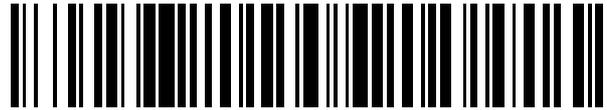


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 872**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2006 E 06706196 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 1853426**

54 Título: **Estructuras multicapa**

30 Prioridad:

25.01.2005 EP 05100467

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

09.02.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STADLBAUER, MANFRED;
REICHEL, NORBERT;
PHAM, TUNG y
WOLFSBERGER, ANTON**

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 558 872 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

Estructuras multicapa

La presente invención se refiere a estructuras multicapa que están compuestas por al menos dos capas, en las que al menos una capa comprende un polímero de etileno y al menos una capa adicional comprende un copolímero al azar de propileno que tiene ramificaciones de cadena larga.

Muchas aplicaciones requieren la combinación de propiedades, típicas para homo y copolímeros de polietileno tales como dureza, propiedades ópticas, resistencia al impacto, comportamiento de sellado y resistencia en estado fundido, con las propiedades del polipropileno tales como rigidez, resistencia química y resistencia a la temperatura. Sin embargo, la adhesión de polietileno y polipropileno es débil, lo que limita las propiedades de estructuras multicapa que comprenden polietileno y polipropileno. Una película multicapa, película soplada, recubrimientos de extrusión, tuberías, artículos moldeados por soplado o moldeados por inyección no alcanzan su rendimiento máximo debido a una falta de adhesión de fases entre polietileno y polipropileno. Una adhesión de fases mejorada es útil en aplicaciones de alambres y cables tales como recubrimientos para cables coaxiales, cables multipares para datos o telecomunicaciones, cables de fibra óptica (por ejemplo construcciones de tubo protector, tubo ajustable, tubo central y núcleo ranurado), especialmente para construcciones multicapa compuestas por múltiples materiales.

También se requiere una buena adhesión de fases entre polietileno y polipropileno para revestimiento de cables, en particular revestimiento multicapa, con por ejemplo un recubrimiento de superficie de polipropileno para lograr un aumento de la resistencia a los roedores.

Los documentos WO 01/53078 A; US 2002/006482 A1, US 2002/156193 A1, US-A-5591785, EP-A-0384431, Zimm *et al* "The dimensions of chain molecules containing branches and rings" Journal of Chemical Physics, Nueva York, NY, EE.UU., vol. 1, n.º 12, diciembre de 1949, páginas 1301-1314; y Poon *et al* "Adhesion of polyethylene blends to a polypropylene" Polymer, Elsevier Science Publishers, RU, vol. 45, n.º 3, febrero de 2004, páginas 893-903 también dan a conocer estructuras multicapa.

Objeto de la invención

Por tanto, el objeto de la invención es proporcionar una estructura multicapa, que tiene una adhesión mejorada entre capas que comprenden polietileno y capas que comprenden polipropileno.

El objeto anterior se logró mediante una estructura multicapa, que comprende

a) al menos una capa A que comprende un polímero de etileno,

b) al menos una capa B que comprende un copolímero al azar de propileno que tiene un índice de ramificación $g' \leq 0,90$, en la que la capa B es inmediatamente adyacente a la capa A, en la que el copolímero al azar comprende del 1% en peso al 6% en peso de etileno, cuando el comonomero es etileno.

Sorprendentemente, las estructuras multicapa de la invención se caracterizan por una adhesión de fases mejorada entre la al menos una capa A que comprende polietileno y la al menos una capa B que comprende polipropileno. La buena adhesión de fases se muestra por sí misma mediante varias propiedades que están directa o indirectamente relacionadas con la resistencia de la unión entre la capa de polietileno y la de polipropileno. Estas propiedades incluyen resistencia de sellado, resistencia al desgarro, propiedades de impacto (incluyendo caída de dardo), estabilidad de superficie y comportamiento de blanqueamiento.

