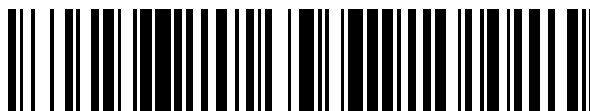


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 978**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/18** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08L 29/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2014 PCT/US2014/011964**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO14113623**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2014 E 14705428 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2945979**

54 Título: **EVOH flexible modificado para películas de altas prestaciones**

30 Prioridad:

**18.01.2013 US 201313744590**

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

**04.06.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WALTHER, BRIAN W. y  
BAKER, SHARON**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 670 978 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

EVOH flexible modificado para películas de altas prestaciones

### Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a películas que tienen buenas propiedades de barrera en combinación con una buena flexibilidad.

### Antecedentes y compendio de la invención

10 Existen muchas aplicaciones en las que se requiere una alta barrera a los gases en una película flexible, tal como en los envases alimentarios, envoltorios de ensilado, aplicaciones de enfundadora, y como una barrera al radón para construcción residencial. Es sabido que las películas fabricadas con polímeros de etileno alcohol vinílico (EVOH) son barreras excelentes con respecto al oxígeno y otros gases, pero el EVOH es un polímero frágil con tendencia a agrietarse bajo una simple flexión o con un alargamiento de más de un 20%. Una vez que la capa de EVOH se ha agrietado, las propiedades de barrera de la película están considerablemente degradadas. Lo que se necesita es un modo de modificar el EVOH para permitir que éste resista condiciones de uso indebido nominales sin una reducción significativa de las propiedades de barrera al oxígeno.

15 Los documentos JP 2011 157539 y JP 2011 252101 se refieren a películas que comprenden un etileno-alcohol vinílico, una poliolefina modificada con ácido y un elastómero termoplástico. El elastómero termoplástico es un copolímero de etileno-alfa-olefina modificado con ácido, preferiblemente copolímero de etileno-buteno modificado con anhídrido maleico. Ambos documentos especifican que el componente de elastómero termoplástico tiene un índice de fusión de 2 - 18 g/min, mientras que la poliolefina modificada con ácido tiene un índice de fusión de 0,1 - 20 10 g/min.

En la presente invención se ha comprobado que, mediante la adición de un interpolímero de etileno/alfa-olefina de peso molecular ultrabajo, densidad ultrabaja, funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico, a la matriz de EVOH, la capa de EVOH mostrará una mejora significativa de las propiedades de alargamiento y de la resistencia al uso indebido sin ninguna alteración significativa de las propiedades de barrera del material puro.

25 Por consiguiente, la presente invención se refiere a una película que comprende al menos una capa de barrera, comprendiendo dicha capa de barrera de un 5 a un 25 por ciento en peso, con respecto a la capa, de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico, que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,855 a 0,900 g/cm<sup>3</sup>; y que tiene un índice de fusión (190 °C/2,16 kg) mayor de 200 g/10 min. La película de barrera comprende además de un 60 a un 95 por ciento en peso, con respecto a la capa, de un 30 polímero de EVOH.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de tasas de transmisión de oxígeno de tres pares de películas.

La Figura 2 es un gráfico de tasas de transmisión de oxígeno de películas multicapa antes y después de someter las películas a esfuerzo.

### 35 Descripción detallada de la invención

El término "composición", como se emplea en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprenden la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

40 El término "polímero", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado mediante polimerización de monómeros, sean estos del mismo tipo o de tipos diferentes. Por lo tanto, el término genérico "polímero" abarca los términos "homopolímero" (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero, en el entendimiento de que puede haber trazas de impurezas incorporadas en la estructura del polímero), "copolímero" e "interpolímero" tal como se define a continuación.

45 El término "interpolímero", como se emplea en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros diferentes. Por lo tanto, el término genérico "interpolímero" incluye copolímeros (término empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes), y polímeros preparados a partir de más de dos tipos de monómeros diferentes.

50 La expresión "polímero a base de etileno", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basada en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

La expresión "interpolímero de etileno/alfa-olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basada en

el peso del interpolímero), y uno o más monómeros de alfa-olefina adicionales. La expresión "interpolímero de etileno/alfa-olefina" incluye copolímeros de etileno/alfa-olefina, así como terpolímeros y otros polímeros derivados de múltiples monómeros.

5 La expresión "copolímero de etileno/alfa-olefina", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basada en el peso del interpolímero), y una alfa-olefina, como los dos únicos tipos de monómeros.

10 El término "EVOH", como se emplea en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende unidades estructurales de etileno y alcohol vinílico. Tal como es sabido en general en la técnica, la relación en peso del etileno con respecto al alcohol vinílico define las propiedades de barrera. Estos polímeros y sus métodos de producción son conocidos en general en la técnica.

15 Las expresiones "que comprende", "que incluye" y "que tiene", y sus derivados, no tienen por objeto excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicionales, estén éstos descritos o no de forma específica. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicionales, sean poliméricos o de otro tipo, a no ser que se especifique lo contrario. En cambio, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier relación sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no estén específicamente descritos o enumerados.

