

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 053**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2007** **PCT/EP2007/008250**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2008** **WO08034630**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2007** **E 07818339 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017** **EP 2064057**

54 Título: **Película de múltiples capas**

30 Prioridad:

22.09.2006 EP 06019881

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

12.07.2017

73 Titular/es:

BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)
P.O. BOX 330
06201 PORVOO, FI

72 Inventor/es:

NILSEN, JORUNN y
DAVIKNES, HANS GEORG

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 624 053 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 de múltiples capas

La presente invención se refiere a una película de múltiples capas que comprende polímeros de polietileno, así como al uso de una película de múltiples capas de este tipo para fines de envasado, en particular para envasar

Descripción de la técnica relacionada

Las películas de múltiples capas se usan en una amplia variedad de campos de aplicación, incluyendo en particular también aplicaciones de envasado. En particular, para materiales sensibles a la humedad, el enfoque más común en la técnica anterior es el uso de una estructura de múltiples capas laminada, que comprende al menos una capa de aluminio, laminada, por ejemplo, con al menos una capa de polietileno. Una estructura de múltiples capas de este tipo generalmente proporciona propiedades de barrera frente a la humedad suficientes requeridas para envasar artículos sensibles a la humedad. La capa de película de aluminio proporciona muy buenas propiedades de retención de la humedad, determinadas, por ejemplo, como velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR). Sin embargo, tales estructuras de múltiples capas que comprenden una capa de aluminio originan varios inconvenientes graves, tales como alta rigidez y malas propiedades mecánicas, de manera que se producen problemas durante las operaciones de envasado. Las estructuras de múltiples capas que comprenden una capa de película de aluminio, por ejemplo, se dañan fácilmente por bordes afilados. Además, tales estructuras de múltiples capas poseen una baja resistencia al plegado, de manera que pueden generarse fácilmente daños adicionales, tales como grietas que reducen las propiedades de protección frente a la humedad, durante el manejo de la estructura de múltiples capas que comprende una capa de película de aluminio.

El documento WO 2006/045550 da a conocer una composición de polietileno que proporciona propiedades mecánicas deseables tales como alta resistencia al impacto según el ensayo de Charpy o deformación por tracción a la rotura así como procesabilidad deseada. El documento WO 99/51649 da a conocer una composición de polietileno de alta densidad que permite la preparación de películas de polímero con buenas propiedades frente a impactos y mecánicas así como buena procesabilidad. El documento WO 2006/037603 da a conocer una película de múltiples capas que proporciona buenas propiedades ópticas y mecánicas, de manera que pueden prepararse recipientes de buena calidad. El documento WO 02/02323 da a conocer una película de polietileno termosellable que tiene buena capacidad de sellado. El documento WO 01/10643 da a conocer una película termorretráctil que comprende como capa central una capa que incluye una resina de red interpenetrante de múltiples componentes. El documento WO 03/029000 da a conocer una película sellante, que va a laminarse para dar una película de polímero y una película de barrera, tal como una lámina de aluminio, con el fin de proporcionar un material de envasado.

Por consiguiente, se han realizado intentos con el fin de reemplazar estructuras de múltiples capas tal como se comentó anteriormente, por estructuras de película que no comprendan capa de película de aluminio. El documento EP 1283224 A1, por ejemplo, da a conocer películas compuestas por polímero de polietileno de alta densidad (HDPE). El documento EP 0374783 A2 da a conocer películas termorretráctiles que comprenden, por ejemplo, una capa central de poli(cloruro de vinilo) (PVC).

El documento EP 1275664 A1 finalmente da a conocer películas compuestas por polímero de HDPE, que comprenden normalmente una capa exterior compuesta por HDPE.

Sin embargo, las películas tal como se han dado a conocer en la técnica anterior todavía no proporcionan un equilibrio suficiente de protección frente a la humedad y propiedades mecánicas requeridas para ciertas aplicaciones finales, de manera que existe una necesidad de estructuras de película novedosas y mejoradas, que proporcionen películas que permitan una buena protección en particular de productos sensibles a la humedad, junto con propiedades mecánicas suficientes, de manera que se superen en particular los inconvenientes asociados con estructuras de múltiples capas que comprende una capa de película de aluminio.

El documento WO2006/091310 A1 da a conocer películas de polietileno de múltiples capas.

Breve descripción de la presente invención

La presente invención resuelve el objeto anterior proporcionando una estructura de tres capas tal como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones 2 a 17. La presente invención proporciona además un material de envasado tal como se define en las reivindicaciones 18 y 19 así como el uso de la estructura de tres capas para producir materiales de envasado y para envasar artículos sensibles a la humedad tal como se define en las reivindicaciones 20 a 23. Las realizaciones preferidas adicionales de todos aspectos de la presente invención se dan a conocer en la siguiente memoria descriptiva.

Breve descripción de la figura

La figura 1 muestra esquemáticamente la estructura de tres capas según la presente invención.

Descripción detallada de la presente invención

La estructura de tres capas tal como se define en la reivindicación 1 comprende una capa central (1) y dos capas entre las que se intercala la capa central (2, 2'), en la que la capa central comprende polímero de HDPE y las dos capas de intercalado comprenden polímero de baja densidad lineal (LLDPE), caracterizada porque la capa central comprende más del 50% en peso de HDPE, preferiblemente más del 85% en peso de HDPE basado en el peso total de la capa central, y en la que ambas capas de intercalado (2, 2') consisten en polímero de LLDPE, en la que pueden añadirse aditivos convencionales tales como estabilizadores, auxiliares de procesamiento, colorantes, agentes antibloqueo y/o agentes de deslizamiento, en la que la cantidad total de aditivos en la capa es del 2% en peso o menos, basado en el peso total de la capa.

La estructura de tres capas basada puramente en polietileno de la invención proporciona, ya como tal, propiedades de barrera frente a la humedad sorprendentemente buenas expresadas por ejemplo como WVTR. Debido a las propiedades de barrera frente a la humedad superiores, dicha estructura puede usarse, por ejemplo, en aplicaciones de película, en las que convencionalmente se han usado estructuras conocidas que contienen una capa de Al.

Esta estructura, y en particular también las realizaciones preferidas de la misma tal como se dan a conocer en el presente documento, proporcionan adicionalmente una estructura que posee un equilibrio totalmente satisfactorio de propiedades mecánicas y propiedades de protección frente a la humedad. Por consiguiente, la estructura de tres capas según la presente invención es en particular adecuada para la fabricación de material de envasado y para su uso en el envasado de artículos sensibles a la humedad.

Capa central

Tal como se define en la reivindicación 1, la capa central de la estructura de tres capas según la presente invención comprende polímero de HDPE como componente principal y en realizaciones preferidas de la presente invención la capa central consiste en polímero de HDPE. La capa central de la estructura de tres capas, según la presente invención según la realización preferida, que consiste en polímero de HDPE, puede comprender un solo componente de polímero de HDPE o una mezcla de dicho componente de polímero de HDPE con uno o más de otros componentes de polímero de HDPE. Debido principalmente a razones económicas, se prefieren realizaciones en las que la capa central consiste en un polímero de HDPE o una mezcla de dos polímeros de HDPE diferentes. Cuando la capa central consiste en una mezcla de dos polímeros de HDPE, estos pueden estar presentes en cualquier razón en peso deseada, normalmente estos dos polímeros de HDPE están presentes entonces en una razón en peso de desde 30:70 hasta 70:30, más preferiblemente desde 60:40 hasta 40:60.

