

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 490 717**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2003 E 03749043 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1539489**

54 Título: **Películas de alta claridad y alta rigidez**

30 Prioridad:

16.09.2002 US 411092 P

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

04.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SAAVEDRA, JOSE V.;
PATEL, RAJEN y
RATTA, VARUN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 490 717 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

Películas de alta claridad y alta rigidez

Esta invención se refiere en general a películas térmicas, y más específicamente a proporcionar películas retráctiles por calor, sopladas en caliente de múltiples capas con alta óptica, alta rigidez y retracción deseable.

5 Las películas retráctiles por calor de múltiples capas se conocen en la técnica. Por ejemplo, el Documento USP 5.852.152 describe el uso de polietileno de baja densidad (LDPE, del inglés low density polyethylene) en el núcleo y de resinas de sitio único, homogéneamente ramificadas y substancialmente lineales en las capas externas. Esta película dio una excelente óptica y buena retracción pero baja rigidez de película.

10 El Documento USP 6.187.397 B1 describe una película termo-retráctil de múltiples capas y alta claridad que comprende una capa central compuesta de una mezcla, de LDPE y polietileno lineal de baja densidad convencional (LLDPE, del inglés linear low density polyethylene) con una densidad relativa de entre 0,922 y 0,930 g/cm³, intercalada entre dos capas externas. Cada una de las capas externas comprende al menos 50 % en peso, con respecto al peso total de los polímeros presentes en la capa, de LLDPE convencional con una densidad relativa de entre 0,918 y 0,930 g/cm³ y está desprovista de cualquier polietileno lineal de metaloceno, teniendo cada una de las capas externas un espesor que representa del 5 % al 25 % del espesor total de la película.

15 El Documento USP 6.268.044 B1 describe una película de polietileno termo-retráctil que comprende una capa central intercalada entre dos capas externas, en donde: la capa central se compone de una mezcla de LDPE, LLDPE convencional y un ionómero y al menos representa al menos el 50 % en peso de la mezcla única y dicha capa central representa al menos el 30 % del espesor total de la película; y las capas externas que son idénticas o diferentes, se componen de una mezcla de LDPE y LLDPE convencional, representando el LLDPE más del 50 % en peso de la mezcla.

20 El Documento USP 5.714.547 (Li et al.) describe mezclas de polietileno de alta densidad (HDPE, del inglés high density polyethylene), plastómero y resina de etil vinil alcohol (EVA, del inglés ethyl vinyl alcohol) en una película monocapa para tener películas de media a alta claridad.

25 El Documento US-A-2001/046606 describe una película coextruida que comprende: (a) al menos una capa que comprende al menos un polímero de propileno acoplado, y (b) al menos una capa que comprende una mezcla en reactor de polietileno lineal de baja densidad y un polietileno sustancialmente lineal o polietileno lineal homogéneamente ramificado, en donde el componente (a) comprende menos del 50 por ciento en peso de la película coextruida.

30 El Documento US-A-2002/0127421 describe una película soplada que comprende una película de múltiples capas de 3 o más capas que comprende capas superficiales de polietileno lineal de baja densidad 1 que satisface los siguientes requisitos (A) a (C) y capa(s) intermedia(s), en donde al menos una de las capas intermedias es una capa que comprende una composición de resina que comprende polietileno de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad 2 con una temperatura de cristalización más alta en al menos 2 °C que la temperatura de cristalización del polietileno lineal de baja densidad 1.

35 (A): un coeficiente de variación de la distribución de la composición (C_x) representado por la siguiente ecuación (1) que no es más de 0,5,

$$C_x = \sigma / SCB_{AVE}$$

40 en donde σ es una desviación estándar de la distribución de la composición, y SCB_{AVE} es un grado de ramificación promedio,

(B): un contenido (a) de la porción soluble en xileno en frío en términos de % en peso basado en el peso del polietileno lineal de baja densidad 1 y la densidad (d) que satisfacen la siguiente desigualdad (2),

$$a < 4.8 \times 10^{-5} \times (950 - d)^3 + 10^{-6} \times (950 - d)^4 + 1$$

(C): una temperatura de cristalización (T_c) y una densidad (d) que satisfacen la siguiente desigualdad (3),

45 $T_c > 0.763 \times d - 599.2$

El Documento EP-A-388177 describe una película retráctil de múltiples capas que comprende: a) una capa de núcleo que comprende un material polimérico o mezcla de materiales poliméricos con un punto de fusión relativamente bajo; y b) dos capas externas que comprenden un material polimérico o mezcla de materiales polímeros con un punto fusión relativamente alto, en donde el material de la capa externa tiene un punto fusión, de al menos 10 °C mayor que el punto de fusión del material de la capa del núcleo; en donde dicha película tiene una tensión de retracción promedio máxima en la dirección de la máquina a 93,3 °C (200 °F) de no más de 2,1 MPa (300 libras/pulgada²), y una tensión de retracción promedio máxima en la dirección transversal de no más de 2,1 MPa

(300 libras/pulgada²), medidos dichos valores de tensión de retracción por la norma ASTM D 2838 y/o en donde dicha película tiene una retracción libre promedio en la dirección de la máquina a 96,1 °C (205 °F) de al menos aproximadamente 20 % y una retracción libre promedio en la dirección transversal a 96,1 °C (205 °F) de al menos aproximadamente 20 %, medidos dichos valores de retracción libre por la norma ASTM D 2732.