### Métodos de ensayo

20 Viscosidad de fusión

La viscosidad de fusión se mide de acuerdo con ASTM D 3236 177 °C (350 °F), utilizando un viscosímetro digital Brookfield (modelo DV-III, versión 3), y cámaras de muestras de aluminio desechables. En general, el husillo utilizado es un husillo para masa fundida caliente SC-31, adecuado para medir viscosidades dentro del intervalo de 10 a 100.000 centipoises. La muestra se vierte en la cámara, que a su vez se inserta en un Thermosel Brookfield y se bloquea en su sitio. La cámara de muestras tiene una muesca en el fondo que se encaja en el fondo del Thermosel Brookfield, para asegurar que la cámara no puede girar cuando el husillo está insertado y en rotación. La muestra (8-10 gramos de resina) se calienta a la temperatura requerida, hasta que la muestra fundida está aproximadamente 2,54 cm (una pulgada) por debajo de la parte superior de la cámara de muestras. El aparato viscosímetro se baja y el husillo se sumerge en la cámara de muestras. El descenso continúa hasta que las escuadras del viscosímetro se alinean sobre el Thermosel. El viscosímetro se enciende y se ajusta para operar a una velocidad de cizalladura que conduce a una lectura de par de torsión dentro del intervalo del 40 al 60 por ciento de la capacidad de par de torsión total, basada en la potencia en rpm del viscosímetro. Las lecturas se realizan cada minuto durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que los valores se estabilicen, momento en el que se registra una lectura final.

35 Índice de fusión

El índice de fusión ( $I_2$  o IF) de un polímero a base de etileno se mide de acuerdo con ASTM D-1238, condición 190 °C/2,16 kg. En el caso de los polímeros con un  $I_2$  alto ( $I_2$  mayor o igual que 200 g/mol, el índice de fusión se calcula preferiblemente a partir de la viscosidad Brookfield, tal como se describe en las patentes de EE.UU. n° 6,335,410; 6,054,544; 6,723,810.  $I_2$  (190 °C/2,16 kg) =  $3,6126[\log(\eta)-6,6928]/-1,13631-9,31851$ , donde  $\eta$  = viscosidad de fusión, en cP, a 177 °C (350 °F).

40 La Tasa de Transmisión de Oxígeno se determina a 23 °C y con un 80% de humedad relativa, de acuerdo con ASTM D-3985.

### Cromatografía de filtración en gel

45 Los pesos moleculares medios y las distribuciones de pesos moleculares de polímeros a base de etileno se determinan con un sistema cromatográfico que consiste en un Polymer Laboratories modelo PL-210 o un Polymer Laboratories modelo PL-220. La columna y los compartimentos de carrusel se operan a 140 °C para polímeros a base de etileno. Las columnas son tres columnas Mixed-B de 10  $\mu\text{m}$  (micras) de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se preparan en una concentración de "0,1 gramos de polímero" en "50 mililitros" de disolvente. El disolvente utilizado para preparar las muestras contiene 200 ppm de butilhidroxitolueno (BHT). Las muestras se preparan mediante agitación suave durante dos horas a 160 °C. El volumen de inyección es de "100 microlitros" y el caudal es de 1,0 mililitros/minuto. La calibración del grupo de columnas de cromatografía de filtración en gel se lleva a cabo con patrones de poliestireno con una distribución de pesos moleculares estrecha, comprados en Polymer Laboratories (Reino Unido). Los pesos moleculares máximos del patrón de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno utilizando la siguiente ecuación (tal como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

55  $M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B$ ,

## ES 2 670 978 T3

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4315 y B es igual a 1,0.

Los cálculos del peso molecular equivalente de polietileno se llevaron a cabo utilizando el *software* VISCOTEK TriSEC versión 3.0. Los pesos moleculares de polímeros a base de polipropileno se pueden determinar utilizando relaciones de Mark-Houwink de acuerdo con ASTM D6474.9714-1, donde para el poliestireno  $a = 0,702$  y  $\log K = -3,9$  y para el polipropileno  $a = 0,725$  y  $\log K = -3,721$ . Para muestras a base de polipropileno, la columna y los compartimentos de carrusel se operan a 160 °C.

### DSC

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para medir la cristalinidad en muestras a base de polietileno (PE). Se pesan de cinco a ocho miligramos de muestra y se disponen en una bandeja de DSC. La tapa se dobla sobre la bandeja para asegurar una atmósfera cerrada. La bandeja de muestras se coloca en una célula de DSC y después se calienta, a una velocidad de aproximadamente 10 °C/min, hasta una temperatura de 180 °C para el PE. La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Después la muestra se enfría, a una velocidad de 10 °C/min, hasta -60 °C para el PE y se mantiene de forma isotérmica a esta temperatura durante tres minutos. A continuación, la muestra se calienta a una velocidad de 10 °C/min hasta completar la fusión (segundo calentamiento). La cristalinidad porcentual se calcula dividiendo el calor de fusión (Cf), determinado a partir de la curva de segundo calentamiento, por un calor de fusión teórico de 292 J/g para el PE, y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, para el PE, % crist. =  $(Cf / 292 \text{ J/g}) \times 100$ ).

A no ser que se especifique otra cosa, el o los puntos de fusión (Tm) de cada polímero se determinan a partir de la curva de segundo calentamiento obtenida en la DSC, tal como se describe más arriba. La temperatura de cristalización (Tc) se mide a partir de la curva de primer enfriamiento.

### Densidad

La densidad se mide de acuerdo con ASTM D-792. La densidad medida consistía en una "densidad rápida", lo que significa que la densidad se determinaba una hora después del momento del moldeo.