Los polímeros de HDPE que van a emplearse según la presente invención son polietilenos que tienen una densidad de al menos 940 kg/m^3 , preferiblemente al menos 945 kg/m^3 , más preferiblemente en el intervalo de desde 950 hasta 980 kg/m^3 , tal como desde 950 hasta 965 kg/m^3 . En particular, se prefiere cuando la densidad del polímero de HDPE que va a emplearse según la presente invención es de al menos 955 kg/m^3 .

Un polímero de HDPE que va a emplearse según la presente invención designa un polietileno que puede ser o bien un homopolímero o bien un copolímero que comprende una pequeña cantidad de unidades de repetición derivadas de una o más α -olefinas que tienen desde 3 hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente desde 3 hasta 10 y más preferiblemente desde 3 hasta 6 átomos de carbono. El contenido en comonomero de un copolímero puede ser normalmente de desde el 0,25% en moles hasta el 10% en moles, más preferiblemente del 0,5% en moles al 5% en moles, y más preferiblemente el límite superior para el contenido en comonomero es del 2,5% en moles. Según la presente invención se prefieren de igual forma tanto homopolímeros como copolímeros de polietileno.

El polímero de HDPE que va a emplearse según la presente invención puede ser unimodal con respecto a propiedades tales como distribución de peso molecular y/o contenido en comonomero o el polímero de HDPE que va a emplearse según la presente invención puede ser multimodal, en particular bimodal, con respecto a propiedades tales como distribución de peso molecular y/o contenido en comonomero.

Una realización preferida según la presente invención es un polímero de HDPE multimodal, que comprende al menos un componente de peso molecular inferior (LMW) y un componente de peso molecular superior (HMW). Estos componentes pueden estar presentes en cualquier razón deseada, con reparto típico, es decir siendo las razones en peso entre el componente de LMW y el componente de HMW de desde 10:90 hasta 90:10, preferiblemente de 40:60 a 60:40. El componente de LMW y/o de HMW puede ser un homo- o copolímero, preferiblemente al menos uno de los componentes de LMW y de HMW es un homopolímero. Más preferiblemente, el componente de LMW es un homopolímero y el componente de HMW es homo- o copolímero, normalmente un copolímero.

Según realizaciones preferidas de la presente invención, la capa central consiste o bien en un polímero de HDPE unimodal (con respecto a la distribución de peso molecular) o bien multimodal, preferiblemente polímero de HDPE bimodal (con respecto a la distribución de peso molecular).

La velocidad de flujo del fundido (MFR) del polímero de HDPE que va a emplearse para la capa central según la presente invención no es crítica y puede variarse dependiendo de las propiedades mecánicas deseadas para una

aplicación final. En una realización preferible, se desea un valor de MFR_2 en el intervalo de desde 0,05 hasta 10 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 2 g/10 min y más preferiblemente desde 0,3 hasta 0,8 g/10 min. En otra realización preferible, se desea un valor de MFR_{21} en el intervalo de desde 2 hasta 12 g/10 min, preferiblemente de 4 a 10 g/10 min, más preferiblemente de 6 a 8 g/10 min.

- 5 El polímero de HDPE que va a emplearse según la presente invención puede ser un polímero de polietileno conocido y por ejemplo comercialmente disponible, o dicho polímero de HDPE puede prepararse usando cualquier catalizador de coordinación, normalmente catalizadores de ZN, catalizador de Cr así como catalizadores de sitio único (SSC). La distribución de peso molecular (MWD) expresada como M_w/M_n del polímero de HDPE que va a emplearse según la presente invención no es crítica y puede variar dependiendo, de nuevo, de las propiedades
- 10 mecánicas deseadas para la aplicación final. MWD está preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta 35, en el que los intervalos preferidos para polímero de HDPE unimodal son de desde 2 hasta 20, preferiblemente de 3 a 10, en particular de 4 a 7 y más preferiblemente de 4,5 a 6,0, mientras que los intervalos preferidos para el polímero de HDPE multimodal, preferiblemente bimodal, son de desde 10 hasta 35, preferiblemente de 12 a 20, mientras que en algunas realizaciones, puede desearse uno tan amplio como de 15 a 35.
- 15 El polímero de HDPE que va a emplearse según la presente invención pueden producirse usando reacciones de polimerización, que en principio se conocen en la técnica y están disponibles para el experto.

- Catalizadores SSC típicos son metallocenos y no metallocenos, tal como se da a conocer en los documentos EP 129368 A, WO 98/56831, WO 00/34341, EP 260130 A, WO 97/28170, WO 98/46616, WO 98/49208, WO 99/12981, WO 99/19335, WO 98/56831, WO 00/34341, EP 423101 A y EP 537130. Catalizadores de ZN típicos se dan a
- 20 conocer por ejemplo en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, EP 810235 A y WO 99/51646. Las referencias anteriores para el catalizador son ejemplos de catalizadores útiles típicos, naturalmente pueden emplearse también otros tipos de catalizadores SSC o de ZN.

- Los polímeros de HDPE que va a emplearse según la presente invención pueden producirse en principio usando cualquier método de polimerización, incluyendo polimerización en disolución, en suspensión y en fase gaseosa. La
- 25 temperatura en el reactor de polimerización necesita ser suficientemente alta para alcanzar una actividad aceptable de los catalizadores, aunque sin exceder la temperatura de reblandecimiento del polímero, con el fin de evitar problemas de procesamiento. Por tanto, temperaturas de polimerización típicas pueden estar en el intervalo de desde 50 hasta 110°C, preferiblemente de 75 a 105°C y más preferiblemente de 75 a 100°C. Las presiones del reactor pueden seleccionarse en un amplio intervalo dependiendo del tipo de polimerización y, en principio, se
- 30 conocen por el experto. Intervalos de presión adecuados para polimerizaciones en suspensión son, por ejemplo, de 10 a 100 bar, preferiblemente de 30 a 80 bar.

- Un polímero de HDPE multimodal que va a emplearse según la presente invención puede ser, en particular, una combinación denominada *in situ* producida durante el procedimiento de polimerización de dicho HDPE multimodal. Tal HDPPE multimodal *in situ* puede prepararse usando dos o más fases de polimerización o usando dos o más
- 35 catalizadores diferentes y/o condiciones de polimerización diferentes en una polimerización de una fase. Preferiblemente, se preparan polímeros de HDPE multimodales, en particular las realizaciones bimodales comentadas anteriormente, en una polimerización de dos etapas que comprende una polimerización en suspensión, por ejemplo en un reactor de bucle, seguido por una polimerización en fase gaseosa en un reactor de gas. A este respecto se conoce generalmente un sistema preferido de reactor de bucle-reactor de fase gaseosa como el sistema
- 40 de reactor Borstar®.

- Las condiciones de polimerización en la polimerización en suspensión serán normalmente tal como se ha explicado de manera resumida anteriormente, con tiempos de residencia en el intervalo de desde 0,3 hasta 5 horas, tal como de 0,5 a 2 horas. Puede emplearse un diluyente adecuado, tal como un hidrocarburo alifático que tiene un punto de
- 45 ebullición en el intervalo de -70 a 100°C, tal como propano o isobutano. En la polimerización en fase gaseosa, la temperatura estará preferiblemente en el intervalo de desde 50 hasta 130°C, más preferiblemente desde 60 hasta 115°C, estando las presiones en el intervalo de desde 10 hasta 60 bar, de 10 a 40 bar, con un tiempo de residencia de desde 1 hasta 8 horas. Puede añadirse hidrógeno a cualquiera de las fases de polimerización con el fin de controlar la masa molar de una manera conocida por el experto.