5 El Documento WO-A-01/10643 describe una película termo-retráctil, orientada, de múltiples capas que comprende:
 a) una capa interna que comprende una resina de múltiples componentes de etileno/red de alfa-olefina interpenetrante con un índice de fusión de menos de 1,4, comprendiendo la resina: i) un componente homogéneo con un índice de fusión de menos de 1, y una densidad de al menos 0,91 gramos/centímetro cúbico, y ii) un componente heterogéneo con un índice de fusión de entre 1,5 y 20; y b) capas externas que comprenden una
 10 resina polimérica; en donde la película tiene i) un valor de turbidez (ASTM D 1003-95) de menos de o igual a 5, ii) un valor pico de carga/mil (ASTM D 3763-95a) de al menos 155 newtons/mil, y iii) una retracción libre (ASTM D 2732-83) a una temperatura de 93,3 °C (200 °F) de al menos 8 % en una o ambas direcciones longitudinal y transversal.

15 El Documento EP-A-333508 describe una película de envoltura de alimentos que contiene una capa de una composición que contiene: de 20 a 50 % en peso de LLDPE; de 1 a 10 % en peso de un polímero elastomérico; de 40 a 79 % en peso de un copolímero de etileno y un éster etilénicamente insaturado, calculándose los porcentajes en peso sobre el peso total del polímero; y conteniendo dicha película una pequeña cantidad de aditivos para proporcionar, en combinación con los componentes del polímero, un efecto anti-vaho y de antibloqueo tal que la película es transparente y tiene una cantidad controlada de adherencia residual.

20 El Documento WO-A-98/52749 describe una película polimérica orientada que comprende un material coextruido de una primera capa que comprende un polipropileno y con una capa externa que comprende (en peso) a) de 70 a 97 % de poliestireno, poliestireno modificado con caucho o una mezcla de los mismos, y b) de 3 a 30 % de un compatibilizador de polipropileno/poliestireno en donde la película tiene una relación mínima de estiramiento de 3 en la dirección de la máquina, y de 4 en la dirección transversal.

25 El Documento JP-A-2001001468 describe una película termo-retráctil de múltiples capas, de tres o más capas que contiene una capa superficial (A) que comprende polietileno lineal de baja densidad con una densidad específica y una capa interna (B) que contiene una composición de resina mixta que consiste en 50 a 90 % en peso de (a) polietileno lineal de baja densidad con una densidad específica, 40 % en peso de (b) polietileno de baja densidad procesado a alta presión y 5 a 40 % en peso de (c) un copolímero tal como un copolímero de etileno/acetato de vinilo.

30 El Documento CA-972511 describe la producción de un tubo de película soplada. Se extrude un tubo de plástico desde una boquilla y se sopla por presión interna. Se proporciona un primer dispositivo de enfriamiento adyacente a la boquilla, un dispositivo de recocido adyacente al primer dispositivo de enfriamiento y un segundo dispositivo de enfriamiento adyacente al dispositivo de recocido. El dispositivo se usa para la producción de película de polietileno.
 35 El dispositivo produce una película que tiene excelentes porcentajes de turbidez y brillo, buena resistencia a la tracción, módulo secante y resistencia al impacto, y una característica de retracción que es más uniforme en las direcciones de la máquina y transversal.

Sin embargo, todavía hay una necesidad de una película retráctil que tenga una combinación de buena óptica, retracción y propiedades de rigidez que se pueda hacer sin el uso de una resina cara preparada con un catalizador de sitio único y/o sin las costosas etapas post-extrusión de proceso de orientación.

40 La presente invención es una película de soplado en caliente de múltiples capas con una combinación de buena óptica, alta rigidez y retracción moderada que se puede hacer sin los costosos procesos de doble burbuja o de tensor-bastidor, y los procesos para la fabricación de tal película. Una característica distintiva de las películas de la invención es que las capas externas están desprovistas de una resina preparada con un catalizador de sitio único. En esta invención son especialmente preferidas las películas retráctiles.

45 En una realización, la invención es una película retráctil de soplado en caliente coextruida con al menos tres capas, comprendiendo la película una capa de núcleo intercalada entre dos capas externas, teniendo la película un valor de turbidez de menos del 15 %, un módulo secante al 2 % mayor de 350 MPa (50.000 psi), preferiblemente mayor de 420 MPa (60.000 psi), más preferiblemente mayor de 490 MPa (70.000 psi), lo más preferiblemente mayor de 560 MPa (80.000) y especialmente mayor de 700 MPa (100.000 psi) y una retracción en la dirección transversal (CD, del inglés cross-directional) mayor de 0 %, preferiblemente entre 0 % y 50 %. Tal película se obtiene cuando: (a) la capa del núcleo se selecciona del grupo que consiste en: polietileno de alta densidad con una densidad de 0,941 g/cm³ a 0,965 g/cm³, una mezcla de polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad con una densidad de 0,941 g/cm³ a 0,965 g/cm³ y copolímero de cíclico-olefina; y, (b) las capas externas, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en polietileno de baja densidad; copolímero de cíclico-olefina y copolímero
 50 aleatorio de polipropileno, a condición de que las capas externas estén desprovistas de una resina de polietileno homogéneamente ramificado preparado con un catalizador de sitio único.
 55

En otra realización, la invención es un proceso para preparar una película con al menos 3 capas, comprendiendo el proceso la etapa de coextrusión, a través de un proceso de película soplada en caliente, una película como se define

en la realización anterior con la condición de que el proceso de película soplada en caliente no comprenda procesos de orientación de doble burbuja o de tensor-bastidor.

La Figura 1 muestra un gráfico del módulo de Young como una función de la densidad del polietileno.

