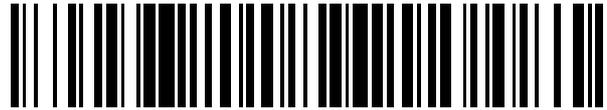


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 446**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2011 E 11785161 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.11.2014 EP 2605907**

54 Título: **Película multicapa de polipropileno/polietileno con adhesión mejorada**

30 Prioridad:

16.08.2010 EP 10382232

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

23.12.2014

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**NIETO, JESUS y
PEREZ, MARIO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 525 446 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 multicapa de polipropileno/polietileno con adhesión mejorada

Referencia Cruzada a Solicitudes Relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Europea N°. EP10382232, presentada el 16 de agosto de 2010.

Campo de la Invención

10 La presente solicitud se refiere a una estructura multicapa en la que al menos una primera capa comprende de forma predominante polipropileno y al menos una segunda capa, que es adyacente a la primera capa, comprende de forma predominante polietileno que tiene una densidad menor que $0,935 \text{ g/cm}^3$, caracterizándose la estructura multicapa por tener una adhesión mejorada entre las capas primera y segunda. La adhesión mejorada se obtiene incorporando, al menos 5 % en peso de una resina de poliuretano que tiene una densidad de $0,940 \text{ g/cm}^3$ o más en la primera capa, la segunda capa o en ambas.

Antecedentes y Sumario de la Invención

15 El polietileno se usa ampliamente en aplicaciones de película por su claridad, flexibilidad, rigidez, aptitud de sellado térmico, resistencia a impactos, resistencia al desgarro y propiedades organolépticas.

20 El polietileno se puede someter a co-extrusión, laminado y se puede unir a otras poliolefinas tales como por ejemplo polipropileno, con el fin de conferir rigidez a la película. No obstante, generalmente se percibe que el polietileno es difícil de adherir a polipropileno de buena manera. Se ha descubierto que este problema de adherencia pobre a las capas de polipropileno es particularmente pronunciado para polietileno que tiene una densidad menor que aproximadamente $0,935 \text{ g/cm}^3$. Por consiguiente, normalmente se recomienda usar una capa de unión entre las capas de polietileno y polipropileno para garantizar la adhesión adecuada. Las capas de unión añaden coste y complejidad a las películas y, de este modo, se buscan técnicas para mejorar la adhesión sin el uso de capas de unión.

25 El documento WO 03/031509 se refiere al control de adhesión de polietileno sobre polipropileno sin aditivos de unión, en co-extrusión, laminado o mezcla.

Se ha descubierto que la adición de una cantidad menor de polietileno que tiene una densidad mayor que $0,940 \text{ g/cm}^3$ bien a una capa de polipropileno o bien a una capa de polietileno de baja densidad (definida para hacer referencia a polietileno que tiene una densidad menor que $0,935 \text{ g/cm}^3$) o a ambas, mejora la adherencia de unas capas con otras.

30 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una película multicapa como se define en la reivindicación 1. En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de mejora de la adherencia como se define en la reivindicación 14.

35 Por consiguiente, se proporciona una película multicapa que comprende una primera capa y una segunda capa. La primera capa comprende de manera predominante polipropileno mientras que la segunda capa comprende de manera predominante polietileno que tiene una densidad menor o igual que aproximadamente $0,935 \text{ g/cm}^3$. La película multicapa se caracteriza por tener una primera capa o una segunda capa o tanto la primera capa como la segunda capa que comprenden de manera adicional al menos 5 % (en peso de la primera o segunda capa) de un polietileno que tiene una densidad mayor o igual que aproximadamente $0,940 \text{ g/cm}^3$.

40 Se proporciona un método para mejorar la adhesión entre una capa de polipropileno y una capa de polietileno. El método comprende añadir cinco por ciento (en peso de la capa) de un material polimérico a la capa de polipropileno, la capa de polietileno o tanto la capa de polipropileno como la capa de polietileno, en el que el material polimérico comprende al menos 50 por ciento (en peso del tercer material polimérico) de unidades procedentes de etileno, y tiene una densidad mayor o igual que $0,940 \text{ g/cm}^3$.

