

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 934**

51 Int. Cl.:  
**C08F 10/02** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06829327 .3**  
96 Fecha de presentación: **06.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1957547**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

54 Título: **POLÍMERO.**

30 Prioridad:  
**07.12.2005 EP 05257516**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.01.2012**

73 Titular/es:  
**BOREALIS TECHNOLOGY OY**  
**P.O. BOX 330**  
**06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:  
**VOORTMANS, Peter y**  
**NILSEN, Jorunn**

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 371 934 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

Polímero

5 Esta invención se refiere a un polímero de polietileno de alta densidad que posee excelente procesabilidad y elevada resistencia mecánica, que también es capaz de formar películas con notables propiedades de barrera a vapor de agua. En particular, la invención se refiere a un polímero de polietileno que tiene alta deformación a la rotura y resistencia al desgarramiento, al mismo tiempo que es capaz de formar, por ejemplo, una película con excelentes propiedades de velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR, del inglés water vapour transmission rate).

10 El polietileno de alta densidad (HDPE, del inglés high density polyethylene) se usa ampliamente en la fabricación de películas para una amplia gama de aplicaciones (p. ej., papel film, bolsas de plástico, etc.). Las películas de HDPE también se usan comúnmente para empaquetar alimentos, p. ej., para empaquetar alimentos secos tales como cereales. Las películas usadas para empaquetar alimentos requieren propiedades de barrera (p. ej., deben ser impermeables a la humedad) con el fin de prevenir o minimizar la degradación del producto empaquetado por lo que se mejora su vida útil. En vez de depender de una capa barrera, las empresas empaquetadoras de alimentos preferirían más bien usar un material polimérico que por sí mismo proporcione protección de barrera. La velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) es, por tanto, un importante parámetro para los materiales de polietileno usados para empaquetamiento, p. ej., películas, puesto que tienen un efecto directo sobre la vida útil del producto empaquetado. En la mayoría de aplicaciones, las velocidades de transmisión deben ser lo más bajas posibles con el fin de evitar intercambio de agua con el medioambiente externo.

20 Un requisito adicional de la película de HDPE usada para empaquetar, es que debe ser fuerte. Esto asegura que la película no se dañe fácilmente (p. ej., durante el transporte o manejo) y que mantendrá su forma, una vez que se haya abierto el paquete. Es particularmente importante, que las películas usadas para empaquetar no tengan tendencia al desgarramiento. Un problema reconocido de muchas películas, especialmente de películas usadas para empaquetar alimentos, es que es muy fácil producir un desgarramiento accidentalmente al abrir el paquete. Dichos desgarramientos tienen tendencia a alargarse, lo que puede causar que el contenido del paquete se salga y en muchos casos necesita trasladarse el contenido a un paquete nuevo.

Desafortunadamente, con respecto a los polímeros de polietileno, es conocido que las propiedades de barrera a vapor de agua están gobernadas generalmente por la cristalinidad y espesor de la película, y se mejoran aumentando la cristalinidad, es decir, aumentando la densidad y se mejoran aumentando el espesor de película.

30 El aumento de la cristalinidad afecta las propiedades a tracción y la resistencia al desgarramiento de las películas. La deformación por tracción a la rotura y resistencia al desgarramiento disminuyen al aumentar la densidad.

35 Un particular equilibrio que por lo tanto buscan los expertos en química, está entre propiedades de barrera a vapor de agua y deformación por tracción a la rotura o resistencia al desgarramiento. En paquetes de cereales, la deformación a la rotura en dirección transversal (TD, del inglés transverse direction) debe ser alta con el fin de evitar que el paquete se desgarre al abrirlo. La resistencia al desgarramiento en dirección de la máquina (MD, del inglés machine direction) también debe ser tan alta como sea posible. Sería beneficioso obtener un producto, sobre todo para empaquetar cereales, con deformación a la rotura en TD y resistencia al desgarramiento en DM aumentadas y velocidades de transmisión de vapor de agua mejoradas, con respecto a productos habituales existentes en el mercado.

40 Además, debido a una variedad de razones económicas y medioambientales, la tendencia del mercado es a reducir el peso del paquete a través de espesores de bajo calibre. Cuanto mejor es el equilibrio entre WVTR y tenacidad, mayor potencial de espesores de bajo calibre tendrá el material. Esto permitirá la preparación de películas para empaquetar más finas.

45 Los mejores productos actuales en el mercado, para usar en aplicaciones de empaquetamiento de cereales y similares son polietilenos de alta densidad producidos por catalizadores de Ziegler-Natta o cromo con valores de deformación a la rotura del orden de 600%, y velocidades de transmisión de vapor de agua del orden de 4,5 g/m<sup>2</sup>/24h (para una película de 30 micrómetros). Las resistencias al desgarramiento típicas están entre 0,1 a 0,19N (para una película de 30 micrómetros).

50 Los inventores de la presente invención han encontrado sorprendentemente, un nuevo material polimérico que posee propiedades significativamente mejores que los actuales productos más importantes del mercado, en particular en lo que respecta a sus propiedades de deformación a la rotura, resistencia al desgarramiento y WVTR, lo que hace que sea un material ideal para usar en el empaquetamiento de alimentos, tales como cereales, donde no se puede permitir que la humedad dañe el producto empaquetado.

55 El producto nuevo tiene una distribución de pesos moleculares más estrecha y mayor densidad (es decir, es más cristalino) que los productos más importantes del mercado y aún así muestra deformación a la rotura y resistencia al desgarramiento mejoradas, con respecto a materiales menos cristalinos. Esto es muy sorprendente, puesto que los materiales de mayor cristalinidad se asocian típicamente con menores valores de deformación a la rotura y resistencia al desgarramiento. Además se ha encontrado inesperadamente, que la distribución de pesos moleculares

por ser más estrecha no compromete las propiedades de procesabilidad, sino que al contrario contribuye a lograr un equilibrio muy beneficioso entre WVTR y procesabilidad.