### Contenido de anhídrido maleico - análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La concentración de anhídrido maleico se determina mediante la relación de las alturas de pico del anhídrido maleico en el número de onda 1791 cm<sup>-1</sup> con respecto al pico de referencia del polímero, que en el caso del polietileno está en el número de onda 2019 cm<sup>-1</sup>. El contenido de anhídrido maleico se calcula multiplicando esta relación por la constante de calibración apropiada. La ecuación utilizada para poliolefinas injertadas con anhídrido maleico (con pico de referencia para polietileno) tiene la siguiente forma, tal como se muestra en la Ecuación 1.

AHM (% en peso) =  $A * \{[FTIR \text{ área de pico@ } 1791 \text{ cm}^{-1}] / [FTIR \text{ área de pico } 2019 \text{ cm}^{-1}] + B * [FTIR \text{ área de pico@ } 1712 \text{ cm}^{-1}] / [FTIR \text{ área de pico@ } 2019 \text{ cm}^{-1}]\}$  (Ecuación 1)

La constante de calibración A se puede determinar utilizando patrones de RMN C13. La constante de calibración actual puede variar ligeramente dependiendo del instrumento y del polímero. El segundo componente en el número de onda 1712 cm<sup>-1</sup> representa la presencia de ácido maleico, que es insignificante en caso de material recién injertado. Sin embargo, con el paso del tiempo, el anhídrido maleico se convierte fácilmente en ácido maleico en presencia de humedad. Dependiendo del área superficial, en tan solo unos días bajo condiciones ambiente se puede producir una hidrólisis significativa. El ácido tiene un pico distinto en el número de onda 1712 cm<sup>-1</sup>. La constante B en la Ecuación 1 es una corrección para la diferencia en los coeficientes de extinción entre los grupos de anhídrido y de ácido.

El procedimiento de preparación de muestras comienza realizando una pieza prensada, normalmente con un espesor de 0,05 a 0,15 milímetros, en una prensa caliente, entre dos películas protectoras, a 150-180 °C durante una hora. El Mylar y el teflón son películas protectoras adecuadas para proteger la muestra frente a los platos. Nunca se ha de utilizar lámina de aluminio (el anhídrido maleico reacciona con el aluminio). Los platos han de estar bajo presión (~ 10.000 kg (10 toneladas)) durante aproximadamente cinco minutos. La muestra se deja enfriar a temperatura ambiente, se coloca en un soporte para muestras apropiado y después se explora en la FTIR. Antes de cada exploración de muestra, o cuando sea necesario, se debería realizar una exploración de fondo. La precisión del ensayo es buena, con una variabilidad inherente menor del ± 5%. Las muestras se deberían conservar con desecante para evitar una hidrólisis excesiva. Se ha medido un contenido de humedad en el producto hasta del 0,1 por ciento en peso. No obstante, la conversión de anhídrido en ácido es reversible con temperatura, pero la conversión completa puede tardar hasta una semana. La reversión se realiza del mejor modo en un horno de vacío a 150 °C; se requiere un buen vacío (cerca de 76,2 cm (30 pulgadas) de Hg). Si el vacío es menor que el adecuado, la muestra tiende a oxidarse resultando en un pico de infrarrojo a aproximadamente 1740 cm<sup>-1</sup>, lo que hará que los valores del nivel de injerto sean demasiado bajos. El anhídrido y el ácido maleico están representados por picos a aproximadamente 1791 y 1712 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

### Módulo de tracción secante

Unas muestras de película soplada se ensayaron de acuerdo con ASTM D882. Los valores presentados son un promedio de 5 especímenes de muestra independientes.

#### Película de barrera

5 La presente invención se refiere a una película que comprende al menos una capa de barrera, comprendiendo dicha capa de barrera del 5 al 25 por ciento en peso, con respecto a la capa, de un componente a) que es un modificador reactivo que comprende un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico, que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,855 a 0,900 g/cm<sup>3</sup>; y que tiene un índice de fusión (190 °C/2,16 kg) mayor de 200 g/10 min. La película de barrera comprende además de un 60 a un 95 por ciento en peso de un polímero de EVOH.

#### 10 Componente a)

En una realización, el modificador reactivo es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico, incluyendo copolímeros de etileno-alfa-olefina. Las alfa-olefinas preferentes incluyen, pero no se limitan a  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, y preferiblemente  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>. Las  $\alpha$ -olefinas más preferentes incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno, y más preferiblemente incluyen propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

La funcionalización con anhídrido y/o con ácido carboxílico puede consistir en cualquier material que tenga la funcionalidad de anhídrido o de ácido carboxílico, tal como es conocido generalmente en la técnica. El anhídrido maleico es un material particularmente preferente para la funcionalización.

20 En una realización, el componente a) es un interpolímero de etileno/1-octeno funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico, y en particular un interpolímero de etileno/1-octeno injertado con anhídrido maleico.

En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico del Componente a) comprende una cantidad mayor o igual que el 0,5 por ciento en peso, adicionalmente mayor o igual que el 0,8 por ciento en peso, y adicionalmente mayor o igual que el 1,0 por ciento en peso de la funcionalidad de anhídrido y/o de ácido carboxílico, basado en el peso del polímero.