Descripción Detallada de la Invención

45 **Métodos Analíticos:**

A menos que se indique lo contrario, se usan los siguientes métodos analíticos en la presente invención:

Se mide la tasa de flujo en masa fundida (MFR) para polímeros que comprenden al menos 50 por ciento en peso de unidades procedentes de polipropileno de acuerdo con ASTM D1238, 2,16 kg, 230 °C.

50 Se mide el índice en masa fundida (MI) para polímeros que comprenden al menos 50 por ciento en peso de unidades procedentes de etileno de acuerdo con ASTM D1238, 2,16 kg, 190 °C.

Se determina la densidad de acuerdo con ASTM D-792.

Se define la expresión distribución de peso molecular o "MWD" como la proporción de peso molecular medio expresado en peso con respecto a peso molecular medio expresado en número (M_w/M_n). M_w y M_n se determinan de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica usando cromatografía de permeabilidad de gel de alta temperatura (GPC).

Se determina la resistencia al descascarillado de acuerdo con el método descrito en la sección Experimental.

Las películas multicapa de la presente invención comprenden una primera capa que está formada principalmente por un polímero de polipropileno. Para los fines de la presente invención, un polímero de polipropileno es uno en el que más que 50 por ciento (en peso del polímero) del polímero comprende una unidad procedente de propileno. Para los fines de la presente invención, la expresión "polímeros de polipropileno" incluye homopolímero de polipropileno, copolímeros aleatorios de propileno con una o más alfa-olefinas adicionales (preferentemente etileno o una alfa-olefina C_4-C_{10}), copolímeros de impacto de polipropileno y combinaciones de dos o más de los anteriores.

De manera ventajosa, el polímero basado en etileno puede ser un homopolímero de polipropileno o un copolímero aleatorio basado en propileno (para los fines de la presente invención, el término "copolímero" incluye terpolímeros). Preferentemente, el homopolímero preferido o copolímero aleatorio de polipropileno tiene una tasa de flujo en masa fundida (medida de acuerdo con ASTM D1238, 2,16 kg, 230 °C) de 0,5 a 30 g/10 minutos, más preferentemente de 5 a 10, del modo más preferido mayor o igual que 8 a 10 g/10 minutos.

El homopolímero de polipropileno puede ser un homopolímero isotáctico de polipropileno que tiene una isotacticidad de aproximadamente 89 a 99 % (medido por medio de espectroscopia RMN ^{13}C usando meso pentadas).

El homopolímero preferido o el copolímero aleatorio de polipropileno usado en la capa de polipropileno tiene una densidad mayor o igual que 0,89 g/cc y puede ser de hasta un máximo preferido de 0,91 g/cc.

El homopolímero preferido o copolímero aleatorio de polipropileno usado en la capa de polipropileno tiene un valor de MWD mayor o igual que 2,5, preferentemente mayor o igual que 3,5.

El homopolímero preferido o copolímero aleatorio de polipropileno usado en la capa de polipropileno de las películas de la presente invención se puede producir de manera ventajosa usando catalizadores de Ziegler-Natta o de metaloceno.

Preferentemente, el polipropileno comprende al menos un 80 % de homopolímero de polipropileno, copolímero de impacto de propileno o copolímero aleatorio de polipropileno, más preferentemente al menos 90 % de homopolímero de polipropileno, copolímero de impacto de propileno o copolímero aleatorio de polipropileno y puede comprender esencialmente todo el material polimérico usado en la capa de polipropileno.

Ejemplos de homopolímero de polipropileno apropiado incluyen DX5E66, o H357-09RSB producido por The Dow Chemical Company y ejemplos de copolímeros de polipropileno aleatorios apropiados incluyen DS6D21, DS6D81 y INSPIRE™ 361 producidos por The Dow Chemical Company y ejemplos apropiados de copolímeros de impacto de propileno incluyen INSPIRE™ 137 también producido por The Dow Chemical Company.