Según la invención, el copolímero al azar de propileno de la capa B tiene ramificaciones de cadena larga. La cantidad de ramificación se determina usando el índice de ramificación promedio en peso g' del copolímero de propileno ramificado. El índice de ramificación promedio en peso g' se define como $g' = [IV]_{br}/[IV]_{lin}^{M_w}$ en la que g' es el índice de ramificación promedio en peso, $[IV]_{br}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno ramificado y $[IV]_{lin}$ es la viscosidad intrínseca del polipropileno lineal que tiene sustancialmente el mismo peso molecular promedio en peso que el polipropileno ramificado. Se conoce bien en la técnica que a medida que el valor de g' disminuye, la ramificación aumenta. Véase B.H. Zimm y W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949).

Normalmente, el índice de ramificación g' del copolímero al azar de propileno que se usa para las estructuras multicapa de la presente invención está en el intervalo de desde 0,60 hasta 0,90.

Preferiblemente, el índice de ramificación g' del copolímero al azar de propileno que se usa para las estructuras multicapa de la presente invención es inferior a 0,88.

Más preferiblemente, el índice de ramificación g' del copolímero al azar de propileno que se usa para las estructuras multicapa de la presente invención es inferior a 0,85.

Lo más preferiblemente, el índice de ramificación g' del copolímero al azar de propileno que se usa para las estructuras multicapa de la presente invención es inferior a 0,80.

- Según un importante aspecto de la invención, la capa B es inmediatamente adyacente a la capa A. Se observó que para lograr una buena adhesión de fases entre la capa B y la capa A, no es necesario usar una capa de adhesivo intermedia. Esto permite producir las estructuras multicapa de la invención de manera más económica que con el uso de capas de adhesivo. Una ventaja adicional de no tener que usar una capa de adhesivo es que se evita cualquier posible efecto perjudicial que podría tener la capa de adhesivo sobre por ejemplo las propiedades ópticas, la idoneidad para aplicaciones de contacto con alimentos, etc.
- Preferiblemente, el copolímero al azar de la capa B de la presente invención es un copolímero de propileno con etileno y/o α -olefinas que tienen 4-12 átomos de carbono.
- Preferiblemente, el copolímero al azar de propileno tiene una MFR de 0,1 a 50 g/10 min (230°C, 2,16 kg).
- 10 Preferiblemente, el comonomero en el copolímero al azar de propileno es etileno. En este caso, el copolímero al azar de propileno tiene un contenido en etileno del 1 al 6% en peso.
- Se ha observado que el contenido en etileno preferido es el más adecuado para mejorar las propiedades adhesivas de la capa B que comprende el copolímero al azar de propileno que tiene un índice de ramificación $g' \leq 0,90$ y la capa A que comprende el polímero de etileno. El copolímero al azar de propileno con un índice de ramificación $g' \leq 0,90$ que tienen un contenido en etileno inferior al 1% en peso no es adecuado para mejorar la adhesión de fases a la capa A que comprende el polímero de etileno. El copolímero al azar de propileno con un índice de ramificación $g' \leq 0,90$ que tiene un contenido en etileno superior al 6% en peso tampoco es adecuado para mejorar la adhesión de fases a la capa A que comprende el polímero de etileno. Los copolímeros de propileno que tienen un contenido en etileno por encima del 6% en peso no se consideran habitualmente copolímeros al azar. Estos polímeros son habitualmente copolímeros de impacto, que tienen una fase de matriz continua y una fase discontinua dispersa en la misma. Los copolímeros de impacto de propileno con un índice de ramificación $g' \leq 0,90$ tampoco son adecuados para mejorar la adhesión de fases a la capa A que comprende el polímero de etileno.
- 20 Según una realización de las estructuras multicapa de la invención, la capa B comprende el 5 - 50% en peso del copolímero al azar de propileno que tiene un índice de ramificación $g' \leq 0,90$ y el 50 - 95% en peso de un polímero de propileno.
- 25 Se usa ventajosamente un copolímero al azar de propileno que tiene un índice de ramificación $g' \leq 0,90$ en una combinación con uno o más polímeros de propileno adicionales. Los polímeros de propileno adicionales pueden ser uno cualquiera o más de homopolímeros o copolímeros de propileno. Estos polímeros de propileno pueden ser o bien isotácticos o bien sindiotácticos o mezclas de tales polímeros. Los copolímeros de propileno comprenden además copolímeros al azar y copolímeros de bloque. Según esta realización ventajosa, se eligen homo y/o copolímeros de propileno adecuados para que comprendan desde el 50 - 95% en peso de la capa B con el fin de lograr estructuras multicapa que tienen las propiedades deseadas. Tales homo y/o copolímeros de propileno están disponibles comercialmente o pueden producirse fácilmente según procedimientos que se conocen bien en la técnica, véase por ejemplo Moore, E. P., Polypropylene Handbook, Hanser, Nueva York, 1996, páginas 11 - 98.
- 30 Con respecto a la realización descrita anteriormente, se prefiere que la capa B comprenda el 50 - 95% en peso de un homo y/o copolímero de bloque de propileno.
- El aumento en la adhesión de fases da como resultado un aumento en la resistencia al impacto. Se ha observado que el efecto sinérgico de aumento de la resistencia al impacto de las estructuras multicapa es lo más pronunciado cuando la capa B comprende el 50 - 95% en peso de un homo y/o copolímero de bloque de propileno.
- 40 Preferiblemente, la capa B de una estructura multicapa de la presente invención comprende al menos el 60% en peso de la suma de los pesos de las capas A y B.
- Se prefiere para las estructuras multicapa de la presente invención que la capa B que comprende el/los polímero(s) de propileno sea predominante en masa y también predominante en la contribución a las propiedades de la estructura multicapa.
- 45 Para estructuras de dos capas se prefiere que la capa B comprenda al menos el 75% en peso, más preferiblemente al menos el 80% en peso de la estructura multicapa.
- Para estructuras de tres capas, que tienen una estructura A/B/A, se prefiere que la capa B comprenda al menos el 60% en peso, más preferiblemente al menos el 70% en peso de la estructura multicapa.
- 50 Una realización preferida de la presente invención son tuberías multicapa. Es especialmente importante para las tuberías de polipropileno que tienen un recubrimiento de polietileno que las capas tengan una buena adhesión.
- Una realización preferida adicional de la presente invención son películas multicapa.
- Las estructuras multicapa de la presente invención