- Las propiedades de la composición polimérica pueden ajustarse o controlarse de manera conocida, por ejemplo, con uno o más de los siguientes parámetros del procedimiento: alimentación de hidrógeno, alimentación de comonomero, alimentación de monómero, alimentación del catalizador y, en caso de un polímero de HDPE multimodal, reparto, es decir, razón en peso, entre los componentes de polietileno presentes en dicho HDPE multimodal. Como es bien conocido, el ajuste de dicho valor de MFR a un nivel deseado puede efectuarse durante el
- 50 procedimiento de polimerización ajustando y controlando las condiciones del procedimiento, por ejemplo, regulando el peso molecular del producto de polimerización usando un regulador del peso molecular, por ejemplo, hidrógeno.

En realizaciones, la capa central comprende HDPE como único componente polimérico, aunque pueden estar presentes aditivos convencionales, tales como los ejemplificados más adelante. Preferiblemente, la capa central consiste en HDPE, con o sin los aditivos convencionales mencionados más adelante. En cualquier caso se prefiere que la capa central no comprenda ningún polímero distinto de polietileno, tal como polipropilenos, poliestirenos,

polímeros de condensación así como copolímeros de etileno con comonómeros que comprenden heteroátomos, tales como acetato de vinilo, etc.

Capas de intercalado

5 Tal como se identificó anteriormente, la estructura de tres capas según la presente invención comprende además de la capa central, dos capas entre las que se intercala la capa central. Las capas entre las que se intercala la capa central son capas que están directamente en contacto con la capa central, preferiblemente sin ninguna capa adhesiva o tratamiento de superficie aplicado.

10 Las dos capas de intercalado comprenden un polímero de LLDPE, que puede ser idéntico en ambas capas o que puede ser diferente en las dos capas. Las capas de intercalado pueden consistir en solo polímero de LLDPE o pueden consistir en una mezcla de dos o más polímeros de LLDPE.

15 Según la presente invención, se prefiere cuando las capas de intercalado consisten en una mezcla de dos polímeros de LLDPE diferentes, que normalmente están presentes en una razón en peso de desde 80:20 hasta 20:80, más preferiblemente desde 70:30 hasta 30:70. Para tales capas de intercalado de LLDPE mixto, se prefiere además cuando los polímeros de LLDPE difieren al menos con respecto a una propiedad, tal como el tipo de un catalizador usado para preparar el polímero de LLDPE (SSC/ZN), la distribución de peso molecular (unimodal/multimodal) o contenido en comonómero (unimodal/multimodal), etc. Una realización particular preferida según la presente invención emplea una mezcla de dos polímeros de LLDPE para las capas de intercalado, en la que uno de los polímeros de LLDPE se prepara usando un catalizador de sitio único (denominado mLLDPE) mientras que el otro es un polímero de LLDPE preparado usando un catalizador de ZN (denominado znLLDPE). Adicionalmente se prefiere en este sentido una realización en la que al menos uno de los dos polímeros de LLDPE tiene una distribución de peso molecular multimodal, preferiblemente bimodal. Todavía en otra realización adicional de tal mezcla, el otro LLDPE muestra una distribución de peso molecular unimodal, mientras que el primero presenta una distribución de peso molecular bimodal. Preferiblemente, el polímero de LLDPE unimodal es mLLDPE y el LLDPE bimodal es znLLDPE.

25 El término “polímero de LLDPE” tal como se emplea en la presente invención define un copolímero de polietileno que tiene una densidad de menos de 940 kg/m³ tal como desde menos de 940 kg/m³ hasta 905 kg/m³. Dependiendo de la aplicación final deseada, en algunas realizaciones el intervalo preferido es de entre 940 kg/m³ a 930 kg/m³, y en algunas otras realizaciones se prefieren densidades de LLDPE inferiores, tal como el intervalo de desde 935 hasta 915 kg/m³, preferiblemente desde 935 hasta 918 kg/m³ o desde 935 hasta 920 kg/m³. El polímero de LLDPE es un polímero de polietileno que comprende unidades de repetición derivadas de etileno junto con una proporción menor de unidades de repetición derivadas de al menos una α -olefina que tiene desde 3 hasta 12 átomos de carbono, tal como buteno, hexeno u octeno. El contenido en comonómero puede estar en el intervalo de desde el 2 hasta el 10% en moles, preferiblemente del 4 al 8% en moles. En particular, se prefiere un polímero de LLDPE que sea un copolímero de etileno-hexeno, un copolímero de etileno-octeno o un copolímero de etileno-butenio.

35 Preferiblemente, los componentes de LLDPE que va a emplearse según la presente invención muestran valores de MFR₂ de desde 0,01 hasta 10 g/10 min, preferiblemente desde 0,01 hasta 5 g/10 min, incluso más preferiblemente desde 0,05 ó 0,1 hasta 5 g/10 min, más preferiblemente de 0,5 a 2 g/10 min y lo más preferiblemente de 0,5 a 1,5 g/10 min. Si se emplea una combinación de un polímero de znLLDPE y un componente de mLLDPE, se prefiere cuando el valor de MFR₂ del znLLDPE es menor que el valor de MFR₂ del componente de mLLDPE. Los valores de MFR₂ preferidos para componentes de mLLDPE son tal como se facilitaron anteriormente y, en particular, de desde 0,5 hasta 1,5 g/10 min, mientras que los valores de MFR₂ preferidos para componentes de znLLDPE son de nuevo tal como se mencionó anteriormente, y preferiblemente de desde 0,2 hasta 0,8 g/10 min.

45 El polímero de LLDPE que va a emplearse según la presente invención puede conocerse y puede ser por ejemplo un copolímero de polietileno comercialmente disponible o dicho polímero de LLDPE puede ser un polímero de polietileno preparado usando un catalizador de coordinación, normalmente un catalizador de ZN o un catalizador de sitio único (SSC), del que SSC es preferiblemente un catalizador de metaloceno (a continuación designado mLLDPE). La presente invención, sin embargo, también contempla el uso de cualquier mezcla de polímero de znLLDPE y polímeros de mLLDPE tal como se comentó anteriormente.

50 Además, el polímero de LLDPE que va a emplearse según la presente invención puede ser unimodal, por ejemplo con respecto a la distribución de peso molecular y/o al contenido en comonómero, o multimodal, en particular bimodal, con respecto a la distribución de peso molecular y/o al contenido en comonómero.

55 Según una realización particular preferida de la presente invención, las capas de intercalado consisten en una mezcla de polímeros de LLDPE diferentes. Las mezclas preferidas son mezclas de un polímero de znLLDPE con un polímero de mLLDPE, en diversas razones. Preferiblemente, sin embargo, el polímero de znLLDPE constituye la parte principal de las capas de intercalado, tal como desde el 60 hasta el 90%, en particular del 65 al 75%. Una mezcla particularmente preferida consiste en un polímero de znLLDPE multimodal, preferiblemente bimodal, (con respecto al peso molecular) en mezcla con un polímero de mLLDPE multimodal o unimodal, preferiblemente unimodal (con respecto a la distribución de peso molecular), por ejemplo en una mezcla que comprende el 70% del

polímero de znLLDPE bimodal y el 30% del polímero de mLLDPE unimodal.