25 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico del Componente a) tiene una viscosidad de fusión menor o igual que 40.000 cP, adicionalmente menor o igual que 30.000 cP, adicionalmente menor o igual que 20.000 cP, y adicionalmente menor o igual que 15.000 cP, a 177 °C (350 °F). En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico del Componente A tiene una viscosidad de fusión mayor o igual que 2.000 cP, adicionalmente mayor o igual que 3.000 cP, adicionalmente mayor o igual que 4.000 cP, y adicionalmente mayor o igual que 5.000 cP, a 177 °C (350 °F).

35 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene una distribución de pesos moleculares (peso molecular medio ponderado/peso molecular medio numérico) menor o igual que 5,0, adicionalmente menor o igual que 4,0, adicionalmente menor o igual que 3,0, y adicionalmente menor o igual que 2,5. En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene una distribución de pesos moleculares (peso molecular medio ponderado/peso molecular medio numérico) mayor o igual que 1,1, adicionalmente mayor o igual que 1,3, y adicionalmente mayor o igual que 1,5.

40 Sin pretender estar sujetos a esta teoría, se plantea la hipótesis de que la funcionalización de interpolímeros de etileno/alfa olefina que tienen un peso molecular relativamente bajo dará como resultado polímeros con bajos niveles de injerto, tal como una unidad de anhídrido y/o de ácido carboxílico por molécula polimérica, de promedio. También se ha teorizado que estos polímeros darán como resultado una partícula mucho mejor dispersada dentro de la matriz de EVOH. Esta dispersión de partículas finas puede proporcionar la flexibilidad mejorada sin interrumpir la matriz de EVOH, ya que esto daría como resultado unas prestaciones de barrera inferiores.

45 Por consiguiente, en una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene un peso molecular medio ponderado (Mw) menor o igual que 50.000 g/mol, adicionalmente menor o igual que 40.000 g/mol, adicionalmente menor o igual que 30.000 g/mol. En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene un peso molecular medio ponderado (Mw) mayor o igual que 2.000 g/mol, adicionalmente mayor o igual que 3.000 g/mol, adicionalmente mayor o igual que 4.000 g/mol.

55 De modo similar, es preferible que el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tenga un índice de fusión (I<sub>2</sub>), o índice de fusión calculado (I<sub>2</sub>), mayor o igual que 200 g/10 min, 300 g/10 min, 400 g/10 min, 500 g/10 min o incluso 600 g/10 min. En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene un índice de fusión (I<sub>2</sub>), o índice de fusión calculado (I<sub>2</sub>),

menor o igual que 1.500 g/10 min, adicionalmente menor o igual que 1.200 g/10 min, y adicionalmente menor o igual que 1.000 g/10 min.

5 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene una cristalinidad porcentual menor o igual que el 40 por ciento, adicionalmente menor o igual que el 30 por ciento, y adicionalmente menor o igual que el 20 por ciento, determinada mediante DSC. En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene una cristalinidad porcentual mayor o igual que el 2 por ciento, adicionalmente mayor o igual que el 5 por ciento, y adicionalmente mayor o igual que el 10 por ciento, determinada mediante DSC.

10 En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene una densidad mayor o igual que 0,850 g/cm<sup>3</sup>, adicionalmente mayor o igual que 0,855 g/cm<sup>3</sup>, y adicionalmente mayor o igual que 0,860 g/cm<sup>3</sup>. En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene una densidad menor o igual que 0,900 g/cm<sup>3</sup>, adicionalmente menor o igual que 0,895 g/cm<sup>3</sup>, y adicionalmente menor o igual que 0,890 g/cm<sup>3</sup>. En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico tiene una densidad de 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 0,900 g/cm<sup>3</sup>, adicionalmente de 0,860 g/cm<sup>3</sup> a 0,895 g/cm<sup>3</sup>, y adicionalmente de 0,865 g/cm<sup>3</sup> a 0,890 g/cm<sup>3</sup>.

15 La capa de barrera comprende del 5 al 25 por ciento en peso, preferiblemente del 6 al 15, o del 7 al 12 por ciento en peso del componente a), el modificador reactivo.

20 También está previsto que el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico para utilizarlo como componente a) pueda comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

Algunos materiales adecuados para utilizarlos como el modificador reactivo en la presente invención son los interpolímeros de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular funcionalizados descritos en el documento PCT/CN12/076986 y en la solicitud provisional de EE.UU. 61/722,274.

#### Componente b)

25 Las capas de barrera para utilizarlas en las películas de la presente invención comprenden además del 60 al 95 por ciento en peso de la capa de barrera de un EVOH. El EVOH puede tener un contenido de etileno de aproximadamente un 28%, o de al menos aproximadamente cualquiera de los siguientes valores: 20%, 25%, 30% y 38% en peso. El EVOH puede tener un contenido de etileno de a lo sumo aproximadamente cualquiera de los siguientes valores: 50%, 48%, 40%, 35% y 33% en peso. El EVOH puede incluir copolímeros de etileno/acetato de vinilo saponificados o hidrolizados, tales como los que tienen un grado de hidrólisis de al menos aproximadamente cualquiera de los siguientes valores: 50% y 85%. Un EVOH ejemplar, que tiene contenidos de etileno del 29, 32, 35, 38 y 44 por ciento en moles, está comercialmente disponible en Evalca Corporation. Como es generalmente conocido en la técnica, un contenido menor de etileno en los polímeros de EVOH corresponde a mejores propiedades de barrera. Para un experto en la técnica, la selección del nivel particular de etileno en el polímero de EVOH no es exclusiva de la invención, ya que es bien sabido que la selección está determinada por las propiedades de barrera objetivo finales deseadas según las cuales los polímeros de EVOH que contienen bajos niveles de etileno poseen propiedades de barrera mejoradas.