Producción de copolímero al azar de propileno

5 El copolímero al azar de propileno puede producirse mediante una polimerización por procedimiento de una sola o de múltiples fases de propileno y etileno y/o α -olefina tal como polimerización en masa, polimerización en fase gaseosa, polimerización en suspensión, polimerización en disolución o combinaciones de las mismas usando catalizadores convencionales. Puede prepararse un copolímero al azar o bien en reactores de bucle o bien en una combinación de reactor de bucle y de fase gaseosa. Esos procedimientos los conoce bien un experto en la técnica.

10 Un catalizador adecuado para la polimerización del polímero de propileno es cualquier catalizador estereoespecífico para la polimerización de propileno que pueda polimerizar y copolimerizar propileno y comonómeros a una temperatura de 40 a 110°C y a una presión de desde 10 hasta 100 bar. Catalizadores de Ziegler Natta así como catalizadores de metalloceno son catalizadores adecuados.

15 Un experto en la técnica es consciente de las diversas posibilidades para producir homo y copolímeros de propileno y encontrará de manera sencilla un procedimiento adecuado para producir polímeros adecuados que se usan en la presente invención, véase por ejemplo Moore, E. P., Polypropylene Handbook, Hanser, Nueva York, 1996, páginas 89 - 91. Según la presente invención, se usa un copolímero al azar de propileno lineal o se elige un procedimiento de polimerización que da como resultado la formación de copolímero al azar de propileno lineal.

Producción de copolímeros al azar de propileno con $q' \leq 0,90$

Se producen copolímeros al azar de propileno que tienen ramificaciones de cadena larga partiendo de copolímeros al azar de propileno lineales.

20 El copolímero al azar de propileno con ramificaciones de cadena larga se produce preferiblemente mezclando el copolímero al azar de propileno lineal, que está en una forma particulada, con una cantidad eficaz de un peróxido orgánico a una temperatura de desde 30 - 100°C. El peróxido debe poder descomponerse a temperaturas superiores y sirve como generador de radicales libres. Peróxidos preferidos son peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, hidroperóxidos, perésteres y/o peroxicarbonatos. Los peróxidos pueden aplicarse en forma pura o en una disolución de un disolvente orgánico inerte. Preferiblemente, la cantidad de peróxido es del 0,05 al 3% en peso, basándose en el peso del copolímero al azar.