Una realización particularmente preferida de la presente invención se da cuando las capas de intercalado comprenden znLLDPE como componente principal, combinado con (si está presente un componente de combinación) un mLLDPE. Las razones de combinación pueden ser tal como se definieron anteriormente, pero las realizaciones preferidas a este respecto equivalen a desde el 70 hasta el 100% de znLLDPE y desde el 0 hasta el 30% del componente de mLLDPE (es decir razones de combinación (peso) de 70/30 a 100/0 zn/m). A este respecto, las dos capas de intercalado (2 y 2') pueden consistir en la misma composición, tal como ya se explicó de manera resumida anteriormente, o las dos capas de intercalado (2 y 2') pueden consistir en diferentes composiciones, siendo cada composición, sin embargo, tal como se define en el presente párrafo.

Tal como se describió anteriormente para el polímero de HDPE, también en el caso de un LLDPE multimodal, independientemente del catalizador usado para la preparación del mismo, el polímero de LLDPE multimodal comprende al menos un componente de peso molecular inferior (LMW) y un componente de peso molecular superior (HMW). Estos componentes pueden estar presentes en cualquier razón deseada, con reparto típico, es decir, siendo las razones en peso entre el componente de LMW y el componente de HMW de desde 10:90 hasta 90:10, preferiblemente e 40:60 a 60:40. Para el polímero de LLDPE al menos uno de los componentes de LMW y/o de HMW es un copolímero, siendo el otro un homo- o copolímero. Normalmente, el componente de LMW es homo- o copolímero y el componente de HMW un copolímero.

Tal como ya se explicó de manera resumida anteriormente en relación con la capa central, se prefiere según la presente invención cuando las capas de intercalado solo consisten en componentes de LLDPE como componentes poliméricos, aunque pueden estar presentes aditivos convencionales, tal como los mencionados a continuación. Las capas de intercalado no comprenden ni copolímeros de etileno con comonómeros que contienen heteroátomos, tales como acetato de vinilo, ni polímeros, tales como copolímeros de propileno-buteno, termopolímeros de etileno-propileno-buteno o polibuteno-1. Las capas de intercalado no comprenden ningún LDPE, es decir, las capas de intercalado consisten en LLDPE, en las que pueden estar presentes o ausentes los aditivos convencionales tal como se menciona a continuación.

Los polímeros de LLDPE que van a emplearse según la presente invención pueden prepararse mediante procedimientos de polimerización que, en principio, conoce el experto. A este respecto, también puede hacerse referencia a la descripción del procedimiento anterior con respecto al polímero de HDPE. En particular, el polímero de LLDPE multimodal, preferiblemente bimodal, que va a emplearse según la presente invención puede prepararse también usando la configuración de reactor Borstar[®] descrita anteriormente.

Los catalizadores adecuados para preparar el polímero de LLDPE que van a emplearse según la presente invención los conoce el experto, pudiendo hacerse referencia a este respecto a los documentos citados anteriormente en relación con la preparación del polímero de HDPE para la capa central. Las condiciones de polimerización también las conoce el experto en la técnica y las condiciones adecuadas para los reactores de suspensión comprenden temperaturas de reacción en el intervalo de desde 60 hasta 110°C, presiones del reactor en el intervalo de desde 5 hasta 80 bar con tiempos de residencia de 0,3 a 5 horas, usando normalmente un diluyente seleccionado de un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el intervalo de -70 a 100°C. Pueden emplearse, si se desea, condiciones supercríticas y la polimerización en suspensión además también puede llevarse a cabo en grandes cantidades, donde el medio de reacción se forma a partir del monómero que está polimerizándose. Para los reactores de fase gaseosa, las temperaturas de reacción estarán generalmente en el intervalo de 60 a 115°C, con presiones del reactor en el intervalo de desde 10 hasta 25 bares usando tiempos de residencia de desde 1 hasta 8 horas. El medio de gas fluido empleado normalmente será comúnmente un gas no reactivo, tal como nitrógeno o un hidrocarburo de bajo punto de ebullición, tal como propano, junto con los monómeros que van a polimerizarse.

Las propiedades de la composición polimérica pueden ajustarse o controlarse de manera conocida, por ejemplo, con uno o más de los siguientes parámetros del procedimiento: alimentación de hidrógeno, alimentación de comonómero, alimentación de monómero, alimentación del catalizador y, en el caso de un polímero de LLDPE multimodal, reparto, es decir razón en peso, entre los componentes de polietileno presentes en dicho LLDPE multimodal. Como es bien conocido, el ajuste de dicho valor de MFR a un nivel deseado puede efectuarse durante el procedimiento de polimerización ajustando y controlando las condiciones del procedimiento, por ejemplo, regulando el peso molecular del producto de polimerización usando un regulador del peso molecular, por ejemplo, hidrógeno.

Estructura de tres capas

Con respecto a la estructura de tres capas según la presente invención, se prefiere además cuando la capa central equivale a más del 50% del grosor total de la estructura de tres capas, preferiblemente más del 60%, y en particular el 70% o más. Las dos capas de intercalado preferiblemente equivalen a partes iguales del grosor restante, de manera que las capas de intercalado preferidas equivalen cada una a aproximadamente el 25% o menos del grosor total de la estructura de tres capas, preferiblemente el 20% o menos y en particular el 15% o menos.

El grosor absoluto total de la estructura de tres capas según la presente invención puede seleccionarse dependiendo de las propiedades deseadas determinadas principalmente por la aplicación de uso final, pero grosores normales

para la estructura de capas según la presente invención están en el intervalo de desde 50 μm hasta 1000 μm , más preferiblemente desde 100 μm hasta 500 μm y en particular en el intervalo de desde 150 μm hasta 300 μm , preferiblemente de 180 a 250 μm , todavía más preferiblemente de 180 a 240 μm y en las realizaciones de 200 a 240 μm , tal como aproximadamente 200 μm .

5 Las combinaciones preferidas de polímeros para la capa central y las capas de intercalado son:

(1) la capa central que comprende un polímero de HDPE unimodal y las capas de intercalado que comprenden un polímero de LLDPE multimodal, más preferiblemente una mezcla de polímero de LLDPE multimodal junto con un polímero de LLDPE unimodal o multimodal. El LLDPE multimodal es preferiblemente polímero de LLDPE bimodal;

10 (2) la capa central que comprende un polímero de HDPE multimodal, preferiblemente bimodal y las capas de intercalado que comprenden una mezcla de un polímero de LLDPE multimodal y un polímero de LLDPE multimodal o unimodal;

en las que la modalidad se refiere a la distribución de peso molecular.

Además, en la estructura de tres capas de la invención, los polímeros de HDPE unimodales y bimodales se producen preferiblemente usando un catalizador de ZN. También preferiblemente, el polímero de LLDPE multimodal, preferiblemente bimodal se produce usando un catalizador de ZN. El LLDPE unimodal es preferiblemente polímero de mLLDPE.

La estructura de tres capas tal como se identifica en la presente invención presenta sorprendentemente un equilibrio mejorado de propiedades de protección frente a la humedad y propiedades mecánicas.