30 La capa de barrera comprende del 60 al 95 por ciento en peso, preferiblemente del 75 al 95, o del 85 al 94 por ciento en peso del componente b). También está prevista la posibilidad de utilizar como componente b) dos o más polímeros de EVOH diferentes tal como se describen en la presente memoria.

35 Preferiblemente, la capa de barrera tiene un espesor dentro del intervalo de 0,8 a 10 μm (micras), más preferiblemente de 1 a 5 μm (micras), o incluso de 1 a 3 μm (micras).

#### Componentes opcionales

45 Las capas de barrera de la presente invención también pueden contener ventajosamente materiales además de los componentes a) y b) tal como se describen más arriba. Por ejemplo, se pueden añadir resinas de poliolefina funcionalizadas, incluyendo otras resinas de etileno/alfa olefina, para mejorar diversas propiedades de la resina tal como es generalmente conocido en la técnica.

50 La capa de poliolefina puede contener otros aditivos, tales como aceite mineral u otros plastificantes. Otros aditivos generalmente conocidos en la técnica incluyen materiales tales como cargas inorgánicas, cargas conductoras, pigmentos, nucleadores, clarificadores, antioxidantes, captadores de ácidos, captadores de oxígeno, productos ignífugos, absorbedores de ultravioleta, adyuvantes de procesamiento tales como estearato de zinc, adyuvantes de extrusión, aditivos de deslizamiento, modificadores de la permeabilidad, agentes antiestáticos, aditivos separadores y otros polímeros termoplásticos. El uso de captadores de oxígeno puede ser particularmente preferente, ya que estos materiales pueden mejorar las propiedades de barrera al oxígeno de las películas. La utilidad de los captadores de oxígeno puede resultar excepcionalmente favorecida si se utilizan en combinación con la presente invención.

Estructura de película

5 Las películas de la presente invención pueden ser películas monocapa que consisten únicamente en la capa de barrera tal como se describe más arriba, o pueden ser películas multicapa que comprenden la capa de barrera junto con una o más capas adicionales. Estas capas adicionales, cuando están presentes, se pueden seleccionar para proporcionar funcionalidades adicionales, tal como es generalmente conocido en la técnica. Cuando la película comprende 3 o más capas, generalmente es preferible que la capa de barrera constituya una capa interna de la película.

10 Se ha de entender que, cuando las películas de la presente invención son películas multicapa, puede haber dos o más capas de barrera, y cada una de ellas puede comprender a) al menos un 5 por ciento en peso, con respecto a la capa, de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,855 a 0,900 g/cm<sup>3</sup>; y que tiene un índice de fusión (190 °C/2,16 kg) mayor de 200 g/10 min; y b) al menos un 60 por ciento en peso, con respecto a la capa, de EVOH. En estos casos puede ser preferible que cada capa de barrera tenga un espesor de 10 µm (micras) o menos, más preferiblemente 5 µm (micras) o menos, o incluso 3 µm (micras) o menos.

15 Las capas adicionales pueden comprender ventajosamente un material polimérico seleccionado entre el grupo consistente en plastómeros o elastómeros a base de propileno, homopolímeros de propileno, MDPE, HDPE, LLDPE, LDPE o mezclas de los mismos.

Las capas adicionales también pueden comprender ventajosamente un material polimérico seleccionado entre el grupo de polímeros con el nombre general de poliamida (Nylon - nombre comercial de DuPont).

20 Las películas multicapa de la presente invención tienen preferiblemente un espesor total dentro del intervalo de 10 µm a 400 µm, más preferiblemente de 15 µm a 250 µm, más preferiblemente de 25 µm a 200 µm, de forma todavía más preferible de 50 a 100 µm.

Las películas se pueden formar utilizando cualquier proceso generalmente conocido en la técnica, incluyendo películas sopladas y películas coladas, en las que las capas individuales pueden ser coextruidas.

25 Un aspecto particularmente interesante para algunas aplicaciones consiste en que las películas se pueden orientar en la dirección de la máquina o en la dirección transversal, o tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal después de la etapa de formación de película.

30 Las películas de la presente invención son muy adecuadas para cualquier aplicación que requiera buenas prestaciones de barrera, incluyendo, de forma no limitativa, envoltorios de ensilado, envasado de líquidos, barrera al radón para viviendas, y barreras de fragancia para el envasado de alimentos.

35 Aunque sin pretender estar sujetos a la teoría, la utilidad del menor tamaño de partícula de la presente invención se puede manifestar en particular cuando disminuye el espesor de capa. Es más probable que los dominios de partículas más grandes resultantes del uso de polímeros convencionales abarquen toda la anchura de las capas de barrera cuando disminuye el espesor de dicha capa, lo que en teoría proporciona un conducto a través de la capa de barrera, degradando así de forma significativa las propiedades de barrera.