La Figura 2 muestra un gráfico de barras de la retracción y del módulo secante al 2 % para tres películas.

5 La Figura 3 muestra un gráfico de barras de los datos ópticos para las tres películas de la Figura 2.

Las resinas de polímeros usables en esta invención son polietilenos, copolímero aleatorio de polipropileno (PPRCP, del inglés polypropylene random copolymer), copolímeros de estireno/butadieno (SBC, del inglés styrene/butadiene copolymers), poliestireno y copolímeros de cíclicos/olefina (COC, del inglés cyclic/olefin copolymers).

10 Los polietilenos utilizables en esta invención caen en dos amplias categorías, los preparados con un iniciador de radicales libres a alta temperatura y alta presión, y los preparados con un catalizador de coordinación a alta temperatura y presión relativamente baja. Los primeros se conocen, de manera general, como LDPE y se caracterizan por cadenas ramificadas de unidades monoméricas polimerizadas que cuelgan de la cadena principal del polímero. Los polímeros LDPE, de manera general, tienen una densidad entre 0,910 y 0,940 g/cm³. La densidad del polímero se mide de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D-792 en la presente memoria, a menos que se indique de otro modo.

15 Los polímeros y copolímeros de etileno preparados por el uso de un catalizador de coordinación, tal como un catalizador de Ziegler-Natta o de Phillips, se conocen, de manera general, como polímeros lineales debido a la ausencia sustancial de cadenas ramificadas de unidades monoméricas polimerizadas que cuelgan de la cadena principal. También son bien conocidos los copolímeros lineales de etileno y al menos una α -olefina de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, y están disponibles en el mercado. Como se conoce bien en la técnica, la densidad de un copolímero de etileno lineal/ α -olefina es una función tanto de la longitud de la α -olefina como de la cantidad de dicho monómero en el copolímero en relación a la cantidad de etileno, cuanto mayor es la longitud de la α -olefina y mayor es la cantidad de la α -olefina presente, menor es la densidad del copolímero. El LLDPE es típicamente un copolímero de etileno y una α -olefina de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 8 átomos de carbono (por ejemplo, 1-buteno, 1-octeno, etc.) que tiene suficiente contenido en α -olefina para reducir la densidad del copolímero a la del LDPE (por ejemplo, 0,910 g/cm³ a 0,940 g/cm³). Cuando el copolímero contiene incluso más α -olefina, la densidad caerá por debajo de 0,91 g/cm³ y estos copolímeros se conocen, de manera intercambiable, como polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE) o VLDPE. Las densidades de los polímeros VLDPE o ULDPE oscilan, de manera general, de 0,87 a 0,91 g/cm³. Tanto el LLDPE como el VLDPE o ULDPE son bien conocidos en la técnica, como lo son sus procedimientos de preparación. Por ejemplo, el LLDPE heterogéneo se puede preparar usando catalizadores de Ziegler-Natta en un procedimiento en suspensión, fase gaseosa, disolución o alta presión, tal como se describe en la patente de los EE.UU. de número 4.076.698, mientras que los polímeros de etileno lineales homogéneos se pueden preparar como se describe en la patente de los EE.UU. de número 3.645.992. Los polímeros de etileno lineales heterogéneos están disponibles en The Dow Chemical Company como resinas DOWLEXTM LLDPE y como ATTANETM ULDPE.

20 El polietileno de alta densidad (HDPE), que tiene, de manera general, una densidad de 0,941 a 0,965 g/cm³, es típicamente un homopolímero de etileno, y contiene pocas cadenas de ramificación en relación con los diversos copolímeros lineales de etileno y una α -olefina. El HDPE es bien conocido, se encuentra disponible en el mercado en diversos grados, y se puede usar en esta invención. Ejemplos de resinas de HDPE comerciales adecuadas son DGDH1059 y DMDA 6320, disponibles de The Dow Chemical Company.

Como se muestra en Figura 1, el módulo de los polietilenos aumenta a medida que aumenta la densidad de la resina. La Figura 1 muestra el módulo de Young. El correspondiente módulo secante al 2 % sería ligeramente inferior.

45 Los copolímeros de polipropileno de esta invención son polímeros que comprenden unidades derivadas de propileno y etileno y/o uno o más comonómeros insaturados. El término "copolímero" incluye terpolímeros, tetrapolímeros, etc. "Copolímero aleatorio" significa un copolímero en el que el monómero se distribuye aleatoriamente a través de la cadena del polímero. Típicamente, los copolímeros de polipropileno comprenden unidades derivadas de propileno en una cantidad de al menos 60, preferiblemente al menos 70 y más preferiblemente al menos 80, % en peso del copolímero. El etileno y/o el uno o más comonómeros insaturados del copolímero comprenden al menos 0,1, preferiblemente al menos 1 y más preferiblemente al menos 3 por ciento en peso, y la cantidad máxima típica de comonómero insaturado no excede del 40, y preferiblemente no excede del 30 % en peso del copolímero. Tales copolímeros aleatorios de polipropileno están disponibles en el mercado, por ejemplo, DOW PolyPropylene RESINSTM disponibles en The Dow Chemical Company.

55 Los copolímeros de estireno/butadieno (SBC) son resinas transparentes conocidas en la técnica. Las resinas SBC proporcionan tanto una alta transparencia como una buena rigidez de película. Ejemplos de resinas SBC adecuadas son la familia K-Resin[®] de SBC disponible en Chevron Phillips Chemical Company LP.