5 Por tanto, visto desde un aspecto, la invención proporciona un homopolímero o copolímero de polietileno de alta densidad con al menos una alfa-olefina de  $C_{3-20}$ , en la que dicho polímero tiene una  $MFR_2$  de 0,05 a 10 g/10 min, una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y deformación a la rotura en dirección transversal de al menos 650% y donde dicho polímero se formula para formar una película con un espesor de 30 micrómetros, una WVTR inferior a 4,5 g/m<sup>2</sup>/24h según el método ASTM F 1249 a 38°C y 90% de humedad, preferiblemente inferior a 4,3 g/m<sup>2</sup>/24h, más preferiblemente inferior a 4,0 g/m<sup>2</sup>/24h.

10 Se apreciará que las propiedades mecánicas (tales como, resistencia al desgarramiento) y propiedades de WVTR de las películas varían dependiendo del espesor de la película. Por tanto, estos valores se registran para una película de 30 micrómetros. La película de 30 micrómetros sobre la cual se miden las propiedades, se produce según el método descrito en Ejemplo 2 (preparación de la película).

15 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un artículo o una película, p. ej., una película de una capa o de múltiples capas, que comprenden un homopolímero o copolímero de polietileno de alta densidad como se describió antes en esta invención. Por tanto, la invención proporciona una película que comprende un homopolímero o copolímero de polietileno de alta densidad con al menos una alfa-olefina de  $C_{3-20}$ , en la que dicho polímero tiene una  $MFR_2$  de 0,05 a 10 g/10 min, una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y deformación a la rotura en dirección transversal de al menos 650% y donde dicho HDPE se formula para formar una película con un espesor de 30 micrómetros, una WVTR inferior a 4,5 g/m<sup>2</sup>/24h según el método ASTM F 1249 a 38°C y 90% de humedad.

20 También se ha encontrado que al HDPE de la invención se le puede dar forma de película que muestra muy alta resistencia al desgarramiento de Elmendorf en dirección de la máquina al mismo tiempo que también muestra excelente WVTR. Alta resistencia al desgarramiento se asocia normalmente con materiales de menor densidad, es decir, los que tienen una mala WVTR, pero los autores de la presente invención han encontrado que es posible producir películas con resistencia al desgarramiento y WVTR excelentes.

25 Por tanto, visto desde otro aspecto, la invención proporciona un homopolímero o copolímero de polietileno de alta densidad como se describió antes en la invención, que tiene una resistencia al desgarramiento de Elmendorf en dirección de la máquina superior a 0,19N, preferiblemente de al menos 0,22N (ISO 6838/2).

Visto desde otro aspecto, la invención proporciona el uso de un polímero o una película como se describió antes en la invención para empaquetar.

30 El inesperado buen equilibrio de las propiedades de barrera y resistencia al desgarramiento de la composición de la invención, se expresan a través de las combinaciones descritas anteriormente de propiedades, tales como deformación a la rotura, WVTR y resistencia al desgarramiento de Elmendorf. Idealmente, los polímeros y películas de la invención poseen propiedades de deformación a la rotura, WVTR y resistencia al desgarramiento de Elmendorf que cumplen con los requisitos mencionados antes.

35 Las películas de la presente invención pueden comprender más de una capa y/o tener cualquier espesor. La frase "cuando dicho polímero se formula para formar una película con un espesor de 30 micrómetros" no pretende por tanto ser limitativa con respecto al espesor de cualquier película y se incluye simplemente de manera que se pueda especificar una medida cuantitativa de WVTR o resistencia al desgarramiento. En otras palabras, las películas que comprenden HDPE de la invención, pero que tienen más de una capa, otros componentes y/o un espesor distinto a 40 30 micrómetros, se incluyen en el alcance de la invención. El único requisito es que cuando el HDPE se usa solo (es decir, como el único componente polimérico) para formar una película de 30 micrómetros de espesor, se satisfaga el valor de WVTR especificado y/o los valores de resistencia al desgarramiento.

Las películas de 30 micrómetros de espesor para usar en evaluar los parámetros de WVTR y resistencia al desgarramiento mencionados antes, se realizan según el protocolo descrito en Ejemplo 2.

45 La modalidad de la presente composición de polietileno con respecto a distribución de pesos moleculares no es crítica, y el HDPE de la invención puede ser multimodal (p. ej., bimodal) o unimodal. Preferiblemente, la composición es unimodal. Como se usa en la presente invención, el término "multimodal" está destinado a abarcar los polímeros que tengan al menos dos máximos centrados distintamente a lo largo del eje x de su curva de distribución de pesos moleculares, como se determinó por cromatografía de permeación de gel. En dicha curva,  $d(\log(MV))$  se representa como ordenada frente a  $\log(MW)$ , en la que MW es peso molecular. Por "unimodal" se entiende que el perfil de peso molecular del polímero comprende un solo pico.

El polietileno de alta densidad para usar en la invención, puede tener una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup>, p. ej., al menos 945 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente en el intervalo de 950 a 980 kg/m<sup>3</sup>, p. ej., de 950 a 965 kg/m<sup>3</sup>. Especialmente preferible, la densidad del polímero de polietileno de alta densidad de la invención debe ser de al menos 955 kg/m<sup>3</sup>.

55 El HDPE de la invención tiene preferiblemente un punto de fusión cristalino entre 130 a 170°C, como se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC del inglés, differential scanning calorimetry). La cristalinidad del HDPE

es preferiblemente de 50 a 90% como se determinó por análisis DSC, preferiblemente de 65 a 80%, p. ej., de 70 a 80%.