Cuando la capa de polipropileno comprende una o más resinas diferentes del homopolímero de propileno o copolímero aleatorio de polipropileno, se deberían seleccionar las otras resinas para que fueran compatibles con el homopolímero de polipropileno o copolímero aleatorio de polipropileno. Resinas apropiadas incluyen elastómeros o plastómeros basados en propileno, materiales de polietileno que tienen una densidad menor que 0,935 g/cm³, y copolímeros de etileno polares tales como etileno-acetato de vinilo o etileno-ácido acrílico.

La capa de polipropileno puede contener otros aditivos tales como aceite mineral u otros plastificantes. Generalmente, otros aditivos conocidos en la técnica incluyen materiales tales como materiales de relleno inorgánicos, materiales de relleno conductores, pigmentos, agentes de nucleación, clarificadores, antioxidantes, neutralizantes de ácidos, retardadores de llama, absorbedores ultravioleta, coadyuvantes de procesamiento tales como estearato de cinc, coadyuvantes de extrusión, aditivos de deslizamiento, modificadores de permeabilidad, agentes anti-estáticos, aditivos anti-formación de bloques y otros polímeros termoplásticos.

También, se contempla que se pueden usar combinaciones de dos o más polímeros diferentes basados en etileno en la capa de polipropileno.

Las películas multicapa de la presente invención comprenden una segunda capa que está formada principalmente por un polímero de polietileno que tiene una densidad menor o igual que 0,935 g/cm³. Para los fines de la presente invención, un polímero de polietileno es uno en el que más que un 50 por ciento (en peso del polímero) del polímero comprende unidades procedentes de etileno. Los polímeros de polietileno incluyen polietileno de baja densidad de tipo polietileno de baja densidad de alta presión (LDPE), polietileno de baja densidad lineal catalizado por Ziegler Natta (LLDPE), polietileno de baja densidad lineal catalizado por sitio único (incluyendo metalocenos) (m-LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), con tal de que MDPE tenga una densidad no mayor que 0,935 g/cm³, y

copolímeros de etileno y copolímero polar tal como etileno-acetato de vinilo o etileno-ácido acrílico, así como combinaciones de dos o más de los anteriores. Generalmente, estas resinas de polietileno usadas en la segunda capa se conocen en la técnica.

5 "LDPE" también se denomina "polímero de etileno de alta presión" o "resina de tipo baja densidad y alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define para hacer referencia a que el polímero está parcial o completamente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase por ejemplo el documento US 4.599.392). Normalmente, los copolímeros de etileno con un comonomero polar tal como etileno-acetato de vinilo o etileno-ácido acrílico están formados en condiciones de proceso similares a las que generalmente se conocen en la técnica.

10 Se entiende que "polietileno de Baja Densidad Lineal" o "LLDPE" significa cualquier copolímero u homopolímero de polietileno lineal (incluyendo lineal, sustancialmente lineal, homogéneamente ramificado o heterogéneamente ramificado). El PE de baja densidad lineal puede estar formado por medio de cualquier proceso tal como fase gas, fase de disolución, o suspensión o sus combinaciones. El PE de baja densidad lineal puede consistir en uno o más componentes, cada uno de los cuales es también PE de baja densidad lineal.

15 De igual forma, se entiende que polietileno de densidad media ("MDPE") y polietileno de densidad elevada ("HDPE") significan cualquier copolímero u homopolímero de polietileno lineal. LLDPE, MDPE y HDPE son materiales similares que difieren en la densidad de acuerdo con la cantidad de incorporación de monómero. Para los fines de la presente invención, se pretende que "LLDPE" indique polietileno lineal que tiene una densidad de hasta aproximadamente $0,935 \text{ g/cm}^3$, se pretende que "MDPE" indique polietileno lineal que tiene una densidad dentro del intervalo de $0,935 \text{ g/cm}^3$ a $0,950 \text{ g/cm}^3$ y se pretende que "HDPE" indique polietileno lineal que tiene una densidad mayor que $0,950 \text{ g/cm}^3$.