25 El copolímero particulado absorbe monómeros bifuncionales volátiles de la fase gaseosa a temperaturas de desde 20 - 120°C, preferiblemente desde 70 - 90°C. Preferiblemente, la cantidad de monómero bifuncionalmente insaturado es de desde el 0,01 hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 2% en peso, basándose en el peso del copolímero al azar.

30 La mezcla que contiene el peróxido y los monómeros bifuncionales se calienta y se funde a una temperatura de hasta 210°C, preferiblemente en una atmósfera que comprende gas inerte y/o monómero bifuncional volátil. El peróxido se descompone y se producen reacciones entre los radicales libres resultantes, las cadenas de polímero y los monómeros bifuncionales.

35 Finalmente, se calienta la masa fundida hasta 220 - 250°C con el fin de eliminar los monómeros que no han reaccionado y productos de descomposición. Las etapas de calentamiento y fusión se realizan preferiblemente en prensas extrusoras o amasadoras continuas, con preferencia de prensas extrusoras de doble husillo.

El copolímero de propileno al azar fundido con ramificaciones de cadena larga se enfría entonces y se granula.

40 El tiempo de absorción promedio de los monómeros bifuncionales volátiles en el copolímero al azar particulado es ventajosamente de desde 10 hasta 1000 segundos, preferiblemente desde 20 hasta 800 segundos, de manera particularmente preferible desde 60 hasta 600 segundos. La absorción de los monómeros bifuncionales volátiles se realiza preferiblemente en mezcladoras de flujo pasante continuas. Ejemplos de peróxidos orgánicos adecuados son:

- peróxidos de acilo, tales como peróxido de benzoílo, peróxido de 4 clorobenzoílo, peróxido de 3 metoxibenzoílo y/o peróxido de metilbenzoílo;
- 45 • peróxidos de alquilo tales como peróxido de alil-terc-butilo, 2,2-bis(terc-butilperoxibutano), 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-bis(terc-butilperoxi)valerato de n-butilo, peróxido de diisopropilaminometil-terc-amilo, peróxido de dimetilaminometil-terc-amilo, peróxido de dietilaminometil-terc-butilo, peróxido de dimetilaminometil-terc-butilo, 1,1-di(terc-amilperoxi)ciclohexano, peróxido de terc-amilo, peróxido de terc-butil-cumilo, peróxido de terc-butilo y/o peróxido de 1-hidroxibutil-n-butilo;
- 50 • Perésteres y peroxicarbonatos, tales como peracetato de butilo, peracetato de cumilo, perpropionato de cumilo, peracetato de ciclohexilo, peradipato de di-terc-butilo, perazelato de di-terc-butilo, perglutarato de di-terc-butilo, perftalato de di-terc-butilo, persebacato de di-terc-butilo, perpropionato de 4-nitrocumilo, perbenzoato de 1-feniletilo, nitroperbenzoato de feniletilo, biciclo[2.2.1]heptanopercarboxilato de terc-butilo, 4 carbometoxiperbutirato de terc-butilo, ciclobutanopercarboxilato de terc-butilo, ciclohexilperoxicarboxilato de

5 terc-butilo, ciclopentilpercarboxilato de terc-butilo, ciclopropanopercarboxilato de terc-butilo, dimetilpercinamato de terc-butilo, 2-(2,2 difenilvinil)perbenzoato de terc-butilo, 4-metoxiperbenzoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, terc-butil-carboxiciclohexano, pernaftoato de terc-butilo, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, pertoluato de terc-butilo, 1-fenilciclopropilpercarboxilato de terc-butilo, 2-propilperpenten-2-oato de terc-butilo, 1-metilciclopropilpercarboxilato de terc-butilo, 4-nitrofenilperacetato de terc-butilo, nitrofenilperoxicarbamato de terc-butilo, N-succinimidopercarboxilato de terc-butilo, percrotonato de terc-butilo, ácido terc-butilpermaleico, permetacrilato de terc-butilo, peroctoato de terc-butilo, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, perisobutirato de terc-butilo, peracrilato de terc-butilo y/o perpropionato de terc-butilo;

y mezclas de estos peróxidos.