20 La presente estructura de película de tres capas de la invención que tiene un grosor total de 50 a 1000 μm , y en la que la capa central de dicha estructura de tres capas equivale a más del 50%, preferiblemente más del 60%, más preferiblemente más del 70%, del grosor total de la estructura de tres capas, tiene excelentes propiedades de barrera frente a la humedad, concretamente proporciona una velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de 1,0 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, cuando se mide a partir de una película soplada que consiste en dicha estructura de tres capas según el método descrito en la parte experimental general bajo el título "Preparación de muestra de película". Más preferiblemente, dicha estructura de película de tres capas de la invención que tiene un grosor total de 100 a 500 μm , más preferiblemente de 150 a 300 μm , y en la que dicha capa central equivale a más del 50%, preferiblemente más del 60%, más preferiblemente más del 70%, del grosor total de la estructura de tres capas, proporciona una WVTR de 1,0 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, preferiblemente de 0,8 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, más preferiblemente de 0,75 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos y, en realizaciones, de 0,65 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, o incluso menos, tal como de 0,6 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, cuando se mide a partir de una película soplada que consiste en dicha estructura de tres capas según el método descrito en la parte experimental general bajo el título "Preparación de muestra de película". Incluso más preferiblemente, dicha estructura de película de tres capas de la invención que tiene un grosor total de 180 a 250 μm , preferiblemente de 180 a 240 μm , más preferiblemente de 200 a 240 μm y en la que la capa central de dicha estructura de tres capas equivale a más del 50%, preferiblemente más del 60%, más preferiblemente más del 70% del grosor total de la estructura de tres capas, proporciona una WVTR de 1,0 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, preferiblemente de 0,8 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, más preferiblemente de 0,75 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos y, en realizaciones, de 0,65 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, o incluso menos, tales como de 0,6 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, cuando se mide a partir de una película soplada que consiste en dicha estructura de tres capas según el método descrito en la parte experimental general bajo el título "Preparación de muestra de película".

40 Por consiguiente, la presente invención proporciona una estructura de tres capas que tiene una propiedad de protección frente a la humedad completamente satisfactoria tal como se determina por los valores para la velocidad de transmisión de vapor de agua. En este aspecto de la presente invención, la estructura de tres capas puede definirse como una estructura de tres capas que proporciona una velocidad de transmisión de vapor de agua de 1,0 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, preferiblemente 0,8 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, más preferiblemente 0,75 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos y, en las realizaciones se desean 0,65 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos o incluso menos tal como 0,6 g de $\text{H}_2\text{O}/\text{m}^2/24$ h o menos, cuando dicha WTR se determina con una estructura de tres capas que tiene un grosor total de 200 μm , siendo la distribución de grosor de capas entre las capas exterior/central/interior del 15%, el 70% y, respectivamente, del 15% del grosor total de la estructura de tres capas (es decir una distribución de grosor de capas de 15/70/15, expresión que se usa a continuación). Más específicamente, los valores e intervalos de WVTR facilitados anteriormente se midieron usando una muestra de película de tres capas con un grosor total de 200 μm realizada según el método descrito en la parte experimental general bajo el título "Preparación de muestra de película" (usando por coextrusión en una línea de coextrusión Windmüller & Hölscher de tres capas con un diámetro de boquilla de 200 mm, a una razón de soplado (BUR) de 3,5:1, altura de la línea de helada de 600 mm, separación entre boquillas de 1,2 mm, ajuste de la temperatura de extrusora: 210°C y velocidad de línea de 5,6 m/min para formar una película de 3 capas de 200 μm con una distribución de grosor de capas de 15:70:15).

Debe indicarse que, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, también se midieron las otras propiedades de la película definidas para la estructura de tres capas de la invención usando una muestra de película de tres capas preparada tal como se describe en el párrafo anterior (y bajo el título "Preparación de muestra de

película”).

La estructura de tres capas según la presente invención proporciona además propiedades mecánicas satisfactorias, en particular valores satisfactorios para al menos una de las siguientes propiedades: resistencia al impacto determinada por la prueba de caída de dardo sobre una muestra de película (resistencia al impacto sobre película) y en el pliegue de una película plegada (resistencia al impacto sobre pliegue), módulo de tracción, resistencia al desgarro en la dirección de la máquina (MD) y resistencia a la perforación, cada uno determinado tal como se define a continuación.

En realizaciones preferidas, la estructura de tres capas según la presente invención proporciona valores para la resistencia al impacto sobre pliegue de 400 g o más, preferiblemente 450 g o más; valores para la resistencia al impacto sobre película de 500 g o más, preferiblemente 550 g o más; cuando se determina en la dirección de la máquina (MD) a partir de una muestra de película de tres capas tal como se describe y se prepara en la parte experimental bajo el título “Preparación de muestra de película”.

El módulo de tracción de la estructura de tres capas de la invención es normalmente de 300 MPa o más, preferiblemente de 350 MPa o más cuando se determina a partir de una muestra de película de tres capas tal como se describe y se prepara en la parte experimental bajo el título “Preparación de muestra de película”.

Los valores para la resistencia al desgarro en la dirección de la máquina (MD) pueden ser de 5 N o más, cuando se determina a partir de una muestra de película de tres capas tal como se describe y se prepara en la parte experimental bajo el título “Preparación de muestra de película”.

Los valores para la resistencia a la perforación (energía para romper) preferiblemente equivalen a 10 J o más, preferiblemente 20 J o más. Cada uno de estos valores se refiere de nuevo a la realización de la estructura de tres capas de 200 µm de grosor tal como se ejemplificó anteriormente en relación con la velocidad de transmisión de vapor de agua (tal como se describe y se prepara en la parte experimental bajo el título “Preparación de muestra de película”).

Debido estas propiedades novedosas y únicas de la estructura de tres capas según la presente invención, estas estructuras son adecuadas en particular para preparar materiales de envasado, tales como sacos y bolsas, que son en particular adecuados para envasar artículos sensibles a la humedad, incluyendo productos poliméricos sensibles a la humedad, alimentos, productos farmacéuticos y medicamentos, etc.

Para tales fines de envasado, la estructura de tres capas según la presente invención puede laminarse con películas adicionales, incluyendo películas de resina, láminas metálicas, etc., dependiendo de la aplicación final deseada. Sin embargo, la estructura de tres capas según la presente invención preferiblemente se emplea como tal, sin laminación con ningún material de película adicional, es decir, en una realización preferida la estructura de tres capas consiste en las tres capas identificadas y comentadas anteriormente

Tal como se identificó anteriormente, la estructura de tres capas según la presente invención es preferiblemente sin laminación con materiales de película adicionales y, particularmente, la estructura de tres capas según la presente invención no está laminada con láminas de aluminio, películas metalizadas, películas depositadas de óxido de silicio, resinas de cloruro de vinilideno o un producto saponificado de copolímero de etileno-acetato de vinilo, ni con capas de resina de poliéster, capas de resina de poliamida y capas de resina de policarbonato. A este respecto, la ventaja de la presente invención se da en particular debido a la propiedad mejorada de transmisión de vapor de agua de la estructura de tres capas según la presente invención, concretamente que pueden obtenerse velocidades de transmisión del vapor de agua muy bajas incluso sin el uso de capas de barrera convencionales, tales como láminas de aluminio y capas metalizadas y las otras capas de resina mencionadas anteriormente.

Es evidente para el experto en la técnica que las técnicas de laminación son diferentes de las técnicas de (co)-extrusión, de manera que también una película laminada es diferente de una película (co)-extrudida (incluyendo la películas sopladas).

La estructura de tres capas según la presente invención puede prepararse mediante cualquier procedimiento de extrusión de películas convencional conocido en la técnica incluyendo extrusión de película moldeada por colada y película soplada. Preferiblemente, la película de tres capas se forma mediante extrusión de película soplada, más preferiblemente mediante procedimientos de coextrusión, que en principio conoce y están disponibles para el experto.