Los copolímeros de cíclico-olefina (COC) son copolímeros de etileno y norborneno amorfos, transparentes como el vidrio, preparados por medio de catalizadores de metaloceno. Las resinas COC proporcionan una buena rigidez y una alta transparencia. El COC está disponible en el mercado, por ejemplo, los copolímeros COC Topas® disponibles en Ticona.

- 5 El poliestireno es una resina transparente bien conocida en la técnica y disponible en el mercado. El poliestireno proporciona tanto una alta transparencia como una buena rigidez de película. Un ejemplo de un poliestireno adecuado disponible en el mercado es el poliestireno Styron™ 663, disponible en The Dow Chemical Company.

10 Las películas coextruidas de la invención comprenden una capa de núcleo intercalada entre dos capas externas. Una o más capas intermedias también se pueden intercalar entre las dos capas externas. También se pueden intercalar una o más capas entre las dos capas externas. La estructura de película puede tener cualquier número de capas mayor o igual a tres. Preferiblemente, la estructura de película es o bien 3 capas o 5 capas. Cuando se usa una estructura de película de 3 capas, la estructura puede ser o bien A/B/A (las capas externas son la misma resina) o A/B/C (las capas externas son diferentes resinas). Cuando se usa una estructura de 5 capas (es decir, una capa de núcleo y 2 capas intermedias intercaladas entre 2 capas de superficies externas) las estructuras preferidas son A/B/C/B/A (las capas externas son la misma resina y las capas intermedias son la misma resina) o A/B/C/D/E (todas las capas son de resinas diferentes).

15 La capa interior, o capas, se selecciona del grupo que consiste en: LDPE, HDPE, mezclas de los mismos, PPRCP, SBC, poliestireno, y COC, a condición de que cuando esté presente más de una capa interna, las capas internas puedan ser iguales o diferentes. En una realización preferida, el LDPE de la capa interna o capas tiene un índice de fusión, I_2 , de menos de o igual a 1,0 g/10 min medido por la norma ASTM D 1238 (Condición 2,16 kg/190 C). Cuando la estructura de película es de más de 3 capas, la capa del núcleo es preferiblemente al menos uno de HDPE o COC.

20 Las capas externas, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en LDPE; COC; y PPRCP, a condición de que las capas externas estén desprovistas de una resina de polietileno homogéneamente ramificado preparado con un catalizador de sitio único. Las resinas de polietileno homogéneamente ramificado preparadas con un catalizador de sitio único son caras y son típicamente más difíciles de procesar que las resinas preparadas sin catalizadores de sitio único. Una característica distintiva de la presente invención es la obtención de propiedades ópticas y físicas deseables sin el uso de tales resinas costosas en las capas más externas de la película.

25 La claridad de la película está muy influenciada por las capas externas. Para las realizaciones de alta claridad de esta invención, las capas externas preferiblemente comprenden COC.

Las películas de la invención son adecuadas para su uso como películas retráctiles de alta claridad para la venta al por menor, para envolturas de bebidas y otras aplicaciones de agrupación por retracción.

30 Para los usos de envoltura de bebidas, la película de la invención tiene buena calidad óptica como se indica por un valor de turbidez de menos del 15 %, preferiblemente menos del 10 %, medida por la norma ASTM D-1003. La película de la invención también tiene buena rigidez representada por un módulo secante al 2 % mayor de 350 MPa (50.000 psi), preferiblemente al menos 700 MPa (100.000 psi), medido por la norma ASTM D-638. Además, la película de la invención tiene buena retracción como se muestra por una retracción promedio máxima en la dirección transversal mayor del 0 %, preferiblemente al menos 0-10 %, más preferiblemente al menos 0-50 %, medida por la norma ASTM D-2732. La película de la invención se puede producir con estas propiedades sin el uso de post-biorientación.

35 Para las películas retráctiles de alta claridad de venta al por menor, la película de la invención tiene buena calidad óptica como se indica por un valor de turbidez de menos del 5 %, medido por la norma ASTM D-1003. La película de la invención también tiene buena rigidez representada por un módulo secante al 2 % mayor de 350 MPa (50.000 psi), preferiblemente al menos 700 MPa (100.000 psi), medido por la norma ASTM D-638. Además, la película de la invención tiene buena retracción como se muestra por una retracción promedio máxima en la dirección transversal mayor del 0 %, preferiblemente al menos 20 %, medida por la norma ASTM D-2732. La película de la invención también debe tener una alta fuerza de retracción en la dirección transversal de al menos 0,035 MPa (5 psi), preferiblemente al menos 0,07 MPa (10 psi). La película de la invención se puede producir con estas propiedades sin el uso de post-biorientación.

40 Para las películas retráctiles de alta claridad de venta al por menor, la película de la invención tiene buena calidad óptica como se indica por un valor de turbidez de menos del 5 %, medido por la norma ASTM D-1003. La película de la invención también tiene buena rigidez representada por un módulo secante al 2 % mayor de 350 MPa (50.000 psi), preferiblemente al menos 700 MPa (100.000 psi), medido por la norma ASTM D-638. Además, la película de la invención tiene buena retracción como se muestra por una retracción promedio máxima en la dirección transversal mayor del 0 %, preferiblemente al menos 20 %, medida por la norma ASTM D-2732. La película de la invención también debe tener una alta fuerza de retracción en la dirección transversal de al menos 0,035 MPa (5 psi), preferiblemente al menos 0,07 MPa (10 psi). La película de la invención se puede producir con estas propiedades sin el uso de post-biorientación.