10 Los monómeros bifuncionales volátiles que se usan preferiblemente para la preparación del copolímero al azar de propileno con ramificaciones de cadena larga incluyen:

- compuestos de divinilo, tales como divinilaniolina, m-divinilbenceno, p-divinilbenceno, divinilpentano y/o divinilpropano;
- compuestos de alilo, tales como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de alilmetilo y/o alil vinil éter;
- dienos, tales como butadieno, cloropreno, ciclohexadieno, ciclopentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, heptadieno, hexadieno, isopreno y/o 1,4-pentadieno;

y mezcla de estos monómeros.

Se prefieren especialmente butadieno, isopreno, dimetilbutadieno y/o divinilbenceno.

20 Durante la preparación de los polímeros de olefina modificados, el calentamiento y la fusión de las partículas de poliolefina dentro de las cuales se han absorbido los monómero bifuncionalmente insaturados y los peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, hidroperóxidos, perésteres y/o peroxicarbonatos como generadores de radicales libres que pueden experimentar descomposición térmica tienen lugar en una atmósfera de los monómeros bifuncionalmente insaturados volátiles, preferiblemente en prensas extrusoras o amasadoras continuas, con preferencia de prensas extrusoras de doble husillo.

25 Como resultado del procedimiento para producir el copolímero al azar de propileno que tiene $g' \leq 0,90$, la MFR, en comparación con el material de partida, aumenta. Dependiendo de la resistencia en estado fundido del material de partida, la resistencia en estado fundido del copolímero al azar ramificado de cadena larga producido puede aumentar, disminuir o permanecer sustancialmente inalterada.

Producción de polímeros de etileno

30 Los polímeros de etileno que pueden usarse para las capas a) de las estructuras multicapa de la presente invención comprenden HDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE, etc. La capa A puede comprender uno cualquiera o mezclas de dos o más de los polímeros de etileno mencionados anteriormente.

35 Se prefiere usar polímeros de etileno que están disponibles comercialmente, por ejemplo FG5190, FT5230 de Borealis A/S. Alternativamente, pueden producirse polímeros de etileno adecuados según las siguientes descripciones.

Puede producirse polietileno de baja densidad mediante polimerización iniciada por radicales libres usando iniciadores de radicales libres tales como peróxido u oxígeno en procedimientos a alta presión. La polimerización se lleva a cabo en reactores de autoclave con agitación o tubulares a una temperatura de aproximadamente 130 a 330°C y a una presión de alrededor de 700 a 3000 bares.

40 Se prepara polietileno de baja densidad lineal mediante la copolimerización de etileno y α -olefinas. Puede producirse en procedimientos a baja presión tales como procedimiento en fase gaseosa (para el que la tecnología Unipol es un ejemplo típico), un procedimiento de polimerización en fase de disolución, un procedimiento en suspensión, o combinaciones de los mismos como fase gaseosa escalonada (Union Carbide), fase gaseosa/de suspensión escalonada (Borealis) o fase de disolución escalonada (Nova). Un catalizador adecuado para la polimerización de LLDPE es cualquier catalizador esteroespecífico que pueda polimerizar y copolimerizar etileno y comonómeros.

45 Catalizadores de Ziegler-Natta así como de metalloceno son catalizadores adecuados. En el procedimiento en fase gaseosa, las temperaturas del reactor están habitualmente por debajo de 100°C con presiones de aproximadamente 20 bares. En el procedimiento en disolución, las temperaturas del reactor son habitualmente de 170-250°C con presiones de 40 - 140 bares. En el procedimiento de polimerización en fase de disolución, las temperaturas del reactor son habitualmente de 70 - 110°C con presiones de 30 - 50 bares.

Preparación de tuberías multicapa

La técnica de producción de tuberías multicapa se conoce bien. Se preparan tuberías multicapa que comprenden 2 ó 3 capas con, por ejemplo, un diámetro de 110 mm y un grosor de pared de tubería de, por ejemplo, 10 mm con

equipo de línea de extrusión de tuberías Cincinnati convencional con una herramienta multicapa. La velocidad de ejecución es, por ejemplo, de 1,3 m/min y la temperatura de la masa fundida, por ejemplo, de 210°C.