Procedimientos típicos para preparar una estructura de tres capas según la presente invención son procedimientos de extrusión a través de una boquilla angular, seguido por soplado para dar una película tubular formando una burbuja que se hunde entre los rodillos tras la solidificación. Esta película puede deslizarse, cortarse o convertirse, tal como mediante el uso de un cabezal de gaceta, según se desee. Pueden usarse técnicas de producción de películas convencionales a este respecto. Normalmente, la mezcla de la capa central y la mezcla para las capas de intercalado se coextruyen a una temperatura en el intervalo de desde 160 hasta 240°C y se enfrían por soplado de gas (generalmente aire) a una temperatura de 10 a 50°C, para proporcionar una altura de la línea de helada de 1 ó 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La razón de soplado debe estar generalmente en el intervalo de desde 1,5

hasta 4, tal como desde 2 hasta 4, preferiblemente de 2,5 a 3.

Si se desea, cualquiera de las tres capas de la estructura de tres capas de la invención puede comprender aditivos habituales, tales como estabilizadores, auxiliares de procesamiento, colorantes, agentes antibloqueo, agentes de deslizamiento, etc., en cantidades no perjudiciales para la función deseada de la estructura de tres capas. La cantidad total de aditivos en una capa es del 2% en peso o menos, basado en el peso de la capa, preferiblemente del 1% en peso o menos, más preferiblemente del 0,5% en peso o menos y en particular del 0,1% en peso o menos. En realizaciones, las capas están completamente libres de cualquier aditivo.

Definiciones y métodos de determinación

Los siguientes métodos se usaron para medir las propiedades que se definen de forma general anteriormente y en los ejemplos a continuación. A menos que se indique lo contrario, las muestras de películas usadas para las mediciones y definiciones se prepararon tal como se describe bajo el título "Preparación de muestra de película".

Multimodalidad con respecto a la distribución de peso molecular: Habitualmente, un polímero de polietileno que comprende al menos dos fracciones de polietileno, que se han producido en diferentes condiciones de polimerización dando como resultado pesos moleculares (promedio en peso) y distribuciones de peso molecular diferentes para las fracciones, se denomina "multimodal". El prefijo "multi" se refiere al número de fracciones de polímero diferentes en que consiste el polímero. Por tanto, por ejemplo, una composición que consiste en dos fracciones solamente se llama "bimodal".

La forma de la curva de distribución de peso molecular, normalmente obtenida mediante CPG, es decir, el aspecto del gráfico de la fracción de peso del polímero en función de su peso molecular, de tal polietileno multimodal mostrará dos o más máximos o al menos se ampliará claramente en comparación con las curvas para las fracciones individuales.

Por ejemplo, si un polímero se produce en un procedimiento secuencial de múltiples fases, usando reactores acoplados en series y usando diferentes condiciones en cada reactor, las fracciones de polímero producidas en los diferentes reactores tendrán cada una su propia distribución de peso molecular y peso molecular promedio en peso. Cuando se registra la curva de distribución de peso molecular de tal polímero, las curvas individuales de esas fracciones se superponen en la curva de distribución de peso molecular para el producto polimérico resultante total, produciendo habitualmente una curva con dos o más máximos distintos.

La resistencia al impacto sobre película se determina mediante la prueba de caída de dardo (g/50%). La prueba de caída de dardo se mide usando la norma ISO 7765-1, método "A". Un dardo con una cabeza hemisférica con un diámetro de 38 mm se deja caer desde una altura de 0,66 m sobre una película fijada sobre un orificio. Si la muestra no resiste, se reduce el peso del dardo y si resiste se aumenta el peso. Se someten a prueba al menos 20 muestras. Se calcula el peso que da como resultado que el 50% de las muestras no resistan. Se usó el mismo método para medir la resistencia al impacto sobre pliegue, pero usando la muestra de película según dicha prueba de resistencia al impacto que se pliega una vez y golpeando el pliegue con el dardo.

Resistencia a la perforación (determinada por la perforación de bolas (energía/J) a +23°C. El método es según la norma ASTM D 5748. Las propiedades de perforación (resistencia, energía para romper, distancia de penetración) se determinan por la resistencia de la película a la penetración de una sonda (19 mm de diámetro) a una velocidad dada (250 mm/min).

Resistencia al desgarro (determinada como desgarro de Elmendorf (N)). La resistencia al desgarro se mide usando el método de la norma ISO 6383/2. La fuerza necesaria para propagar el desgarro a través de una muestra de película se mide usando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila por la gravedad a través de un arco, desgarrando la muestra a partir de una hendidura previamente cortada. La muestra está fija por un lado mediante el péndulo y por el otro lado mediante una abrazadera estacionaria. La resistencia al desgarro es la fuerza necesaria para desgarrar la muestra.

WVTR (Velocidad de transmisión de vapor de agua): se midió según la norma ASTM F 1249 a 38°C y al 90% de humedad relativa en un dispositivo Permantran-W (MoCoN Instruments, Minnesota).

El contenido en comonomero de un polímero se determinó mediante ¹³C RMN.

MFR₂: norma ISO1133 a 190°C a una carga de 2,16 kg

MFR₅: norma ISO1133 a 190°C a una carga de 5 kg

MFR₂₁: norma ISO1133 a 190°C a una carga de 21,6 kg

La densidad de los materiales se mide según la norma ISO 1183:1987 (E), método D, con isopropanol-agua como líquido de gradiente. La velocidad de enfriamiento de las placas al cristalizar las muestras fue de 15°C/min. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas

Pesos moleculares, distribución de peso molecular, M_n , M_w , MWD

M_w/M_n /MWD se miden mediante CPG según el siguiente método:

5 El peso molecular promedio en peso M_w y la distribución de peso molecular (MWD = M_w/M_n en la que M_n es el peso molecular promedio en número y M_w es el peso molecular promedio en peso) se miden mediante un método basado en la norma ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters 150CV plus con una columna 3 x HT&E Styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. El conjunto de columnas se calibró usando la calibración universal con patrones de PS de MWD estrechos (la constante K de Mark Howinks: $9,54 \cdot 10^{-5}$ y a: 0,725 para PS, y $K: 3,92 \cdot 10^{-4}$ y a: 0,725 para PE). Equipo: Alliance 2000 GPCV (W4410), detector: detector de índice de refracción y de viscosidad.

10 Módulo de tracción (modulo secante, 0,05-1,05%) se mide según la ASTM D 882-A sobre muestras de película preparadas tal como se describe bajo el título Preparación de una muestra de película y en las tablas con un grosor de película tal como se facilita para cada prueba en las tablas 1 y 2 a continuación. La velocidad de la prueba es de 5 mm/min. La temperatura de la prueba es de 23°C. El ancho de la película fue de 25 mm.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

15 Ejemplos

Preparación de componentes de polímero empleados en la invención:

20 mLLDPE 1 y mLLDPE 2: Ambos son copolímeros etileno-hexeno y mLLDPE 1 y 2 se produjeron usando un catalizador de dibencilo, bis(n-butilciclopentadienil)hafnio en un reactor de bucle de suspensión en las condiciones de polimerización facilitadas a continuación. Para la preparación del sistema catalizador, se hace referencia al documento WO2005/002744, ejemplo de preparación 2.

mLLDPE 1:

Presión 42 bar;

Cantidad de C2 en gas de evaporador instantáneo: 5% en peso;

C6/C2 en gas de evaporador instantáneo: 67 mol/kmol;

25 Temperatura 90°C;

Tiempo de residencia: de 40 a 60 min

El polímero de mLLDPE unimodal resultante tiene una MFR_2 de 1,3 g/10 min y una densidad de 934 kg/m³.

mLLDPE 2:

Presión 42 bar

30 Cantidad de C2 en gas de evaporador instantáneo: 5% en peso

C6/C2 en gas de evaporador instantáneo: 130 mol/kmol

Temperatura 86°C

Tiempo de residencia: de 40 a 60 min

El polímero resultante tiene una MFR_2 de 1,3 g/10 min y una densidad de 922 kg/m³.