40 Aunque sin pretender estar sujetos a la teoría, se cree que el módulo del modificador reactivo (es decir, el componente (a)) debería ser menor que el módulo del polímero de EVOH que está siendo modificado para lograr una mayor durabilidad. La presente invención utiliza un modificador de densidad ultrabaja que tiene un módulo muy bajo, pero un experto en la técnica comprendería que un polímero con un peso molecular similar pero con un módulo más alto podría servir igualmente como un modificador reactivo eficaz para polímeros de EVOH que tienen un módulo relativamente más alto.

Los polímeros, composiciones y procesos de esta invención, y el uso de los mismos, se describen más a fondo mediante los siguientes ejemplos. Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar la invención y no han de ser interpretados como limitativos del alcance de la invención.

45 **Ejemplos**

50 Con el fin de demostrar la eficacia de la presente invención se produjo una serie de películas de barrera. Las estructuras objetivo se preparan en primer lugar incorporando el modificador reactivo en el EVOH utilizando una gama de clases de EVOH, clases de modificador y condiciones de procesamiento. Se examinan tres tipos diferentes de polímeros de EVOH. El EVOH 1 contiene un 32% en moles de etileno, el EVOH 2 contiene un 38% en moles de etileno y el EVOH 3 contiene un 44% en moles de etileno. En este estudio (véase la tabla más abajo), todos los polímeros de EVOH son suministrados por Kurakay America, Inc. y vendidos bajo el nombre comercial de polímeros EVAL\*. En la mayor parte de los casos, el polímero ensayado consistía en EVAL H 171B, un EVOH que contiene un 38% en moles de unidades derivadas de etileno.

El modificador reactivo (cuando está presente) utilizado en cada uno de los ejemplos se prepara de la siguiente manera:

Síntesis del Componente A - AHM-g-EO1:

Los siguientes materiales se usan para preparar el modificador reactivo utilizado en los ejemplos:

- 5 Resina de base: copolímero de etileno-octeno de bajo peso molecular, nominalmente 1.250 IF, copolímero de etileno-octeno con una densidad de 0,87 g/cc.

Anhídrido maleico (AHM): -DeGussa DHBP o equivalente.

Hydrobrite 380: - aceite parafínico tratado con hidrógeno para diluir peróxido en la medida necesaria. (Relación 1:1 de peróxido:aceite.)

- 10 Peróxido: LUPEROX 101 - 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (290,44 g/mol).

El modificador reactivo se prepara utilizando una extrusora de husillo doble solidario de "92 mm" (TSE). El proceso se resume en las siguientes etapas: (a) en la tolva de la extrusora se introducen gránulos de polímero de resina de base mediante un alimentador de tornillo controlado gravimétricamente, a la velocidad de alimentación de polímero deseada; (b) en el barril se inyecta AHM fundido; (c) se añade peróxido a través de una solución 1:1 en aceite mineral, a una velocidad de alimentación objetivo, y se inyecta en el barril, aguas abajo del AHM; (d) los bloques de amasado distribuyen los ingredientes reactivos y calientan la masa fundida de polímero a través de disipación de energía mecánica, y la reacción se produce después de la descomposición térmica del iniciador de peróxido; (e) en una conexión de vacío se retiran componentes volátiles que no han reaccionado y subproductos; (f) la masa fundida se enfría en la sección de barril final y se introduce en una bomba de engranajes; (g) la bomba de engranajes alimenta una boquilla, desde la cual la masa fundida pasa a un granulador sumergido. Para lograr un tiempo de residencia mayor de 60 segundos se utiliza una línea de refrigeración de suspensión de gránulos con una longitud suficiente para enfriar los gránulos a menos de 25 °C. El producto granulado se seca y se recoge.

15

20

Una vez producido el modificador reactivo se prepara una serie de resinas de EVOH combinadas con el modificador reactivo utilizando una extrusora Century- ZSK-40 37.12L/D a gran escala con 9 barriles utilizando un diseño de husillo mezclador. El conjunto de válvula de desvío sumergida está equipado con una boquilla sumergida de 6 orificios (diámetro de orificio 3,175 mm). El granulador tiene un cubo de 4 palas. La serie tiene nitrógeno en el barril 4 de la extrusora. La primera sección de barril se ajusta a 25 °C, mientras que las demás zonas de barril se ajustan entre 25 °C y 225 °C. La velocidad de husillo se ajusta a 220 ppm y el material se introduce a 68 kg/h. Esto tiene como resultado temperaturas de fusión entre 220-229 °C. El material se granula bajo el agua utilizando una granuladora sumergida Gala.

25

30

En todos los casos, después de la composición los polímeros se guardan en bolsas a prueba de humedad y además se secan antes de la etapa de fabricación de películas sopladas. Las muestras se secan utilizando un horno de recirculación de aire caliente aplicando las temperaturas de secado recomendadas para el EVOH.

En un tramo de línea de película soplada LabTech de 5 capas se producen muestras de película monocapa utilizando la misma alimentación de polímero en las 5 capas representadas como capas A/B/C/D/E, estando la capa "A" en el interior de la burbuja. Las líneas de alimentación individuales varían por la posición sobre la burbuja. Las capas "A" y "E" (capas exteriores) se introducen desde un husillo de diente helicoidal simple de 25 mm que no contiene ningún elemento de mezclado. Las capas "B", "C" y "D" (tres capas interiores) se introducen desde un husillo de diente helicoidal simple de 20 mm que no contiene ningún elemento de mezclado. Las 5 extrusoras combinadas producen una alimentación a la boquilla plana de 5 capas de 75 mm (30/11/18/11/30) de 23 kg/h. La relación de soplado es de 2,5. Las temperaturas de barril están dentro del intervalo de 166 °C a 232 °C. La altura de la línea de congelamiento estándar es de 30 cm.