Preparación de películas sopladas coextruidas

5 La técnica de extrusión de películas sopladas se conoce bien para la producción de películas de plástico finas. En un procedimiento típico, se extruyen plásticos, tales como polietileno de densidad baja, baja lineal y alta (LDPE, LLDPE, y HDPE) a través de una boquilla circular para formar una película. Se introduce aire a través del centro de la boquilla para mantener la película en forma de una burbuja, lo que aumenta el diámetro de la película de 2 a 6 veces, tras lo cual la burbuja colapsa sobre rodillos. Hay varias variaciones de un procedimiento de este tipo dentro de la experiencia en la técnica, por ejemplo tal como se describe en referencias tales como los documentos US 3.959.425; US 4.820.471; W. D. Harris, *et al* en "Effects of Bubble Cooling on Performance and Properties of HMW-HDPE Film Resins", Polymers Laminations & Coatings Conference, libro 1, 1990, páginas 306-317; y Moore, E. P., Polypropilene Handbook, Hanser, Nueva York, 1996, páginas 330-332. Por ejemplo, el enfriamiento se modifica a menudo ventajosamente porque el polipropileno se enfría y cristaliza a una velocidad diferente de la del polietileno. Por tanto, ajustes en los parámetros de enfriamiento producen a menudo una burbuja más estable a velocidades de producción deseadas.

15 En la formación de películas sopladas, una masa fundida entra en una boquilla con forma de anillo o bien a través del lado inferior o bien el lateral de la misma. La masa fundida se fuerza a través de ranuras espirales alrededor de la superficie de un mandril dentro de la boquilla y se extruye a través de la abertura de la boquilla como un tubo de paredes gruesas. El tubo se expande dando una burbuja de diámetro deseado y grosor disminuido correspondientemente tal como se describió anteriormente.

20 La formación de películas sopladas coextruidas se conoce bien en la técnica y puede aplicarse a la presente invención. Los artículos ilustrativos de la técnica incluyen Han y Shetty, "Studies on Multilayer Film Coextrusion III. The Rheology of Blown Film Coextrusion", Polymer Engineering and Science, febrero, (1978), vol. 18, n.º 3 páginas 187-199 ; y Morris, "Peel Strength Issues in the Blown Film Coextrusion Process" 1996 Polymers, Laminations & Coatings Conference, TAPPI Press, Atlanta, Ga. (1996), páginas 571-577.

25 El término "coextrusión" se refiere al procedimiento de extrusión de dos o más materiales a través de una única boquilla con dos o más orificios dispuestos de manera que la mezcla extruida se fusiona entre sí dando una estructura laminar, preferiblemente antes de enfriarse o extinguirse. Los sistemas de coextrusión para preparar películas multicapa emplean al menos dos prensas extrusoras que alimentan a un conjunto de boquillas común. El número de prensas extrusoras depende del número de diferentes materiales que comprende la película coextruida. Para cada material diferente, se usa ventajosamente una prensa extrusora diferente. Por tanto, una coextrusión de cinco capas puede requerir hasta cinco prensas extrusoras aunque pueden usarse menos si dos o más de las capas están compuestas por el mismo material.

30 Se usan boquillas de coextrusión para formar películas sopladas coextruidas. Tienen múltiples mandriles que alimentan las diferentes corrientes de masa fundida a la hilera de boquillas circular. Cuando se emplean bloques alimentación para apilar capas de masa fundida de dos o más prensas extrusoras, la corriente de masa fundida de multicapa resultante se alimenta entonces a la boquilla de la película.

35 Las películas multicapa de la presente invención pueden formarse en bolsitas, bolsas, recipientes y similares usando maquinaria de envasado dentro de la experiencia en la técnica tal como dispositivos de termosellado usando mandriles y similares. Las bolsitas, bolsas y otros recipientes preparados a partir de esta combinación de materiales proporcionan excelente dureza y resistencia al impacto. Las películas multicapa de la presente invención pueden usarse como sustrato de envasado solas, como revestimiento en bolsas de múltiples paredes o lámina de resistencia/sellante en estructuras laminadas tales como con poli(tereftalato de etileno) o polipropileno orientado biaxialmente.