5 El polímero de polietileno de alta densidad es, o bien un homopolímero o bien un copolímero, que comprende al menos una alfa-olefina de C<sub>3-20</sub>. Los comonómeros preferidos son alfa-olefinas de C<sub>3-12</sub>, p. ej., 1-buteno, 1-hexeno ó 1-octeno. La cantidad de comonómero incorporada será baja, p. ej., 0,1 a 2% en peso con respecto a las cantidades de etileno presente. Preferiblemente, sin embargo, el polímero de polietileno de esta invención es un homopolímero.

MFR<sub>2</sub> (índice de fluidez ISO 1133 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg) del polímero de polietileno, debe estar preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 10 g/10 min, preferiblemente de 0,1 a 5,0 g/10 min, p. ej., de 0,5 a 2,0 g/10 min.

10 MFR<sub>21</sub> (índice de fluidez ISO 1133 a 190°C bajo una carga de 21,6 kg) del polímero de polietileno debe estar preferiblemente en el intervalo de 5 a 50 g/10 min, preferiblemente de 10 a 40 g/10 min, p. ej., de 20 a 30 g/10 min.

15 En una realización altamente preferida, el polímero de polietileno de alta densidad de la invención tiene un peso molecular medio numérico (Mn) de 10.000 a 100.000, p. ej., de 20.000 a 60.000, especialmente de 25.000 a 50.000. Los intervalos de Mn dados antes, definen un área particularmente preferida que contribuye además a lograr las propiedades ventajosas de WVTR de los polímeros de HDPE de la invención sin comprometer la procesabilidad. Por tanto, con la invención se puede lograr un equilibrio muy beneficioso entre WVTR y procesabilidad.

20 Visto desde un aspecto adicional, en consecuencia la invención proporciona un homopolímero o copolímero de polietileno de alta densidad con al menos una alfa-olefina de C<sub>3-20</sub>, en la que dicho polímero tiene un MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 10 g/10 min, una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y un Mn de 10.000 a 100.000, preferiblemente de 25.000 a 100.000.

El peso molecular medio ponderal (Mw) debe estar preferiblemente en el intervalo de 80.000 a 200.000, p. ej., de 100.000 a 170.000, especialmente de 120.000 a 150.000.

La distribución de pesos moleculares Mw/Mn debe estar preferiblemente en el intervalo de 2 a 20, preferiblemente de 3 a 10, especialmente de 4 a 7, lo más especial de 4,5 a 6,0.

25 Una medida adicional de la amplitud de la distribución de pesos moleculares es el índice de polidispersidad (PI, del inglés polydispersity index). Para los polietilenos de alta densidad de la invención el PI es preferiblemente de 0,3 a 2, especialmente de 0,5 a 1,5, lo más especial inferior a 1.

30 El comportamiento reológico de los polímeros es una propiedad vital puesto que es un indicador adicional de la distribución de pesos moleculares y también rige la procesabilidad del polímero. Los polietilenos de la invención pueden poseer un valor G' a 5 kPa inferior a 1.500.

El valor de índice de fluidización por cizalla (SHI, del inglés shear thinning index) (2,7/210) de los polímeros de polietileno de la invención puede ser inferior a 20, preferiblemente inferior a 15, preferiblemente inferior a 10, especialmente inferior a 7,5. Los valores  $\eta_a$  0,05 pueden ser inferiores a 10.000.

35 Como se mencionó previamente, las propiedades a tracción de los materiales de polietileno descritos son también importantes, en particular en la dirección transversal. Por tanto, el módulo de tracción en la dirección transversal del polietileno de alta densidad puede ser de al menos 1.000 MPa, p. ej., en el intervalo de 1.050 MPa a 1.400 MPa, preferiblemente de al menos 1.100 MPa, especialmente de al menos 1.160 MPa.

40 La tensión en el punto de fluencia de los polímeros de polietileno de la invención en la dirección transversal también puede ser alta, p. ej., de al menos 25 MPa, preferiblemente de al menos 30 MPa, especialmente de al menos 32 MPa.

También se ha encontrado que los materiales de la invención poseen excelente resistencia a la tracción en la dirección transversal. Por consiguiente, la resistencia a la tracción (TS, del inglés tensile stress) puede ser de al menos 25 MPa, preferiblemente de al menos 30 MPa, especialmente de al menos 35 MPa.

45 Como se indicó antes, el aumento de la cristalinidad se asocia típicamente con una reducción de las propiedades de resistencia al desgarramiento y deformación a la rotura. Aunque el aumento de la cristalinidad puede tener en consecuencia el efecto deseado sobre los valores WVTR, éste se asocia normalmente con una reducción de las propiedades mecánicas y de procesamiento beneficiosas. Se ha encontrado sorprendentemente, que el polímero de polietileno de la invención posee excelentes propiedades de deformación a la rotura y aceptable procesabilidad, pese a ser de mayor densidad y cristalinidad, y a tener menor SHI que los materiales más importantes del mercado.

50 Por tanto, las propiedades de deformación a la rotura de los polímeros de polietileno de la invención en la dirección transversal son de al menos 650%, preferiblemente de al menos 700%, especialmente de al menos 750%. Lo más especial, es que los valores de deformación a la rotura puedan exceder 800%. Los autores de la presente invención también han resaltado que los valores de deformación a la rotura son muy estables. No es poco común, que cuando se realizan ensayos de deformación a las muestras se produzca un fallo al instante de empezar el ensayo. Esto no

5 significa que la muestra tenga un bajo valor de deformación a la rotura, sino que más bien se trata de un problema asociado con la calidad irregular de la película o de un problema con el procedimiento de ensayo de deformación a la rotura. Típicamente por lo tanto, el experto en polímeros repite los ensayos de deformación a la rotura muchas veces (p. ej., 10 veces) para asegurar que se logre un resultado fiable. Se ha encontrado que los polímeros de HDPE de la presente invención fallan sólo muy irregularmente, es decir, el ensayo de deformación a la rotura se puede llevar a cabo repetidamente sin miedo a que la muestra pueda fallar antes de alcanzar una deformación completa. Este descubrimiento indica la uniformidad de la película, particularmente por la uniforme distribución del espesor de la película (no mucha variación del espesor de la muestra).