35 znLLDPE 1:

Se preparó un polímero de znLLDPE 1 multimodal en un sistema de reactor de múltiples fases a escala piloto que contenía un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa. Una etapa de prepolimerización precedió a la etapa de polimerización real. La etapa de prepolimerización se llevó a cabo en suspensión en un reactor de bucle de 50 dm³ a aproximadamente 80°C a una presión de aproximadamente 65 bar usando el catalizador de polimerización preparado de manera análoga al ejemplo 3 del documento EP 688794 usando un soporte de sílice que tenía un tamaño de partícula promedio de 25 μ m y trietilaluminio como cocatalizador. La razón molar de aluminio del cocatalizador con respecto al titanio del catalizador fue de aproximadamente 20. Se alimentó etileno en una razón de (200 g de C2)/(1 g/catalizador). Se usó propano como diluyente y se alimentó hidrógeno en cantidad para ajustar la MFR_2 del prepolímero a aproximadamente 10 g/10 min. Se introdujeron la suspensión obtenida junto con el catalizador prepolimerizado y el cocatalizador de trietilaluminio en un reactor de bucle de 500 dm³, en el que también se introdujo una alimentación continua de propano, etileno e hidrógeno. La razón de alimentación de H₂/C₂ fue de 395 mol/kmol. Se hizo funcionar el reactor de bucle a 95°C de temperatura y 60 bar. Se ajustaron las condiciones del

procedimiento para formar un polímero que tenía una MFR_2 de 400 g/10 min y una densidad de aproximadamente 970 kg/m³.

Se transfirió entonces la suspensión obtenida a un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, en el que también se añadieron etileno, comonómero de 1-buteno e hidrógeno adicionales, junto con nitrógeno como gas inerte para producir el componente de HMW en presencia del componente de LMW. Se hizo funcionar el reactor de fase gaseosa a una temperatura de 80°C y una presión de 20 bar y se ajustaron la razón de alimentación de H₂/C₂ y la razón de alimentación de C₄/C₂ para producir un polímero bimodal final prepolimerizado que, tras recoger el polímero, combinar con aditivos y extruir para dar lugar a gránulos en una extrusora de doble husillo contrarrotatoria JSW CIM90P, dio como resultado un polímero que tenía una MFR_2 de 0,4 g/10 min y una densidad de 937 kg/m³. El reparto entre el polímero producido en el reactor de bucle y el polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue de 43/57.

znLLDPE 2: Se produjo un znLLDPE 2 multimodal de manera análoga al procedimiento de polimerización de znLLDPE 1 ajustando la razón de alimentación de H₂/C₂ y la razón de alimentación de C₄/C₂ para producir un polímero bimodal final prepolimerizado que, tras recoger el polímero, combinar con aditivos y extruir para dar lugar a gránulos en una extrusora de doble husillo contrarrotatoria JSW CIM90P, dio como resultado un polímero que tenía una MFR_{21} de 20 g/10 min y una densidad de 931 kg/m³. El reparto entre el polímero producido en el reactor de bucle y el polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue de 41/59.

HDPE 1: Se sintetizó el polímero de HDPE 1 bimodal en un sistema de reactor de múltiples fases a escala piloto que contenía un reactor de bucle y un reactor de fase gaseosa usando el catalizador de polimerización preparado de manera análoga al ejemplo 3 del documento EP 688794 (el tamaño de partícula promedio del soporte de sílice fue 25 µm) y trietilaluminio como cocatalizador. La razón molar de aluminio del cocatalizador con respecto al titanio del catalizador fue de aproximadamente 15. Se introdujeron de manera continua en un reactor de bucle, que tenía un volumen de 500 dm³, propano (como diluyente), etileno e hidrógeno. La razón de hidrógeno con respecto a etileno fue de 372 mol/kmol. Se hizo funcionar el reactor de bucle a 95°C de temperatura y 60 bar de presión. La velocidad de producción de polímero fue de aproximadamente 27 kg/h. El polímero producido en el reactor de bucle tenía una MFR_2 de 410 g/10 min y una densidad de aproximadamente 970 kg/m³.

Se retiró secuencialmente la suspensión del reactor de bucle a través de la válvula de salida y se dirigió a un evaporador instantáneo donde se redujo la presión hasta 3 bar. Se dirigió el polímero que contenía una pequeña cantidad de hidrocarburos residuales a un reactor de fase gaseosa de lecho fluidizado, en el que también se añadieron etileno, comonómero de 1-buteno e hidrógeno adicionales, junto con nitrógeno como gas inerte para producir el componente de HMW en presencia del componente de LMW. Se hizo funcionar el reactor de fase gaseosa a una temperatura de 85°C y una presión de 20 bar. Se ajustaron la razón de hidrógeno con respecto a etileno y la razón de 1-buteno con respecto a etileno para producir un polímero bimodal final que, tras recoger el polímero, combinar con aditivos y extruir para dar lugar a gránulos en una extrusora de doble husillo contrarrotatoria JSW CIM90P, dio como resultado un polímero de HDPE que tenía una MFR_{21} de 7 g/10 min y una densidad de 955 kg/m³. El reparto entre el polímero producido en el reactor de bucle y el polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue de 42/58.

HDPE 2: Se preparó el HDPE 2 bimodal como el HDPE 1, pero la razón de hidrógeno con respecto a etileno y la razón de 1-buteno con respecto a etileno se ajustaron para producir un polímero bimodal final que, tras recoger el polímero, combinar con aditivos y extruir para dar lugar a gránulos en una extrusora de doble husillo contrarrotatoria JSW CIM90P, dio como resultado un polímero de HDPE que tenía una MFR_2 de 0,5 g/10 min y una densidad de 955 kg/m³. El reparto entre el polímero producido en el reactor de bucle y el polímero producido en el reactor de fase gaseosa fue de 50/50.

HDPE 3: Se preparó el HDPE 3 unimodal en un reactor de bucle que tenía un volumen de 500 dm³ donde se introdujeron de manera continua isobutano, etileno e hidrógeno. Además, se introdujo un catalizador de polimerización preparado de otro modo según el ejemplo 3 del documento WO 95/35323 en el reactor junto con trietilaluminio de manera que la razón molar de aluminio en el activador con respecto a titanio en el componente sólido fue de 15. Se hizo funcionar el reactor de bucle a 96°C de temperatura y 60 bar de presión. Se ajustaron el contenido en etileno en la fase fluida en el reactor de suspensión y la razón de hidrógeno con respecto a etileno para producir un polímero bimodal final que, tras recoger el polímero, combinar con aditivos y extruir para dar lugar a gránulos en una extrusora de doble husillo contrarrotatoria JSW CIM90P, dio como resultado un polímero de HDPE que tenía una MFR_2 de 0,6 g/10 min y una densidad de 958 kg/m³.