45 Las películas de la invención se fabrican por extrusión de película soplada. Se conoce bien la técnica de extrusión de películas sopladas para la producción de películas de plástico finas. En un procedimiento ventajoso, se extruyen plásticos por una boquilla circular para conformar una película. Se introduce aire por el centro de la boquilla para mantener la película en la forma de una burbuja que aumenta el diámetro de la película de 2 a 6 veces, después de lo cual la burbuja se estrella en los rodillos. La relación del diámetro de la burbuja al diámetro de la boquilla se conoce como la relación de soplado (BUR, por sus siglas en inglés). Hay una serie de variaciones de dicho procedimiento dentro de la técnica, por ejemplo, como se describe en referencias tales como las Documentos USP 3.959.425; y 4.820.471, donde la diferencia entre el soplado de películas de alto y bajo tallo (denominado allí "tallo

largo") se analiza en la columna 1; Documento USP 5.284.613 y 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, 1.990, páginas 306-317 y Moore, E.P., Polypropylene Handbook, Hanser, Nueva York, 1.996, páginas 330-332.

5 En la formación de películas sopladas, un material fundido entra a una boquilla con forma de anillo bien por la parte inferior o por el lateral de la boquilla. El material fundido se fuerza a través de surcos helicoidales 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 pared gruesa. El tubo se expande en una burbuja del diámetro deseado y el espesor correspondientemente disminuido como se describió previamente.

10 La formación de las películas sopladas coextruidas se conoce en la técnica y es aplicable 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, No. 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. El término "coextrusión" se refiere al procedimiento de extruir dos o más materiales a través de una sola boquilla con dos o más orificios dispuestos de modo tal que los extruidos se fusionen en una estructura laminar, preferiblemente antes de enfriar o templar. Los sistemas de coextrusión para preparar películas de múltiples capas emplean al menos dos extrusoras que alimentan a un ensamblaje de boquilla común. La cantidad de extrusoras depende de la cantidad de materiales diferentes que comprenden la película coextruida. Para cada material diferente, ventajosamente se usa una extrusora diferente. Por lo tanto, una coextrusión de cinco capas puede requerir hasta cinco extrusoras, aunque se pueden usar menos si dos o mas de las capas están hechas del mismo material.

20 Las boquillas de coextrusión se usan para conformar películas sopladas coextruidas. Tienen múltiples mandriles que alimentan las diferentes corrientes de masa fundida al reborde circular de la boquilla. Cuando se emplean bloques de alimentación para apilar las capas de material fundido de dos o más extrusoras, la corriente de material fundido de múltiples capas resultante se alimenta luego a la boquilla de la película.

25 Una característica distintiva de la presente invención es la falta de post-biorientación, tal como la orientación por doble burbuja o por tensor-bastidor.

La prueba de la retracción se lleva a cabo por inmersión en un baño de aceite caliente mantenido a una temperatura de al menos 10 °C por encima del punto de fusión de la capa de mayor punto de fusión durante al menos 30 segundos.

30 **EJEMPLOS**

Las siguientes resinas se usaron en la producción de las películas de los Ejemplos.

LDPE 5011	Un LDPE de grado de claridad con un índice de fusión, I_2 , de 1,90 g/10 min (medido por la norma ASTM D-1238), una densidad de 0,922 g/cm ³ (medida por la norma ASTM D-792), disponible de The Dow Chemical Co.
LDPE 136S	Un LDPE de grado de claridad con un índice de fusión, I_2 , de 0,25 g/10 min (medido por la norma ASTM D-1238), una densidad de 0,922 g/cm ³ (medida por la norma ASTM D-792), disponible de The Dow Chemical Co.
LDPE 170A	Un LDPE de grado de claridad con un índice de fusión, I_2 , de 0,70 g/10 min (medido por la norma ASTM D-1238) y una densidad de 0,9235 g/cm ³ (medida por la norma ASTM D-792), disponible de The Dow Chemical Co.
LDPE 662I	Un LDPE de grado de claridad con un índice de fusión, I_2 , de 0,50 g/10 min (medido por la norma ASTM D-1238) y una densidad de 0,919 g/cm ³ (medida por la norma ASTM D-792), disponible de The Dow Chemical Co.
Dowlex 2038	Un LLDPE de grado de claridad con un índice de fusión, I_2 , de 1,0 g/10 min (medido por la norma ASTM D-1238) y una densidad de 0,935 g/cm ³ (medida por la norma ASTM D-792), disponible de The Dow Chemical Co.
Dowlex 2049AC	Un LDPE con un índice de fusión, I_2 , de 1,0 g/10 min (medido por la norma ASTM D-1238) y una densidad de 0,926 g/cm ³ (medida por la norma ASTM D-792), disponible de The Dow Chemical Co.

DGDH 1059	Una resina de HDPE con un índice en masa fundida de aproximadamente 0,85 g/10 minutos y una densidad de aproximadamente 0,962 g/cc.
PP DS4D05:	Un copolímero aleatorio de polipropileno con buen brillo y claridad, baja temperatura de iniciación del sellado y un índice de fluidez en estado fundido de 6,5 g/10 min medidos por la norma ASTM D-1238 (230 °C/2,16 kg) disponible de The Dow Chemical Co.
PP DS6D82	Un copolímero aleatorio de polipropileno con buenas propiedades ópticas, baja temperatura de iniciación del sellado y un índice de fluidez en estado fundido de 7,0 g/10 min medidos por la norma ASTM D-1238 (230 °C/2,16 kg) disponible de The Dow Chemical Co.
Topas 8007:	Una resina de copolímero de cíclico-olefina con una densidad de 1,020 g/cm ³ (medida por la norma ISO 1183) y un índice de fluidez en estado fundido de 30 g/10 min (medido por la norma ISO 1133), disponible de Ticona.
K-resin:	DK 11 y DK 13 (copolímeros bloque de estireno/butadieno) disponibles de Chevron-Phillips