40 Una película multicapa, incluyendo película soplada, recubrimientos de extrusión, tuberías multicapa, artículos moldeados por soplado o moldeados por inyección recubiertos son realizaciones de la presente invención. La invención se usa además en aplicaciones de alambres y cables tales como recubrimientos para cables coaxiales, cables multipares para datos o telecomunicaciones, cables de fibra óptica (por ejemplo construcciones de tubo protector, tubo ajustable, tubo central y núcleo ranurado). Una aplicación adicional de la invención es revestimiento de cables, en particular revestimiento multicapa.

45 Cualquier tipo de estructura, que esté compuesta por al menos dos materiales de polímero que están físicamente adyacentes entre sí (pero sin ser una combinación o composición), incluyendo las realizaciones anteriores se engloba por el significado de la expresión "estructura multicapa".

Métodos de medición

55 MFR

Se midieron las velocidades de flujo del fundido con una carga de 2,16 kg a 230°C para polipropileno y a 190°C para

polietileno. La velocidad de flujo del fundido es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de prueba normalizado según la norma ISO 1133 extruye en el plazo de 10 minutos a una temperatura de 230°C o 190°C respectivamente, bajo una carga de 2,16 kg.

5 Se midieron los contenidos en comonomeros con espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) calibrada con ¹³C-RMN.

Medición de la masa molar

Se realizaron mediciones de la masa molar con un método de GPC según la norma ISO 16014-4 a una temperatura de 145°C usando 1,2,4-triclorobenceno como disolvente.

Viscosidad intrínseca

10 Se midió la viscosidad intrínseca según la norma DIN ISO 1628-1 (octubre de 1999) en decalina a 135°C.

Prueba de tracción

Se realizó la prueba de tracción según la norma ISO 527-3 en películas sopladas.

Elmendorf

Se determinó la prueba de Elmendorf según la norma ISO 6383/2 (1983) en películas sopladas.

15 Ejemplos

Producción de copolímero al azar de propileno con un índice de ramificación $\leq 0,90$

20 En una primera etapa, se produce un copolímero al azar de propileno lineal en una polimerización por procedimiento de múltiples fases de propileno y etileno en una combinación de reactor de bucle y de fase gaseosa. Se ha usado un catalizador de Ziegler Natta, la temperatura de reacción es de 70°C. Se eligió la concentración de propileno y etileno en consecuencia para dar una incorporación final del 5 por ciento en peso de etileno en el copolímero al azar y una MFR_{230/2,16} de 1,8 g/10 min (polímero 4 en la tabla 1).

25 Se impregna el polvo tal como se obtiene de un procedimiento de polimerización de este tipo o similar con el 0,25% en peso de carbonato de terc-butilperoxiisopropilo y el 0,5% en peso de 1,4-divinilbenceno a 100°C durante 15 minutos. Se calienta la mezcla hasta una temperatura de 200°C bajo atmósfera de gas inerte (nitrógeno) y entonces se calienta adicionalmente hasta 230°C y posteriormente se granula. El polímero obtenido muestra una MFR_{230/2,16} de 2,9 g/10 min y un índice de ramificación g' de 0,8.

Se usaron los polímeros de propileno enumerados en la tabla 1 para los ejemplos.

polímero	tipo de polímero	MFR	C2	g'
		[g/10 min]	[% en peso]	
polímero 1	homopolímero	4,0	0	-
polímero 2	copolímero de bloque	3,0	5	-
polímero 3	copolímero al azar	1,9	5	-
polímero 4	copolímero al azar	1,8	5	-
polímero 5	copolímero al azar	2,9	5	0,8

Tabla 1

30 El polímero de etileno que se usó en los ejemplos fue un LLDPE, que tenía una velocidad de flujo del fundido MFR_{190/2,16} de 1,3 g/10 min, una densidad de 934 kg/m³. El comonomero fue 1-buteno.

Según la invención, una realización ventajosa de las estructuras multicapa de la invención son películas multicapa. Se produjeron por tanto varias películas multicapa según el siguiente procedimiento.