20 El tercer polímero requerido para su uso en la presente invención es un polietileno que tiene una densidad mayor o igual que $0,940 \text{ g/cm}^3$. El tercer polímero se puede añadir a cualquier capa de polipropileno o capa de polietileno de baja densidad o tanto a la capa de polipropileno como a la capa de polietileno. Se debería añadir el tercer polímero en una cantidad de cinco por ciento (5 %) o más en peso de al menos una capa a la cual se añade. De manera ventajosa, el polietileno de alta densidad se puede añadir en una cantidad de hasta, e incluyendo, 20 % en peso de la primera capa o hasta, e incluyendo, 40 % en peso en la segunda capa. Para la primera capa, se prefiere que el tercer polímero se añada en una cantidad de 5 a 20 %, en peso de la primera capa, más preferentemente de 7 a 10 %.

25 30 Para la segunda capa, es preferible que el tercer polímero se añada en una cantidad de 5 a 20 % en peso de la segunda capa, del modo más preferido de 10 a 18 %.

Es preferible que el polietileno de alta densidad usado como tercer polímero en la presente invención tenga una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,5 o menos y un peso molecular medio expresado en peso (Mw) de 100.000 o mayor, más preferentemente de 150.000 o mayor, e incluso más preferentemente de 250.000 o mayor.

35 El polietileno que tiene una densidad mayor o igual que $0,940 \text{ g/cm}^3$ para su uso como tercer polímero de la presente invención puede ser un MDPE, un HDPE o combinaciones de los anteriores.

Las estructuras de película de la presente invención se caracterizan por tener la primera capa adyacente a la segunda capa, lo que significa que no existe capa intermedia, tal como una capa de unión entre la primera y la segunda capas.

40 Las estructura de película de la presente invención pueden comprender capas adicionales, con tal de que no estén entre la primera capa y la segunda capa. Dichas capas pueden ser capas de poliolefina adicionales, incluyendo capas que sean idénticas bien a la primera capa o bien a la segunda capa.

Ejemplos

Se usan las siguientes resinas en los siguientes ejemplos:

45 La Resina A es un copolímero de impacto de polipropileno que tiene una tasa de flujo en masa fundida (230 °C, 2,16 kg) de 0,4 g/10 minutos, y una densidad de $0,90 \text{ g/cm}^3$, disponible comercialmente en The Dow Chemical Company como INSPIRE™ 114.

La Resina B es un LLDPE de etileno/1-octeno catalizado por Ziegler Natta que tiene un índice en masa fundida (190 °C, 2,16 kg) de 1,05 g/10 minutos y una densidad de $0,919 \text{ g/cm}^3$.

50 La Resina C es LDPE formado bajo presión elevada; proceso de radicales libres que tiene un índice en masa fundida (190 °C, 2,16 kg) de 0,9 g/10 minutos y una densidad de $0,921 \text{ g/cm}^3$.

La Resina D es HDPE que tiene un índice en masa fundida (190 °C, 5 kg) de 0,3 g/10 minutos y una densidad de $0,958 \text{ g/cm}^3$.

ES 2 525 446 T3

La Resina E es HDPE que tiene un índice en masa fundida (190 °C, 2,16 kg) de 0,4 g/10 minutos y una densidad de 0,958 g/cm³.

La Resina F es un LLDPE de etileno/1-octeno catalizado por sitio único que tiene un índice en masa fundida (190 °C, 2,16 kg) de 1,0 g/10 minutos y una densidad de 0,885 g/cm³.

- 5 La Resina G es polietileno de densidad ultra baja con un índice en masa fundida (190 °C, 2,16 kg) de 1,0 dg/minuto y una densidad de 0,912 g/cm³.