Ejemplo Comparativo 1 y Muestras Comparativas A y B

5 El Ejemplo 1 era una película de tres capas producida con una estructura A/B/A. Se usó LDPE 5011 para las capas externas y Dowlex™ 2038 en la capa del núcleo. Las condiciones de coextrusión usadas para hacer el Ejemplo Comparativo 1 fueron los siguientes: Ranura de la boquilla: 1.270 µm (50 mils), Relación de Capas: 15/70/15 %, Velocidad de Producción: 102,1 kg/hr (225 lb/hr) = 4,08 kg/hr (9 lb/hr-circunferencia de boquilla (cm)(pulgadas)) usadas para hacer el Ejemplo 1 fueron las siguientes: Temperatura de Fusión: 227/216/227 °C (440/420/440 °F). La BUR fue o bien 2,5 ó 3,5.

10 La Muestra Comparativa A se produjo bajo las mismas condiciones que el Ejemplo Comparativo 1, excepto que sólo se usó una BUR de 2,5. Se usó LDPE 1321 en las capas externas y Marlex D350 como la capa del núcleo.

La Muestra Comparativa B se produjo bajo las mismas condiciones que el Ejemplo Comparativo 1. Se usó LDPE 170A en las capas externas y Dowlex™ 2038 en la capa del núcleo.

15 En la Figura 2 se muestran los datos de la retracción y del módulo secante al 2 % para las tres películas. En la Figura 3 se muestran los datos ópticos para las tres películas. Las películas basadas en LDPE 5011 mostraron mejor óptica que las películas basadas en LDPE 170A. Las películas basadas en LDPE 5011 mostraron una adecuada retracción CD (retracción CD = 0-10 %). Por lo tanto, cuando se usa el LDPE de grado claridad por sí solo es preferido en las capas externas para obtener una mejor óptica.

Ejemplos 2, 3 y Ejemplo Comparativo 4 y Muestras Comparativas C-K

20 En la Tabla I se muestran ejemplos adicionales de estructuras de 3 capas de la presente invención con un ejemplo comparativo CS F (del Documento USP 6.187.397 B1). Los ejemplos ilustran películas de 3 capas que exhiben alta rigidez y alta claridad con la adecuada retracción deseada para películas retráctiles para sobre-envoltura de bebidas, para agrupación por retracción, y de alta claridad.

Tabla I: Resultados de la película de 3 capas de alta claridad y alta rigidez.

Nombre	EXTERNAS*	NÚCLEO	BUR	Turbidez %	SECANTE al 2%, MPa (psi)	RETRACCION % 150°C Promedio (MD)	RETRACCION % 150 °C Promedio (CD)	RETRACCION % 140 °C Promedio (CD)
CS C	LDPE 5011	Dowlex 2038	2,5	8,11	324,9 (46420)	73,15	-8,3	9,75
CS D	LDPE 5011	Dowlex 2038 / LDPE 136S (80/20 %)	2,5	7,71	303,7 (43392)	80,55	4,55	2,55

ES 2 490 717 T3

Nombre	EXTERNAS*	NÚCLEO	BUR	Turbidez %	SECANTE al 2%, MPa (psi)	RETRACCION % 150°C Promedio (MD)	RETRACCION % 150 °C Promedio (CD)	RETRACCION % 140 °C Promedio (CD)
CS E	LDPE 5011	Dowlex 2049AC / LDPE 136s (80/20 %)	2,5	7,2	227,7 (32528)	77,85	1,3	-3,3
Ej 2	LDPE 5011	DEGD 1059 / LDPE 136S (50/50 %)	2,5	10	416,6 (59518)	82,8	10,95	14,1
Ej 3	LDPE 5011	DEGD 1059 / LDPE 136S (80/20 %)	2,5	12,8	592,1 (84587)	80,55	2,3	1,3
CS F	LDPE 5011 / Dowlex 2045A (20/80 %)	LDPE 2049AC / LDPE 136S (80/20 %)	2,5	4,6	236,2 (33738)	77,85	-5,8	-3,6
CS G	PP DS 6D82	LDPE 136S	2,5	13,9	283,7 (40524)	84,7	30,6	21,25
CS H	PP DS 6D82	LDPE 136S	3,6	14,4	257,0 (36712)	80,8	52,75	43,65
Ej. Comparativo 4	PP DS 6D82 (A - 20 % Externa)	LDPE 136S	2,5	6,12	366,3 (52326)	83,8	25,15	13,9
CS I	PP DS 6D82	LDPE 662I	2,5	11,7	286,8 (40967)	80,8	16,8	21,25
CS J	PP DS 6D82	Dowlex 2038 / LDPE 136S (80/20 %)	2,5	5,36	364,4 (52050)	78,55	-4,35	-4,1
CS K	PP DS 4D05	LDPE 136S	3,6	7,79	279,2 (39888)	80,8	45,9	47,85

* Capas externas -%, excepto para el Ejemplo 4.

Ejemplos 5, 8 y 10, Ejemplos Comparativos 6, 7 y 9 y Muestra Comparativa L

5 Se produjeron películas de 5 capas de alta claridad y alta rigidez en una línea de película soplada de coextrusión convencional y sin post-biorientación. Todas las películas tenían una estructura de película A/B/C/B/A. Las capas de las películas tenían los componentes y porcentajes (con respecto al espesor total de la película) como se muestra en la Tabla II. Todas las películas tenían un espesor total de 38,1 µm (1,5 milésimas de pulgada).