10 Los polietilenos de alta densidad de la invención se fabrican usando catalizadores de polimerización bien conocidos, p. ej., como se describe en numerosas solicitudes de patentes anteriores.

15 Los polímeros de HDPE se pueden producir usando un catalizador de sitio único, que incluyen metallocenos y no metallocenos bien conocidos, p. ej., un catalizador que comprende un metal coordinado por uno o más ligandos de enlace  $\eta$ . Dichos metales de enlace  $\eta$  son típicamente Zr, Hf ó Ti, especialmente Zr ó Hf. El ligando de enlace  $\eta$  es típicamente un ligando cíclico  $\eta^5$ , es decir, un grupo ciclopentadienilo homo o heterocíclico opcionalmente con sustituyentes fusionados o colgantes. Dichos pro-catalizadores de sitio único preferiblemente de metallocenos, se han descrito ampliamente en la bibliografía científica y de patentes durante aproximadamente 20 años.

El pro-catalizador de metalloceno puede tener la fórmula II:



en la que:

20 cada Cp es independientemente un ligando homo- o heterociclopentadienilo fusionado y/o sustituido o insustituido.

R es un puente de 1 a 7 átomos,

M es un metal de transición de Grupos 3 a 10, preferiblemente de Grupos 4 a 6, tales como Grupo 4, p. ej., Ti, Zr ó Hf, especialmente Hf;

25 Cada X es independientemente un ligando sigma, tal como H, halógeno, o hidrocarbilo, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos o grupos funcionales

n es 0, 1 ó 2, p. ej., 0 ó 1,

m es 1, 2 ó 3, p. ej., 1 ó 2,

q es 1, 2 ó 3, p. ej., 2 ó 3,

en la que  $m + q$  es igual a la valencia de M.

30 La preparación de los metallocenos se puede llevar a cabo según o análogamente a los métodos conocidos en la bibliografía y está dentro de la rutina de los expertos en la técnica. Por tanto, para su preparación véase, p. ej., el documento EP-A-129368, ejemplos de compuestos en los que el átomo de metal lleva un ligando  $-\text{NR}''_2$ , véase p. ej., en los documentos WO-A-9856831 y WO-A-0034341. Para su preparación véase también, p. ej., los documentos EP-A-260130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, 35 WO-A-00/34341, EP-A-423101 y EP-A-537130.

Alternativamente, en un subgrupo adicional de los compuestos metalocénicos, el metal lleva un grupo Cp como se definió antes y adicionalmente un ligando  $\eta^1$  ó  $\eta^2$ , en el que dichos ligandos pueden o no estar puenteados entre sí. Dichos compuestos se describen p. ej., en el documento WO-A-9613529, cuyo contenido se ha incorporado en la presente invención como referencia.

40 Los pro-catalizadores metalocénicos se usan generalmente como parte de un sistema catalítico que incluye también un activador de cocatalizador o catalizador, por ejemplo, aluminóxano, (p. ej., metilaluminóxano (MAO), hexaisobutilaluminóxano y tetraisobutilaluminóxano) o un compuesto de boro (p. ej., un compuesto de fluoroboro, tal como trifenilpentafluoroboro o tetrafenilpentafluoroborato de trifenilcarbenio,  $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}^+\text{B}^-(\text{C}_6\text{F}_5)_4)$ ). La preparación de dichos sistemas catalíticos es bien conocida en la técnica.

45 También puede ser posible fabricar los polímeros de HDPE de la invención usando catálisis con cromo.

Preferiblemente, sin embargo, la composición de polietileno se prepara usando una catálisis de Ziegler-Natta. Los catalizadores de Ziegler-Natta preferidos comprenden un componente de metal de transición y un activador. El componente de metal de transición comprende un metal de Grupo 4 ó 5, del sistema periódico (IUPAC) como un metal activo. Además, puede contener otros metales o elementos, tales como elementos de Grupos 2, 13 y 17. 50 Preferiblemente, el componente de metal de transición es un sólido. Más preferiblemente, se ha soportado sobre un

material de soporte, tal como un portador de óxido inorgánico o haluro de magnesio. Ejemplos de dichos catalizadores se proporcionan, entre otros, en los documentos WO 95/35323, WO 01/55230, EP 810235 y WO 99/51646. Los catalizadores descritos en el documento WO 95/35323 son especialmente útiles puesto que son adecuados para la producción, tanto de polietileno de alto peso molecular como de polietileno de bajo peso molecular. Por consiguiente, se prefiere especialmente que el componente de metal de transición comprenda un haluro de titanio, un compuesto de alcoxi-alquilo-magnesio y un alquil-dihaluro de aluminio, soportado en portador de óxido inorgánico.

En una realización, un catalizador es de tipo Ziegler-Natta, en el que los componentes activos se dispersan y solidifican en un soporte basado en Mg, mediante el método de emulsión/solidificación adaptado al catalizador de PE, p. ej., como se describe en el documento WO 03106510 de Borealis, p. ej., según los principios proporcionados en sus reivindicaciones.

En otra realización preferida, el catalizador es un catalizador en un soporte que no es de sílice, es decir, los componentes activos no están soportados en un soporte de sílice externo. Preferiblemente, el material de soporte del catalizador es un material de soporte basado en Mg. Ejemplos de estos catalizadores de Ziegler-Natta preferidos se describen en el documento EP 0810235.