35

40

En un tramo de película soplada Alpine de 7 capas se producen muestras de película de 5 capas coextruidas utilizando la misma alimentación de polímero en dos de las 7 capas representadas como capas A/B/C/D/E/F/G, estando la capa "A" en el interior de la burbuja. La estructura de 5 capas se logra combinando las capas "A" y "B" y las capas "F" y "G". Todas las líneas de alimentación individuales consisten en extrusoras de alimentación acanalada 30:1 L/D de 50 mm, habiendo sido alimentada cada extrusora desde una mezcladora de 4 componentes. Las 7 extrusoras combinadas producen una alimentación de 23 kg/h para la boquilla plana de 7 capas de 75 mm (30/11/18/11/30). La relación de soplado es de 2,38. Las temperaturas de barril están dentro del intervalo de 166 °C a 232 °C. La altura de la línea de congelamiento estándar es de 30 cm. El espesor de película se mantiene utilizando un sistema de anillo de aire de perfil automático y un IBC.

45

50

#### Resultados

No se ha realizado ninguna caracterización de los gránulos compuestos. Todos los datos corresponden a artículos de película soplada. En la Figura 1, las películas monocapa de los tres polímeros de EVOH se comparan con los mismos polímeros con adición del modificador reactivo, que se añadió en cada caso en una cantidad de un 10% en

55



peso. Tal como se muestra, las propiedades de barrera al oxígeno medidas de EVOH 2 y EVOH 3 permanecen esencialmente inalteradas con la adición del modificador, mientras que las propiedades de barrera de EVOH 1 se degradan, pero siguen en consonancia con EVOH 2.

5 Utilizando la línea Alpine de 7 capas se produce una estructura de 5 capas con una estructura objetivo de 34 µm (micras) de espesor. La capa "D" consiste en un 100% de EVOH 2 como un ejemplo comparativo, o en compuestos del modificador reactivo al 10% en peso y el resto EVOH 1, EVOH 2 o EVOH 3, tal como se indica en la Tabla 1. Todos los compuestos se prepararon utilizando la línea de composición de husillo simple.

A: 20,4% polietileno (densidad 0,917, IF 0,8)

B: 20,4% polietileno (densidad 0,917, IF 0,8)

10 C: 6,6% capa de adhesión basada en PE (densidad 0,920, IF 1)

D: 5,5% EVOH (puro o en combinación con modificador reactivo)

E: 6,6% capa de adhesión basada en PE (densidad 0,920, IF 1)

F: 20,4% polietileno (densidad 0,917, IF 0,8)

G: 20,4% polietileno (densidad 0,917, IF 0,8)

15 Esta estructura se produjo y las películas se ensayaron utilizando protocolos de ensayo de película convencionales tal como se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

Propiedades	Método ASTM	Unidades	90%	90%	90%	100%
			EVOH 2	EVOH 2	EVOH 3	EVOH 2
Dardo	ASTM D1709	g	340	322	247	292
Módulo secante CD al 1%	ASTM D882	MPa (psi)	354 (50566)	352 (50263)	369 (52662)	401 (57332)
Módulo secante MD al 1%	ASTM D882	MPa (psi)	325 (46363)	321 (45791)	355 (50767)	363 (51789)
Rasgado Elmendorf CD	ASTM D1922	g	1795	1564	2064	1607
Rasgado Elmendorf MD	ASTM D1922	g	1289	1147	1228	665

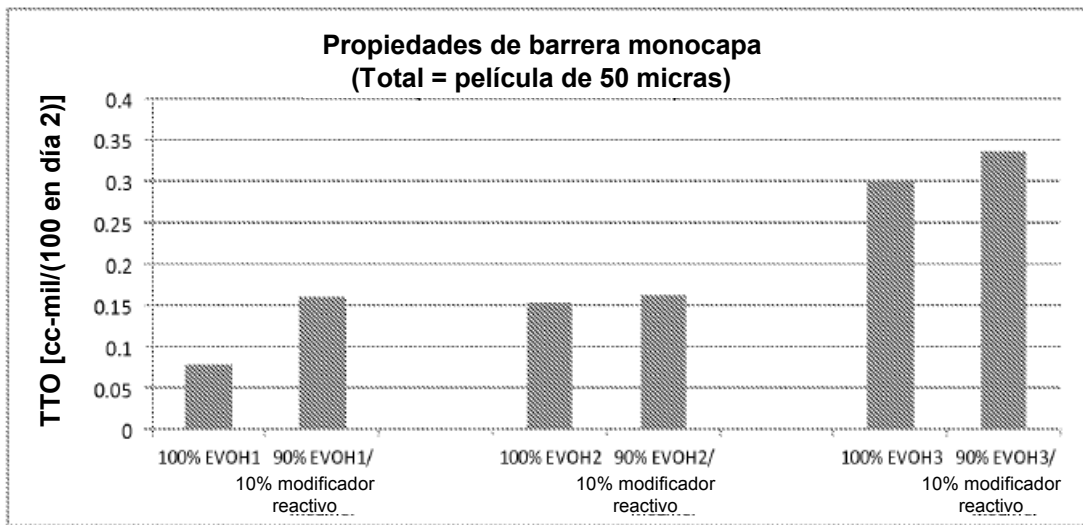
20 La Tabla 1 muestra una comparación directa entre una película multicapa en la que la capa de barrera de núcleo, que representa únicamente un 5,5% del espesor de película total, está modificada o consiste en EVOH 2 puro. Resulta sorprendente que un cambio tan pequeño en la composición total de la película pueda conducir prácticamente a una duplicación de las propiedades de rasgado MD de 665 a 1289 gramos y producir un 15% de mejora de las prestaciones de dardo (de 292 a 340 gramos).