Como se muestra en la Tabla II, los Ejemplos 5-10 ilustran que se pueden hacer películas de alta claridad y alta rigidez por medio de la presente invención sin recurrir a procesos de post-biorientación.

Tabla II: Resultados de la película de 5 capas de alta claridad y alta rigidez.

Número de Ejemplo	A=Externa / % del espesor total	B=Interna / % del espesor total	C=Núcleo / % del espesor total	BUR	Turbidez	Módulo secante al 2 %	Tensión 150 °C (MD)	Tensión 150 °C (CD)	Retracción, 150 °C Promedio (MD)	Retracción, 150 °C Promedio (CD)
5	LDPE 5011 / 10 %	LDPE 136S / 20 %	HDPE DEGD 1059 / 40 %	2,5	10,67	434,4 (62058)	16,4	muy baja	79,8	14,4
CS L	LDPE 5011 / 10 %	LDPE 136S / 20 %	PP DS 6D82 / 40 %	2,5	7,50	321,6 (45939)	18,4	muy baja	81,05	29,1
Comparativo 6	PP DS 4D05 / 10 %	LDPE 136S / 30 %	PP DS 4D05 / 20 %	3,6	4,54	437,1 (62438)	23,6	muy baja	81,8	54,7
Comparativo 7	PP DS 6D82 / 10 %	LDPE 6621 / 30 %	PP DS 6D82 / 20 %	3,6	7,86	375 (53565)	20,0	muy baja	82,05	38,7
Comparativo 8	PP DS 6D82 / 10 %	LDPE 136S / 30 %	Topas 8007 / 20 %	3,6	7,99	954,6 (136365)	25,4	13,6	73,9	40,7
Comparativo 9	PP DS 6D82 / 10 %	LDPE 136S / 30 %	K-resin / 20 %	3,6	6,75	415,9 (59412)	23,8	8,5	72,9	51,3
10	PP DS 6D82 / 10 %	LDPE 136S / 30 %	Topas 8007 / 20 %	3,6	6,77	894,5 (127784)	24,9	13,2	75,15	41,6

10 Los porcentajes de capa son para cada capa y son valores objetivo.

Los Ejemplos 8 y 10 son iguales, excepto en la relación real de la capa debido al cambio en las rpm del tornillo de la extrusora. Como resultado, el espesor del núcleo en el Ejemplo 10 es menor que en el Ejemplo 8.

REIVINDICACIONES

- 5 1. A Una película soplada en caliente coextruida con al menos tres capas, comprendiendo la película una capa de núcleo intercalada entre dos capas externas, teniendo la película un valor de turbidez de menos del 15 %, un módulo secante al 2% mayor de 350 MPa (50.000 psi) y una retracción en la dirección transversal (CD) mayor del 0 %, en donde:
- a. la capa del núcleo se selecciona del grupo que consiste en polietileno de alta densidad con una densidad de 0,941 g/cm³ a 0,965 g/cm³, una mezcla de polietileno de baja densidad y polietileno de alta densidad con una densidad de 0,941 g/cm³ a 0,965 g/cm³, y copolímero de cíclico-olefina; y,
- 10 b. las capas externas, que pueden ser iguales o diferentes, se seleccionan del grupo que consiste en polietileno de baja densidad, copolímero de cíclico-olefina, y copolímero aleatorio de polipropileno, a condición de que las capas externas estén desprovistas de resina de polietileno homogéneamente ramificado preparado con un catalizador de sitio único.
2. La película de la Reivindicación 1, en donde la película tiene 5 capas.
- 15 3. La película de la Reivindicación 2, en donde la película se caracteriza por una fuerza de retracción en la dirección transversal de al menos 0,042 MPa (6 psi).
4. La película de la Reivindicación 2, con una estructura de película de A/B/C/B/A o A/B/C/D/E.
5. La película de la Reivindicación 2, con un módulo secante al 2 % mayor de 700 MPa (100.000 psi).
6. La película de la Reivindicación 1, en donde el polietileno de baja densidad de la capa interior o capas tiene un índice de fusión, I₂, de menos de o igual a 1,0.
- 20 7. La película de la Reivindicación 1, en donde la película tiene 3 capas.
8. La película de la Reivindicación 7, con una estructura de película de A/B/A o A/B/C.
9. La película de la Reivindicación 7, con un módulo secante al 2 % mayor de 420 MPa (60.000 psi).
10. La película de la Reivindicación 7, con un módulo secante al 2 % mayor de 490 MPa (70.000 psi).
11. La película de la Reivindicación 7, con un módulo secante al 2 % mayor de 560 MPa (80.000 psi).
- 25 12. La película de la Reivindicación 7, con un módulo secante al 2 % mayor de 700 MPa (100.000 psi).
13. La película de la Reivindicación 7 con una retracción en la dirección transversal de entre 0 % y 50 %.
14. La película de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la película tiene un valor de turbidez de menos de aproximadamente 5 %.
15. La película de la Reivindicación 14, en donde las capas externas comprenden un copolímero de cíclico-olefina.
- 30 16. La película de la Reivindicación 15, en donde el copolímero de cíclico-olefina es un copolímero de etileno-norborneno.
17. La película de la Reivindicación 1, en donde la película comprende al menos otra capa interior intercalada entre la capa del núcleo y las capas externas.
- 35 18. Un proceso para preparar una película con al menos 3 capas, comprendiendo el proceso la etapa de coextruir a través de un proceso de película soplada en caliente la película de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, con la condición de que el proceso de película soplada en caliente no comprenda procesos de orientación por doble-burbuja o tensor-bastidor.

