50 más de 3000 g/10 min;
 (c-2) $(MFR_c - MFR_a) \geq 1 \text{ g/10 min}$;
 (c-3) La densidad (D_c) es 900 kg/m³ o más y 940 kg/m³ o menos; y
 (c-4) $(D_c - D_a) \geq 1 \text{ kg/m}^3$.

55 3. La película estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende además un polímero de etileno (d) que satisface los requisitos que se describen a continuación en un 10 % en peso o más y un 50 % en peso o menos, en la que el polímero de etileno (d) es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono y
 60 satisface los requisitos (d-1) y (d-2) que se describen a continuación:

(d-1) El caudal en estado fundido (MFR_d) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no
 65 más de 2 g/10 min.; y
 (d-2) La densidad (D_d) es más de 940 kg/m³ y 980 kg/m³ o menos.

4. La película estirada biaxialmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la

Densidad (D_B) es 900 kg/m^3 o más y 930 kg/m^3 o menos.

5. Composición de polímero de etileno que comprende un componente (A) de polímero de etileno que satisface los requisitos que se describen a continuación y un componente (B) de polímero de etileno que satisface los requisitos que se describen a continuación,
 5 en la que la fracción en peso [W_A] del componente (A) de polímero de etileno es 0,50 o más y 0,92 o menos, y la fracción en peso [W_B] del componente (B) de polímero de etileno es 0,08 o más y 0,50 o menos, con la condición de que el total de W_A y W_B sume 1,0,
 10 en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende un polímero de etileno (a) que se describe a continuación y un polímero de etileno (c) que se describe a continuación, y satisface los requisitos (A-1) a (A-3) que se describen a continuación:

(A-1) El caudal en estado fundido (MFR_A) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 10 g/10 min.;

15 (A-2) La densidad (D_A) es 890 kg/m^3 o más y 940 kg/m^3 o menos; y

(A-3) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a $135 \text{ }^\circ\text{C}$ [$[\eta]$ (dl/g)] con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscosimetría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 0,776 ($Mw^{0,776}$) es no menos de $1,90 \times 10^{-4}$ y no más de $2,80 \times 10^{-4}$, y

- 20 en la que el componente (B) de polímero de etileno es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y satisface los requisitos (B-1) a (B-5) que se describen a continuación:

(B-1) El caudal en estado fundido (MFR_B) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 30 g/10 min;

25 (B-2) La densidad (D_B) es 900 kg/m^3 o más y 939 kg/m^3 o menos;

(B-3) La suma del número de ramificaciones metilo [$Me/(1000C)$] y el número de ramificaciones etilo [$Et/(1000C)$] por cada 1000 átomos de carbono en un análisis por RMN ^{13}C [$(Me + Et)/(1000C)$] es no más de 1,80;

(B-4) La proporción $\eta_0/Mw^{6,8}$ de la viscosidad de cizalladura cero a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ [$\eta_0(P)$] con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscosimetría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 6,8 ($Mw^{6,8}$) es no menos de $0,03 \times 10^{-30}$ y no más de $7,5 \times 10^{-30}$; y

30 (B-5) La proporción $[\eta]/Mw^{0,776}$ de la viscosidad intrínseca medida en decalina a $135 \text{ }^\circ\text{C}$ [$[\eta]$ (dl/g)] con respecto al peso molecular promedio en peso medido mediante viscosimetría por GPC (GPC-VISCO) elevado a 0,776 ($Mw^{0,776}$) es no menos de $0,90 \times 10^{-4}$ y no más de $1,65 \times 10^{-4}$,

- 35 en la que el polímero de etileno (a) es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, y satisface los requisitos (a-1) a (a-3) que se describen a continuación:

(a-1) El caudal en estado fundido (MFR_a) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 5,0 g/10 min;

40 (a-2) La densidad (D_a) es 890 kg/m^3 o más y 928 kg/m^3 o menos; y

(a-3) $(D_B - D_a) \geq 1 \text{ kg/m}^3$,

- 45 en la que el polímero de etileno (c) es un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 4 a 10 átomos de carbono, satisface los requisitos (c-1) a (c-4) que se describen a continuación, y no cae dentro del polímero de etileno (a):

(c-1) El caudal en estado fundido (MFR_c) a $190 \text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 3000 g/10 min;

(c-2) $(MFR_c - MFR_a) \geq 1 \text{ g/10 min}$;

50 (c-3) La densidad (D_c) es 900 kg/m^3 o más y 940 kg/m^3 o menos; y

(c-4) $(D_c - D_a) \geq 1 \text{ kg/m}^3$, y

- 55 en la que el contenido del polímero de etileno (a) en el componente (A) de polímero de etileno es tal que el componente (A) de polímero de etileno comprende el polímero de etileno (a) en un 20 % en peso o más y un 100 % en peso o menos con la condición de que el componente (A) de polímero de etileno también comprenda el polímero de etileno (c).

- 60 6. La composición de polímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende el polímero de etileno (c) en un 20 % en peso o más y un 50 % en peso o menos.

7. La composición de polímero de etileno de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en la que el componente (A) de polímero de etileno comprende además un polímero de etileno (d) que satisface los requisitos que se describen a continuación en un 10 % en peso o más y un 50 % en peso o menos,

- 65 en la que el polímero de etileno (d) es un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, y satisface los requisitos (d-1) y (d-2) que se describen a continuación:

ES 2 659 232 T3

(d-1) El caudal en estado fundido (MFR_d) a 190 °C con una carga de 2,16 kg es no menos de 0,01 g/10 min y no más de 2 g/10 min; y

(d-2) La densidad (D_d) es más de 940 kg/m³ y 980 kg/m³ o menos.

- 5 8. La composición de polímero de etileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en la que la Densidad (D_B) es 900 kg/m³ o más y 930 kg/m³ o menos.