En principio, se puede usar cualquier método de polimerización que incluya polimerización en disolución, suspensión y en fase gaseosa para producir polímero de polietileno de alta densidad. Es necesario que la temperatura en el reactor de polimerización sea lo suficientemente alta, como para que el catalizador alcance una actividad aceptable. Por otra parte, la temperatura no debe exceder la temperatura de reblandecimiento del polímero. La temperatura por lo tanto, puede estar en el intervalo de 50 a 110°C, preferiblemente de 75 a 105°C, y más preferiblemente de 75 a 100°C.

La presión en el reactor se puede seleccionar para cumplir los objetivos deseados, p. ej., alcanzar una densidad deseada del medio de reacción, alcanzar una concentración de monómero adecuada o mantener los contenidos del reactor en la fase líquida. Por consiguiente, la presión depende de la fase en la que se realiza la reacción. La presión adecuada en la polimerización en suspensión se sitúa en el intervalo de 10 a 100 bares, preferiblemente de 30 a 80 bares.

Preferiblemente, el procedimiento de polimerización tiene lugar en suspensión, opcionalmente en grandes cantidades, o usando un diluyente. En el reactor se pueden introducir etileno y un diluyente inerte (p. ej., un hidrocarburo) junto con el catalizador de polimerización. Se puede introducir hidrógeno en el reactor para controlar el índice de fluidez del polímero. Asimismo, se pueden usar comonómeros para controlar la densidad del polímero. Las cantidades exactas de hidrógeno, si se requiere, y comonómero varían dependiendo del catalizador usado y del MFR y densidad establecidos como meta. De manera adecuada, la relación de hidrógeno con respecto a etileno en la fase fluida es de 50 a 800 mol/kmol y la relación de comonómero con respecto a etileno es de 0 a 300 mol/kmol, preferiblemente de 0 a 200 mol/kmol. Los típicos tiempos de residencia de la suspensión son de 0,5 a 5 horas, p. ej., de 0,5 a 1 h.

Si la polimerización se realiza como una polimerización en suspensión, se puede usar cualquier tipo adecuado de reactor conocido en la técnica. Un reactor de depósito agitado continuo y un reactor de bucle son ejemplos adecuados de tipos de reactores útiles.

Si la composición de polietileno es multimodal (p. ej., bimodal) se puede preparar por mezclado mecánico o por mezclado *in situ*, durante el procedimiento de polimerización del polímero de una manera conocida en la técnica. Preferiblemente, el polímero multimodal se puede preparar por mezclado *in situ* durante un procedimiento de polimerización de múltiples etapas que incluye dos o más reactores, los cuales pueden ser convencionalmente de suspensión, p. ej., de bucle, y/o reactores en fase gaseosa, en cualquier orden. El componente de menor peso molecular y el componente de mayor peso molecular también se pueden preparar en cualquier tipo de reactor y en cualquier orden. Preferiblemente, sin embargo, el componente de menor peso molecular se prepara en primer lugar y el componente de mayor peso molecular se prepara en segundo lugar. Preferiblemente, los polímeros de HDPE multimodal de la invención en una polimerización de dos etapas, en particular una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguida de una polimerización en fase gaseosa en un reactor en fase gaseosa. Un sistema de reactor de bucle y de reactor en fase gaseosa lo comercializa Borealis A/S, Dinamarca con el nombre comercial de sistema de reactor BORSTAR.

Preferiblemente, sin embargo, se producen polímeros de HDPE multimodal, p. ej., en fase de suspensión o en fase gaseosa.

Si se emplean reacciones en fase gaseosa, luego las condiciones son preferiblemente como sigue:

- la temperatura está dentro del intervalo de 50°C a 130°C, preferiblemente entre 60°C y 115°C,
- la presión está dentro del intervalo de 10 a 60 bares, preferiblemente entre 10 bares y 40 bares,
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa en moles de una manera conocida *per se*,
- el tiempo de residencia es típicamente de 1 a 8 horas.

5 Si se desea, la polimerización se puede efectuar de una manera conocida en condiciones supercríticas en la suspensión, preferiblemente en el reactor de bucle, y/o en modo condensado en el reactor en fase gaseosa.

La polimerización en fase gaseosa se puede realizar de una manera conocida en la técnica, tal como en un lecho fluidizado por alimentación de gas o en un lecho agitado mecánicamente. También se puede utilizar una rápida fluidización.

10 Los polímeros de polietileno descritos anteriormente en la presente invención, se pueden emplear en la fabricación de cualquier artículo adecuado p. ej., película, fibra, artículo moldeado, cable, alambre, o tubería. Por tanto, al polímero de polietileno se moldear mediante moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por inyección por soplado y estiramiento, moldeo rotacional, por extrusión. Sin embargo, la manera más preferida de emplear los polietilenos de la invención es en la fabricación de películas.

15 Las películas que comprenden el polímero de polietileno de la invención pueden ser monocapa o multicapa. En una película monocapa, el polietileno puede formar el único componente de la película (distinto a aditivos normales) o el polietileno se puede mezclar con otras poliolefinas, tales como polietileno de baja densidad o polietileno lineal de baja densidad (como se describe a continuación).

20 Las propiedades mecánicas y propiedades de WVTR de las películas de la invención son excelentes. Por ejemplo, la resistencia al desgarramiento en dirección de la máquina de una película que contiene un polietileno de alta densidad de la invención puede ser de al menos 0,15N, preferiblemente superior a 0,19N, especialmente al menos 0,20N, siendo lo más especial al menos 0,22N. Se apreciará que la resistencia al desgarramiento varía dependiendo del espesor de la película. Estos valores por lo tanto, se normalizan para una película de 30 micrómetros formada a partir de HDPE. La película de 30 micrómetros sobre la que se normalizan los valores de resistencia al desgarramiento, se produce según el método descrito en Ejemplo 2 (preparación de película).