Se usan las resinas anteriores para preparar una serie de películas como se presenta en la Tabla 1. Las películas se someten a co-extrusión en un dispositivo de extrusión de película colada Collin CR 136/350 equipado con dos dispositivos de extrusión, uno con un diámetro de barril de 25 mm y el otro con un diámetro de barril de 30 mm, y un rodillo de enfriamiento inactivado con agua. Se recoge la película sometida a extrusión a una velocidad de aproximadamente 3,5 m/minuto. Los perfiles de temperatura son 230, 250, 250, 250 y 250 °C para el dispositivo de extrusión que contiene polipropileno, y 200, 220, 230, 230 y 230 °C para el dispositivo de extrusión que contiene LLDPE y 240 °C para la boquilla. En el caso de extrusión de LDPE, se ajusta el perfil de temperatura a 180, 190, 200, 210 y 220 °C y la temperatura de la boquilla a 220 °C. El espesor de película es de aproximadamente 200 µm. Se mezcla el tercer componente (HDPE o MDPE) por medio de mezcla de pellas del tercer componente con pellas del primer y/o segundo componente y agitando durante 5 minutos antes de la adición al dispositivo de extrusión. Se almacenan las películas durante dos días a temperatura de laboratorio antes del análisis.

Posteriormente, se evalúan estas películas para determinar la resistencia al descascarillado entre las capas. Antes de llevar al cabo el ensayo de descascarillado, se prensan en caliente dos películas, cada una con un espesor de 500 micrómetros, como láminas traseras de las películas sometidas a co-extrusión, con el fin de evitar el estiramiento de la muestra durante la medición. En el presente Ejemplo las láminas traseras están formadas por un copolímero de etileno/1-octeno con un índice en masa fundida de 1,0 dg/minuto y una densidad de 0,916 g/cm³, pero también se puede usar otro material que selle razonablemente bien tanto PE como PP, o cualquier lámina rígida que se pueda pegar tanto a PE como a PP. Las láminas traseras pueden tener proyecciones sobre el lado que no está en contacto con las películas sometidas a co-extrusión con el fin de facilitar el ensayo de descascarillado. Posteriormente, se prensan muestras de quince mm de ancho por 100 mm de largo de las películas, en condiciones de presión de 160 °C, 16 bar durante 35 segundos. Para iniciar el descascarillado, cuando sea posible, en primer lugar se tira ligeramente de las proyecciones con la mano. A continuación, usando el dispositivo de ensayo de tracción (Instron), se tira de las proyecciones de las capas de lámina trasera a una velocidad constante de 125 mm/min. La distancia inicial entre los elementos de fijación es de 35 mm. Una curva de fuerza vs estiramiento muestra un aumento rápido inicial de la fuerza, seguido de una zona de estabilización en la que la fuerza alcanza una meseta. Se someten a ensayo al menos cinco muestras de ensayo para cada muestra y se presenta la fuerza aplicada media (en N) en esta zona de meseta estabilizada, registrada para 10 cm de descascarillado de película para cada ejemplo de la Tabla 1.

35 **Tabla 1**

Ejemplo	Capa 1	Capa 2	Fuerza de Descascarillado (N)
Comparativo 1	100 % de Resina A	100 % de Resina B	1,3
1	80 % A / 20 % D	100 % de Resina B	4,5
2	100 % de Resina A	90 % B / 10 % E	5,4
Comparativo 2	100 % de Resina A	100 % de Resina C	0,3
Comparativo 3	100 % de Resina A	80 % C / 20 % F	0,6
Comparativo 4	100 % de Resina A	100 % de Resina G	1,1
3	100 % de Resina A	90 % G / 10 % D	3,7