25 Sorprendentemente, en el caso de las películas multicapa coextruidas en las que la capa de barrera consiste en EVOH 2 puro o en EVOH 2 combinado con un 10% de modificador reactivo, las propiedades de barrera al oxígeno se conservan después de un uso indebido significativo. En el caso de los datos mostrados en la Figura 2, las películas coextruidas se ensayaron en cuanto a la permeabilidad al oxígeno tal como se produjeron inicialmente y luego tras haber sido estiradas un 100% y dejado después que se retrajeran a un estado libre de tensión. Tal como se puede ver en la Figura 2, la propiedad de barrera en el caso de la estructura de EVOH 2 puro se degrada significativamente con una pérdida mayor de un 300%, mientras que, en el caso en el que la capa de barrera está modificada con el polímero de la invención, no se produce esencialmente ningún cambio en las propiedades de barrera.

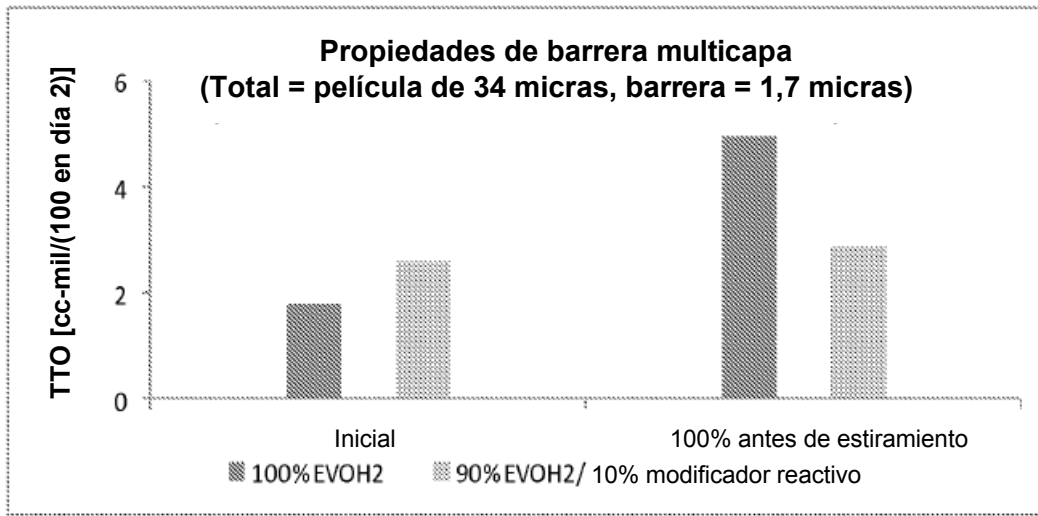
30

**REIVINDICACIONES**

1. Una película que comprende al menos una capa de barrera, comprendiendo dicha capa de barrera
  - a. de un 5 a un 25 por ciento en peso, con respecto a la capa, de un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado con anhídrido y/o con ácido carboxílico, que tiene una densidad dentro del intervalo de 0,855 a 0,900 g/cm<sup>3</sup>; y que tiene un índice de fusión (190 °C/2,16 kg) mayor de 200 g/10 min; y
  - b. de un 60 a un 95 por ciento en peso, con respecto a la capa, de EVOH.
2. La película de la reivindicación 1, en la que la capa de barrera comprende además una o más resinas de poliolefina no funcionalizadas.
3. La película de la reivindicación 1, en la que la capa de barrera comprende además uno o más captadores de oxígeno.
4. La película de la reivindicación 1, en la que el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado ha sido funcionalizado con anhídrido maleico.
5. La película de la reivindicación 1, en la que el interpolímero de etileno de densidad ultrabaja tiene un índice de fusión mayor de 500.
6. La película de la reivindicación 1, en la que la capa de barrera tiene un espesor dentro del intervalo de 1 a 5 µm (micras).
7. La película de la reivindicación 1, en la que la película es una película multicapa.
8. La película de la reivindicación 7, en la que la película tiene un espesor dentro del intervalo de 15 a 400 µm (micras).
9. La película de la reivindicación 8, en la que la película tiene un espesor total dentro del intervalo de 25 µm (micras) a 200 µm (micras).
10. La película de la reivindicación 1, en la que el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado tiene una unidad de anhídrido y/o de ácido carboxílico por molécula polimérica, de promedio.
11. La película de la reivindicación 7, en la que las capas de barrera constituyen dos o más capas de la película.
12. La película de la reivindicación 11, en la que cada capa de barrera tiene un espesor de 5 µm (micras) o menos.
13. La película de la reivindicación 1, en la que el componente b) constituye un 75-95 por ciento de la capa de barrera.
14. La película de la reivindicación 1, en la que el componente a) constituye de un 7 a un 12 por ciento de la capa de barrera.



**Figura 1**



**Figura 2**