35 Se produjeron películas sopladas de tres capas en una línea con tres prensas extrusoras de un solo husillo con un diámetro de cilindro de 70 mm y una boquilla de sección redonda de 200 mm, que funcionaba a una velocidad de husillo de 50 rpm produciendo un rendimiento de 100 kg/h, usando una herramienta multicapa en combinación con enfriamiento con aire. La temperatura de la masa fundida era de 220°C en la boquilla; la temperatura del aire de enfriamiento se mantuvo a 25°C y la razón de soplado (BUR) a 1,8:1. Se ajustó un grosor de película de 60 μm a través de la razón entre el rendimiento de la prensa extrusora, la velocidad de arranque y BUR.

Las películas sopladas coextruidas tienen una estructura A/B/A. El grosor de las capas era de 6 μm/48 μm/6 μm.

40 En la tabla 2 se muestran las composiciones de las películas producidas.

	Capa A		Capa B	
	cantidad	tipo	cantidad	tipo
Ej. C. 1.1	100%	LLDPE	75% 25%	polímero 1 polímero 3
Ej. 1.2	100%	LLDPE	75% 25%	polímero 1 polímero 5
Ej. C. 2.0	100%	LLDPE	100%	polímero 2
Ej. C. 2.1	100%	LLDPE	75% 25%	polímero 2 polímero 3
Ej. 2.2	100%	LLDPE	75% 25%	polímero 2 polímero 5

Tabla 2

Se sometieron a prueba y se analizaron las películas tal como se explicó resumidamente y se describió anteriormente. En la tabla 3 se muestran los resultados.

		Ej. C. 1.1	Ex 1.2	Ej. C. 2.0	Ej. C. 2.1	Ex 2.2
Módulo E MD	MPa	1443	1322	1201	1306	1180
Módulo E TD	MPa	1359	1286	1114	1120	1091
Resistencia a la tracción MD	MPa	37,0	42,6	50,0	46,0	45,9
Resistencia a la tracción TD	MPa	34,0	24,3	33,0	25,0	34,5
Alargamiento a la rotura MD	%	272	707	791	688	729
Alargamiento a la rotura TD	%	6,0	88,9	715	5	751
Resistencia al desgarro Elmendorf TD	N/mm	2,0	8,3	3,0	2,0	11,4
Resistencia al desgarro Elmendorf MD	N/mm	1,0	2,4	1,0	1,0	3,4

Tabla 3

- 5 Las propiedades ópticas, es decir turbidez y claridad, permanecieron constantes o no cambiaron significativamente dentro de la serie de ejemplos.

REIVINDICACIONES

1. Estructura multicapa, que comprende
 - a) al menos una capa A que comprende un polímero de etileno,
 - b) al menos una capa B que comprende un copolímero al azar de propileno que tiene un índice de ramificación $g' \leq 0,90$, en la que capa B es inmediatamente adyacente a la capa A,
- 5 en la que el copolímero al azar comprende del 1% en peso al 6% en peso de etileno, cuando el comonomero es etileno.
2. Estructura multicapa según la reivindicación 1, caracterizada porque el copolímero al azar de propileno tiene una MFR de 0,1 a 50 g/10 min (230°C, 2,16 kg).
- 10 3. Estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada porque el comonomero es etileno.
4. Estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la capa B comprende el 5 - 50% en peso del copolímero al azar de propileno que tiene un índice de ramificación $g' \leq 0,90$ y el 50 - 95% en peso de un polímero de propileno.
- 15 5. Estructura multicapa según la reivindicación 4, caracterizada porque la capa B comprende el 5 - 50% en peso del copolímero al azar de propileno que tiene un índice de ramificación $g' \leq 0,90$ y el 50 - 95% en peso de un homo y/o copolímero de bloque de propileno.
6. Estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la capa B comprende al menos el 60% en peso de la suma de los pesos de las capas A y B.
- 20 7. Estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque es una tubería multicapa.
8. Estructura multicapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque es una película multicapa.
- 25 9. Estructura multicapa según la reivindicación 8, caracterizada porque la película multicapa tiene una capa B de núcleo y dos capas A externas.