25 La WVTR de las películas de la invención puede ser inferior a 4,5 g/m<sup>2</sup>/24h p. ej., inferior a 4,3 g/m<sup>2</sup>/24h, preferiblemente inferior a 4,2 g/m<sup>2</sup>/24h, especialmente inferior a 4 g/m<sup>2</sup>/24h. Se apreciará que la WVTR varía dependiendo del espesor de la película. Estos valores por lo tanto, se normalizan para una película de 30 micrómetros formada a partir de HDPE. La película de 30 micrómetros sobre la que se normalizan los valores de WVTR, se produce según el método descrito en Ejemplo 2 (preparación de película).

30 Visto alternativamente sin embargo, la película poseerá una WVTR dada por la desigualdad:  $WVTR < 135 \frac{[g \cdot \mu m / (24h \cdot m^2)]}{\text{espesor} [\mu m]}$ , particularmente con películas de espesor hasta de 80  $\mu m$ , preferiblemente de 15 a 50  $\mu m$ . Preferiblemente, la WVTR es inferior a  $125 \frac{[g \cdot \mu m / (24h \cdot m^2)]}{\text{espesor} [\mu m]}$ , especialmente inferior a  $120 \frac{[g \cdot \mu m / (24h \cdot m^2)]}{\text{espesor} [\mu m]}$ , p. ej., inferior a  $115 \frac{[g \cdot \mu m / (24h \cdot m^2)]}{\text{espesor} [\mu m]}$ .

35 La composición de la invención se puede mezclar con otros polímeros para formar una mezcla. Por tanto, otros polímeros pueden estar presentes en la capa de la película que comprende HDPE. Los polímeros típicos que pueden estar presentes incluyen LDPE, LLDPE, caucho de etileno-propileno. Dichos polímeros pueden comprender hasta 25% en peso, p. ej., hasta 20% en peso del contenido total de polímero de la capa. Las películas pueden comprender también una mezcla de dos polímeros de HDPE de la invención. Más preferiblemente, sin embargo, el HDPE descrito antes en la invención es la única poliolefina presente en la capa que contiene HDPE (p. ej., menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso de otra poliolefina si está presente). Aún más preferiblemente, el HDPE descrito antes en la invención es esencialmente el único polímero presente en la capa que contiene HDPE (p. ej., menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 1% en peso de otro polímero si está presente). Cuando HDPE es el único polímero presente, la película resultante puede ser altamente homogénea.

45 La capa de la película que comprende HDPE y cualquier otra capa de la película si se considera apropiado, puede comprender aditivos convencionales, tales como antioxidantes, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, estabilizantes de calor, absorbedores de rayos ultravioleta, colorantes, lubricantes, al igual que, agentes procesadores de polímeros.

50 Sin embargo, se ha encontrado sorprendentemente que las películas de la invención pueden funcionar con niveles particularmente bajos de aditivo de estearato. Los estearatos se añaden frecuentemente a películas poliméricas como agentes depuradores ácidos y lubricantes para mejorar la procesabilidad. Los estearatos metálicos adecuados, incluyen estearato de Zn y estearato de Ca, especialmente estearato de calcio. En una realización los autores de la presente invención han encontrado, que cuando se usa los polímeros de HDPE de la invención en la

fabricación de películas poliméricas, la cantidad de estearato que se requiere puede ser inferior a 3.500 ppm, preferiblemente inferior a 2.000 ppm.

5 Aunque las películas de la presente invención son preferiblemente monocapa, pueden comprender múltiples capas (p. ej., comprenden de 2 a 7 capas). Las películas multicapa preferidas comprenden de 2 a 5 capas, especialmente 2 ó 3 capas. En películas multicapa, el HDPE descrito antes en la presente invención puede comprender hasta 3 capas (p. ej., 2).

Como es conocido en la técnica, pueden estar presentes otras capas que pueden tener funciones diferentes en la estructura de la película, es decir, una capa selladora y/o una capa de barrera al oxígeno, p. ej., un PET, poliamida o una capa revestida con Al. Las capas se pueden combinar usando técnicas convencionales de laminación.

10 Las capas convencionales de barrera al agua, tales como PVDC y hoja de aluminio, pueden estar presentes también aunque se prefiere que estén ausentes. Por tanto, en una realización preferida la película de la invención no comprende una capa de barrera adicional.

15 Las películas se pueden fabricar mediante cualquier procedimiento convencional de extrusión de películas conocido en la técnica, que incluyen extrusión de película colada y de película soplada. Por tanto, la película se puede producir por extrusión a través de una boquilla anular y soplar para proporcionar una película tubular, formando una burbuja que es colapsada entre rodillos de laminación tras solidificar. Esta película se puede luego cortar con cuchillas, cortar o convertir (p. ej., entretela) como se desee. Las técnicas convencionales de producción de películas se pueden usar a este respecto. Si la película es una película multicapa, luego las diversas capas son normalmente coextruídas. El experto en la técnica tendrá conocimiento de las condiciones de extrusión adecuadas. Generalmente, sin embargo, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160°C a 240°C, y se enfría soplando gas (generalmente aire) a una temperatura de 10°C a 50°C, para proporcionar una altura de línea de enfriamiento de 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La relación de soplado está generalmente en el intervalo de 2 a 4, preferiblemente de 2,5 a 3.

25 Las películas resultantes pueden tener cualquier espesor convencional en la técnica. Típicamente, las películas tienen un espesor de 6 a 200 micrómetros, preferiblemente de 10 a 150 micrómetros, p. ej., de 20 a 80 micrómetros o de 15 a 50 micrómetros.