Preparación de muestra de película

Las muestras de película usadas para las definiciones generales de las propiedades de la película definidas anteriormente y en las reivindicaciones, así como de las muestras de película de los ejemplos de la invención y de los ejemplos de referencia descritos a continuación en las tablas se produjeron por coextrusión en una línea de coextrusión Windmöller & Hölscher de tres capas con un diámetro de boquilla de 200 mm, a una razón de soplado (BUR) de 3,5:1, altura de la línea de helada de 600 mm, separación entre boquillas de 1,2 mm, ajuste de la temperatura de extrusora: 210°C y velocidad de la línea de 5,6 m/min para formar una película de 3 capas de

200 μm con una distribución de grosor de capas de 15:70:15. Las capas se designan capa central (1) y capas de intercalado (2) y (2'), refiriéndose la designación de capa (2'), capa interior, a la orientación de la estructura de la película con respecto al uso deseado. En cuanto a las muestras de película de ejemplos de la invención en las tablas siguientes, se variaron algunas de las condiciones de preparación de muestra tal como se define en la tabla 3.

- 5 Las muestras de película usadas y los datos obtenidos se presentan en las tablas 1 a 4 junto con datos para materiales laminados de Al/PE comparativos. En comparación con los materiales laminados de Al/PE, las estructuras de tres capas de la presente invención proporcionan mejores valores para las propiedades mecánicas con resultados similares o al menos totalmente satisfactorios para WVTR.

Tabla 1: Muestras de película, composición y estructura de capa

Identificación de la muestra de película	1	2	3	4
Composición de la capa de intercalado (2') (interior)	70% de znLLDPE 1 + 30% de mLLDPE 1	70% de znLLDPE 2 + 30% de mLLDPE 1	70% de znLLDPE 2 + 30% de mLLDPE 1	70% de znLLDPE 2 + 30% de mLLDPE 2
Composición de la capa central (1)	100% de HDPE 1	100% de HDPE 1	100% de HDPE 2	100% de HDPE 3
Composición de la capa de intercalado (2) (exterior)	70% de znLLDPE 1 + 30% de mLLDPE 1	70% de znLLDPE 2 + 30% de mLLDPE 1	70% de znLLDPE 2 + 30% de mLLDPE 1	70% de znLLDPE 2 + 30% de mLLDPE 1

10 Tabla 2: Laminados de Al/PE comparativos

	Ejemplo comparativo 1: Lámina de aluminio (grosor de aproximadamente 8 μm) laminada sobre PE (calidad comercial)	Ejemplo comparativo 2: Lámina de aluminio (grosor de aproximadamente 8 μm) laminada en cruz sobre PE (calidad comercial)
WVTR (g/m ² , 24 h, 38°C, 90% de HR)	0,3 (0,5*) Tras su uso*	No medida
Resistencia al impacto sobre película (g)	290	>1000
Resistencia al impacto sobre pliegue (g)	<100	>1000
Resistencia al desgarro en MD (N)	2,4	4,2
Grosor de la película	200 μm	200 μm

Tabla 3: Parámetros del procedimiento para la preparación de la película

Parámetros de procesamiento	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Salida/ Kg/h:	120	120	120	118
Velocidad de línea/ m/min:	5,6	5,6	5,6	5,6
Temperatura de fusión/°C:	218-236	220-236	220-230	202-215
Presión de fusión/ bar:	523	546	381	474
Grosor de película promedio, μm :	200	200	200	200

Tabla 4: Propiedades de las muestras de película de la invención

Métodos de prueba de laboratorio	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
Grosor de la película (μm)	199	202	197	209
Módulo de tracción en MD, MPa	370	445	495	420
Resistencia al impacto sobre película, g	1040	>1400	820	600
Resistencia al impacto sobre pliegue, g,	540	510	560	460
Resistencia al desgarro en MD, N	6,9	7,8	5,2	6,4
Resistencia a la perforación, energía para romper, J	27,4	24,8	21,5	22,2
WVTR g de H ₂ O/m ² / 24 h, 38°C, 90% de humedad relativa	0,79	0,71	0,63	0,69

REIVINDICACIONES

1. Estructura de tres capas, que comprende una capa central (1) y dos capas entre las que se intercala la capa central (2, 2'), en la que la capa central comprende polímero de HDPE y las dos capas de intercalado (2, 2') comprenden polímero de LLDPE, en la que la capa central (1) comprende más del 50% en peso de polímero de HDPE, basado en el peso total de la capa central (1), y en la que ambas capas de intercalado (2, 2') consisten en polímero de LLDPE, en la que pueden añadirse aditivos convencionales tales como estabilizadores, auxiliares de procesamiento, colorantes, agentes antibloqueo y/o agentes de deslizamiento, en cualquiera de las tres capas, en la que la cantidad total de aditivos en una capa es del 2% en peso o menos, basado en el peso de la capa.
2. Estructura de tres capas según la reivindicación 1, en la que la capa central (1) comprende más del 85% en peso de polímero de HDPE, preferiblemente en la que la capa central (1) consiste en polímero de HDPE.
3. Estructura de tres capas según la reivindicación 1 ó 2, en la que el polímero de LLDPE para las dos capas de intercalado (2, 2') se selecciona de polímero de LLDPE preparado usando un catalizador de Ziegler-Natta, un polímero de mLLDPE producido con un catalizador de metaloceno, o mezclas de los mismos.
4. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de HDPE para la capa central (1) presenta un valor de MFR₂ de desde 0,05 hasta 10 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 2 g/10 min y más preferiblemente desde 0,3 hasta 0,8 g/10 min.
5. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de HDPE para la capa central (1) presenta un valor de MFR₂₁ en el intervalo de desde 2 hasta 12 g/10 min, preferiblemente de 4 a 10 g/10 min, más preferiblemente de 6 a 8 g/10 min.
6. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de HDPE para la capa central (1) tiene una densidad de desde 0,950 hasta 0,965 g/cm³, preferiblemente de desde 0,955 hasta 0,965 g/cm³ y más preferiblemente de desde más de 0,955 a 0,960 g/cm³.
7. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la estructura de tres capas tiene un grosor de desde 180 hasta 250 µm, preferiblemente de desde 200 hasta 240 µm.
8. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos una de las capas de intercalado (2, 2') comprende un polímero de mLLDPE.
9. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa central (1) equivale a más del 70% en peso del peso total de la estructura de tres capas.
10. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa central (1) consiste en polímero de HDPE y en la que las capas de intercalado (2, 2') consisten en polímero de LLDPE.
11. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que proporciona una propiedad de barrera frente a la humedad que corresponde a una permeación de agua (WVTR) de menos de 1,0 g de H₂O/m²/24 h preferiblemente de 0,8 g de H₂O/m²/24 h, medida en una atmósfera que tiene una temperatura de 38°C y una humedad relativa del 90% (presión estándar), y sobre una estructura de tres capas con un grosor de 200 µm y una distribución de grosor de capas de 15:70:15.
12. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de HDPE para la capa central (1) es un HDPE bimodal.
13. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de LLDPE para las capas de intercalado (2, 2') es un polímero de LLDPE bimodal.
14. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, preparada mediante procedimientos de coextrusión.
15. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un impacto sobre pliegue mayor de 450 g.
16. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un impacto sobre película mayor de 550 g.
17. Estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que una de las capas de intercalado (2, 2') consiste en mLLDPE.
18. Material de envasado, preparado a partir de una estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

19. Material de envasado según la reivindicación 18, en forma de saco o bolsa.
20. Uso de una estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para producir materiales de envasado.
21. Uso según la reivindicación 20, en el que el material de envasado se selecciona de sacos y bolsas.
- 5 22. Uso de una estructura de tres capas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para envasar artículos sensibles a la humedad.
23. Uso según la reivindicación 22, en el que el artículo sensible a la humedad es una resina sensible a la humedad.

Figura 1