REIVINDICACIONES

- 1.- Una película multicapa que comprende:
- 5 a) una primera capa que comprende más que 50 por ciento (en peso de la primera capa) de un polímero de polipropileno, en el que el polímero de polipropileno es uno en el que más que 50 por ciento (en peso del polímero) del polímero comprende una unidad procedente de propileno;
- b) una segunda capa que comprende más que 50 por ciento (en peso de la segunda capa) de un polímero de polietileno que tiene una densidad menor o igual que $0,935 \text{ g/cm}^3$, en el que un polímero de polietileno es uno en el que más que 50 por ciento (en peso del polímero) del polímero comprende unidades procedentes de etileno;
- 10 en el que la primera capa es adyacente a la segunda capa, lo que significa que no existe capa intermedia tal como una capa de unión entre dichas capas primera y segunda;
- caracterizado por que dicha primera capa, la segunda capa o tanto la primera capa como la segunda capa contiene(n) al menos 5 por ciento (en peso de la capa) de un material polimérico adicional, en el que el material polimérico adicional es un polímero de polietileno que tiene una densidad mayor o igual que $0,940 \text{ g/cm}^3$, en el que el polímero de polietileno es uno en el que más que 50 por ciento (en peso del polímero) del polímero comprende unidades procedentes de etileno.
- 15 2.- La película multicapa de la reivindicación 1, en la que el material polimérico adicional es HDPE o MDPE.
- 3.- La película multicapa de la reivindicación 1, en la que la primera capa comprende de 5 a 20 % (en peso de la primera capa) de material polimérico adicional.
- 4.- La película multicapa de la reivindicación 1, en la que la segunda capa comprende de 5 a 40 % (en peso de la segunda capa) de material polimérico adicional.
- 20 5.- La película multicapa de la reivindicación 1, en la que el material polimérico adicional tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 2,5 o menos.
- 6.- La película multicapa de la reivindicación 2, en la que el material polimérico adicional tiene un peso molecular medio expresado en peso (Mw) de 100.000 o mayor.
- 25 7.- La película multicapa de la reivindicación 6, en la que el material polimérico adicional tiene un peso molecular medio expresado en peso (Mw) de 150.000 o mayor.
- 8.- La película multicapa de la reivindicación 7, en la que el material polimérico adicional tiene un peso molecular medio expresado en peso (Mw) de 250.000 o mayor.
- 9.- La película multicapa de la reivindicación 1, que además comprende una o más capas adicionales.
- 30 10.- La película multicapa de la reivindicación 1, en la que la película multicapa tiene un espesor dentro del intervalo de 20 a $300 \mu\text{m}$.
- 11.- La película multicapa de la reivindicación 1, en la que la primera capa tiene un espesor dentro del intervalo de 2 a $280 \mu\text{m}$.
- 35 12.- La película multicapa de la reivindicación 1, en la que la segunda capa tiene un espesor dentro del intervalo de 2 a $280 \mu\text{m}$.
- 13.- La película multicapa de la reivindicación 1, que además se caracteriza por tener una resistencia de descascarillado entre la primera capa y la segunda capa mayor que 3,0 N.
- 14.- Un método de mejora de la adherencia entre una primera capa de película y una segunda capa de película, en el que la primera capa de película comprende una predominancia de polímero de polipropileno, y en el que la segunda capa de película comprende una predominancia de un polímero de polietileno que tiene una densidad menor o igual que $0,935 \text{ g/cm}^3$; en el que la mejora comprende añadir un material polimérico adicional a la primera capa, la segunda capa o tanto la primera capa como la segunda capa, en el que el material polimérico adicional es un polímero de polietileno que tiene una densidad mayor o igual que $0,940 \text{ g/cm}^3$, y en el que el material polimérico adicional se añade en una cantidad de al menos un 5 % en peso de la primera capa, la segunda capa o tanto la primera como la segunda capa, en el que el polímero de polietileno es uno en el que más que 50 por ciento (en peso del polímero) del polímero comprende unidades procedentes de etileno y en el que el polímero de polipropileno es uno en el que más que 50 por ciento (en peso del polímero) del polímero comprende una unidad procedente de propileno.
- 40 45