30 Las películas de la invención tienen una amplia variedad de aplicaciones, aunque son de especial interés para empaquetar alimentos, p. ej., alimentos secos y especialmente cereales. Por tanto, visto desde otro aspecto más, la invención proporciona el uso de las películas descritas antes, en la fabricación de paquetes para alimentos secos, p. ej., paquetes de cereales.

A continuación, se describirá con detalle la invención en referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

### Ensayos analíticos

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

La MFR<sub>2</sub> se midió según la norma ISO 1133 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg.

La MFR<sub>21</sub> se midió según la norma ISO 1133 a 190°C bajo una carga de 21,6 kg.

40 El módulo de tracción (módulo secante, 0,015-1,05%) se midió según el método ASTM D 882-A en una película de 30 µm. La velocidad de ensayo fue 5 mm/min. La temperatura de ensayo fue 23°C. La anchura de la película fue 25 mm.

La tracción en el punto de fluencia se midió según la norma ISO 527-3. La temperatura de ensayo fue 23°C. La anchura de la película fue 25 mm.

La deformación por tracción a la rotura y resistencia a la tracción se midieron según la norma ISO 527-3. La velocidad de ensayo fue 500 mm/min. La temperatura de ensayo fue 23°C. La anchura de la película fue 25 mm.

45 La WVTR (velocidad de transmisión de vapor de agua) se midió según el método ASTM F 1249 a 38°C y 90% de humedad relativa.

La reología de los polímeros se determinó mediante barrido de frecuencias a 190°C bajo atmósfera de nitrógeno según la norma ISO 6721-10, usando un reómetro dinámico Rheometrics RDAII con geometría de placas paralelas,

placa de 25 mm de diámetro y 1,2 mm de separación. Las mediciones proporcionaron el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), módulo de pérdidas ( $G''$ ) y módulo complejo ( $G^*$ ) junto con la viscosidad compleja ( $\eta^*$ ), todos como una función de la frecuencia ( $\omega$ ). Estos parámetros están relacionados como sigue: para cualquier frecuencia el módulo complejo  $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ . La viscosidad compleja:  $\eta^* = G^*/\omega$ .

- 5 Según la regla empírica de Cox-Merz, para un polímero y temperatura dados, la viscosidad compleja como función de la frecuencia (proporcionada en rad/s) medida mediante este método dinámico, es la misma que la viscosidad como una función de la velocidad de cizalla para un flujo en estado estacionario (p. ej., una capilaridad).

10 El fluidización por cizalla, que es la disminución de la viscosidad con  $G^*$ , resulta más pronunciada cuando se ensancha la distribución de pesos moleculares (por ejemplo, como se midió mediante análisis SEC para polímeros lineales). Esta propiedad puede estar caracterizada por el índice de fluidización por cizalla, SHI, que es la relación de la viscosidad con respecto a la tensión inferior y la viscosidad con respecto a una tensión de cizalla superior. Un polímero con una amplia distribución de pesos moleculares tendrá un SHI superior a 1 en una distribución más estrecha. Dos polímeros de igual anchura de distribución de pesos moleculares según se observa mediante análisis SEC, pero con diferentes pesos moleculares, tendrán un SHI aproximadamente igual. En los ejemplos, se usaron tensiones de cizalla (o  $G^*$ ) de 2,7 y 5, y 210 kPa como base. Por tanto:

$$\text{SHI (2,7/210)} = \eta^* (G^* = 2,7 \text{ kPa}) / \eta^* (G^* = 210 \text{ kPa})$$

#### Resistencia al desgarramiento (determinada como resistencia al desgarramiento de Elmendorf (N))

20 La resistencia al desgarramiento se midió usando el método ISO 6383/2. La fuerza requerida para propagar el desgarramiento a lo largo de la muestra de película se midió usando un dispositivo de péndulo. El péndulo oscila bajo gravedad a través de un arco, desgarrando la muestra desde la incisión precortada. La muestra se sostiene de un lado mediante el péndulo, y del otro lado mediante una mordaza estacionaria. La resistencia al desgarramiento es la fuerza requerida para desgarrar la muestra.

#### Pesos moleculares, distribución de pesos moleculares, Mn, Mw, MWD.

25 Mn, Mw, MWD se midieron mediante GPC según el método siguiente: el peso molecular medio ponderal Mw y la distribución de pesos moleculares (MWD = Mw/Mn en la que Mn es el peso molecular medio numérico y Mw es el peso molecular medio ponderal Mw) se midieron según un método basado en la norma ISO 16014-4:2003. Se usó un instrumento Waters de 150 CV plus con la columna 3 x HT&E styragel de Waters (divinilbenceno) y triclorobenceno (TCB) como disolvente a 140°C. El conjunto de la columna se calibró usando una calibración universal con patrones estrechos de MWD PS (constante de Mark Howings K:  $9,54 \cdot 10^{-5}$  y a: 0,725 para PS, y K:  $3,92 \cdot 10^{-4}$  y a: 0,725 para PE).

#### Polidispersidad

El índice de polidispersidad PI se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{PI} = 10^5 \text{ Pa/GC (PI= 100.000 Pa/GC)}$$

en la que GC en Pa es el módulo de punto de cruce en el que  $G' = G'' = \text{GC}$ .

- 35 Las mediciones reológicas se realizaron según la norma ISO 6421-10. Las mediciones se realizaron a 220°C y 200°C.  $G'$  y  $G''$  indican módulo almacenamiento y módulo de pérdidas, respectivamente. Las mediciones se realizaron con un reómetro Physica MCR 300 con una geometría de placas paralelas, con un diámetro de placas de 25 mm, y una distancia entre placas de 1,8 mm.

#### Ejemplo 1 preparación de HDPE

- 40 En un reactor de bucle con un volumen de 500 dm<sup>3</sup> se introdujeron de manera continua isobutano, etileno e hidrógeno. Además, el catalizador de polimerización preparado aparte según el Ejemplo 3 del documento WO 95/35323 se introdujo en el reactor junto con el trietil aluminio, de manera que la relación en moles del aluminio en el activador con respecto al titanio en el componente sólido fue 15. El reactor de bucle se hizo funcionar a 96°C de temperatura y 60 bares de presión. El contenido de etileno, en la fase fluida en el reactor de suspensión fue 8,5% en peso y la relación de hidrógeno con respecto a etileno fue 0,210 kgH<sub>2</sub>/ton C2. El polímero producido en el reactor de bucle tenía un MFR<sub>2</sub> de 0,9 g/10 min, y un MFR<sub>21</sub> de 27 g/10 min y una densidad de 958 kg/m<sup>3</sup>. Las velocidades de alimentación de etileno y catalizador se ajustaron de manera que la velocidad de producción fuese de 30 kg/h.

El polímero en polvo se recuperó y mezcló con 1.500 ppm de Irganox B215 y 3.500 ppm de estearato de calcio. La mezcla de extruyó y granuló en una extrusora de doble husillo ZSK 70 fabricada por Werner y Pfleiderer.

**Ejemplo 2 preparación de la película**

5 Se fabricaron películas de 30 µm en una línea de co-extrusión de películas sopladas de 3 capas, de Windmoller y Holscher (se aplica a todas las mediciones anteriores y siguientes de WVTR, propiedades de resistencia al desgarramiento y también las demás propiedades mecánicas) con una abertura de boquilla de 1,2 mm. Todas las tres capas contenían el mismo material de HDPE puro.

La relación de soplado (BUR, del inglés blow up ratio) fue 3:1.

La altura de línea de enfriamiento (FLH; del inglés frost line height) fue 70 cm por encima de la boquilla.

10 El perfil de temperatura fue 200°C plano.

La velocidad de producción fue 120 kg/h.

Enfriamiento interno de burbuja (IBC, del inglés internal bubble cooling) fue suministrado.

**Ejemplo 3**

15 El polímero y las películas de los Ejemplos 1 y 2 se compararon con un HDPE producido por catalizadores disponible comercialmente y HDPE de catalizadores Ziegler-Natta disponible comercialmente. Los resultados se presentan en la Tabla 1, a continuación.

		HDPE comercial	HDPE comercial de catalizadores de ZN	Ejemplo 1
	Unidad			
MFR <sub>2</sub>	g/10 min	1,2	0,5	0,9
Densidad	kg/m <sup>3</sup>	958	954	958
Propiedades a tracción en TD				
Módulo de tracción	MPa	1.140	1.115	1.185
Tensión en el punto de fluencia	MPa	29	30	34,5
Resistencia a tracción	MPa	26	25	42,5
Deformación a la rotura (promedio entre un número de ensayos)	%	493	616	821
Valores normalizados a 30 µm				
Resistencia al desgarramiento de Elmendorf en MD	N	0,11	0,19	0,24
Velocidad de transmisión de vapor de agua, WVTR	g/m <sup>2</sup> *24h	4,6	4,4	3,6
Permeabilidad al oxígeno	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> *24h	3.100	3.000	2.100
Resultados reológicos y GPC				
Mw		120.000	190.000	140.000
Mn		15.000	21.000	30.000
MWD		8	9	5
G' (5,0 kPa)		2.600	1.700	1.200
PI		1,6	1,3	0,8
SHI (2,7/210) eta 0,05		21	13	5,7
		12.887	15.141	8.995

Se observa claramente que el primer polímero del Ejemplo 1 posee mayor cristalinidad (densidad) y de ahí que su película (Ej. 2) posea mayor WVTR. Simultáneamente, el HDPE posee una mejorada deformación a la rotura. La permeabilidad al oxígeno es también menor que la de los productos comerciales del mercado.

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Un homopolímero o copolímero de polietileno de alta densidad con al menos una alfa-olefina de C<sub>3-20</sub>, en que dicho polímero tiene una MFR<sub>2</sub> de 0,05 a 10 g/10 min, una densidad de al menos 940 kg/m<sup>3</sup> y una deformación a la rotura (medida según la norma ISO 527-3) en dirección transversal de al menos 650% y donde dicho polímero se formula para formar una película con un espesor de 30 micrómetros, una WVTR inferior a 4,5 g/m<sup>2</sup>/24h según el método ASTM F 1249 a 38°C y 90% de humedad,
- 2.** Un polietileno de alta densidad según la reivindicación 1, que tiene una resistencia al desgarramiento de Elmendorf en dirección de la máquina superior a 0,19N (ISO 6838/2).
- 3.** Un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un homopolímero.
- 10 **4.** Un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es unimodal.
- 5.** Un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una densidad de al menos 955 kg/m<sup>3</sup>.
- 6.** Un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se forma usando catálisis de Ziegler-Natta.
- 15 **7.** Un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un Mn de 20.000 a 60.000.
- 8.** Un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un Mw/Mn de 4 a 7.
- 9.** Un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una deformación a la rotura en la dirección transversal de al menos 700%.
- 20 **10.** Un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se formula para formar una película con un espesor de 30 micrómetros, una WVTR inferior a 4 g/m<sup>2</sup>/24h según el método ASTM F 1249 a 38°C y 90% de humedad.
- 11.** Un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se formula para formar una película con un espesor de 30 micrómetros, una resistencia al desgarramiento de Elmendorf en dirección de la máquina superior a 0,20N (ISO 6838/2).
- 25 **12.** Un artículo o película que comprende un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 13.** Uso de un polímero o película como se describió antes en la presente invención, para empaquetamiento, p. ej., empaquetamiento de alimentos secos, especialmente empaquetamiento de cereales.