Modulo vs. Densidad de los Polietilenos

Placas moldeadas por compresión

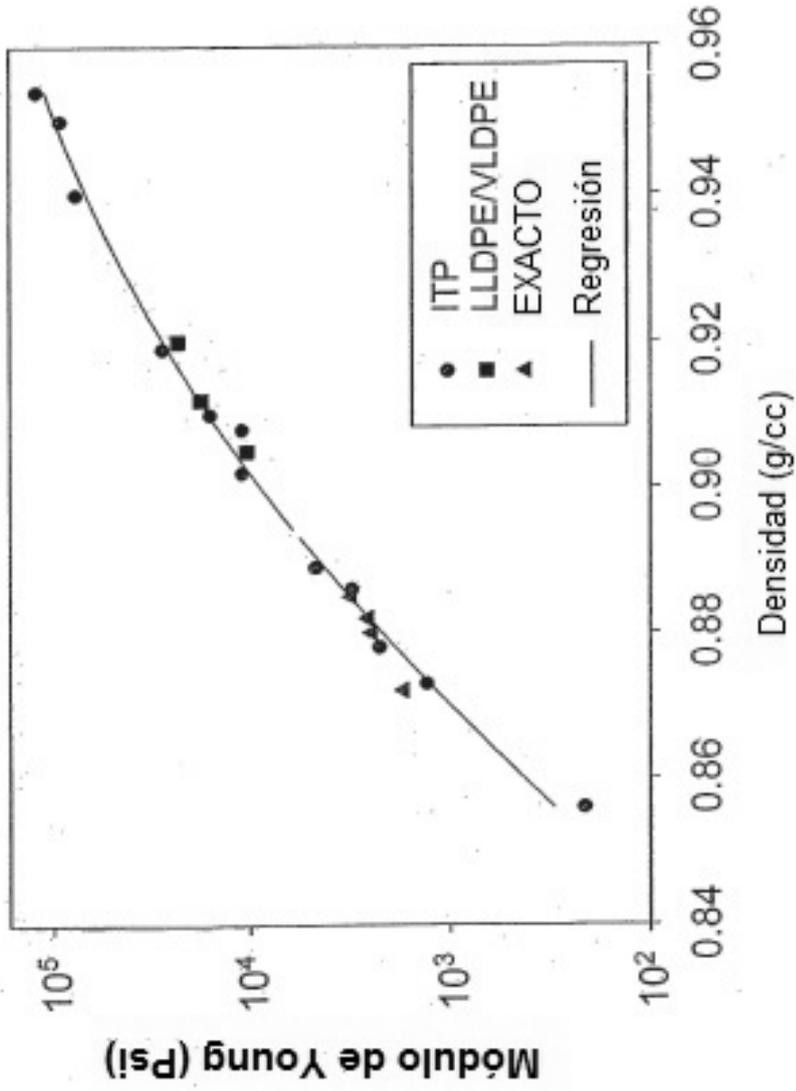


Figura 1

Película retráctil de tres capas (A/B/A) para bebidas

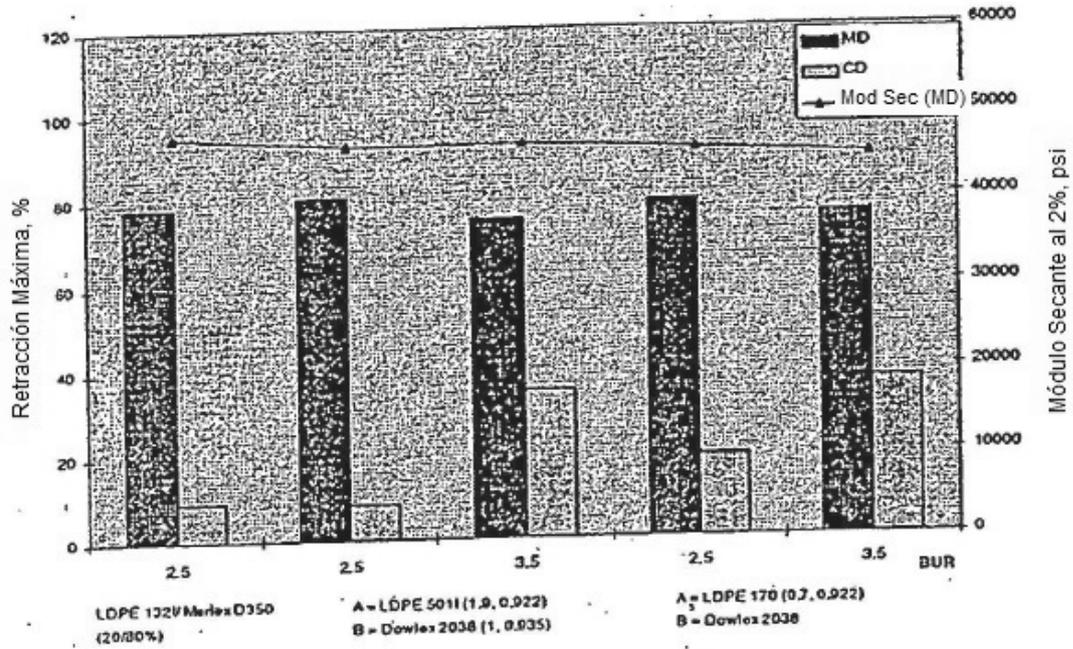


Figura 2

Película retráctil de tres capas (A/B/A) para bebidas

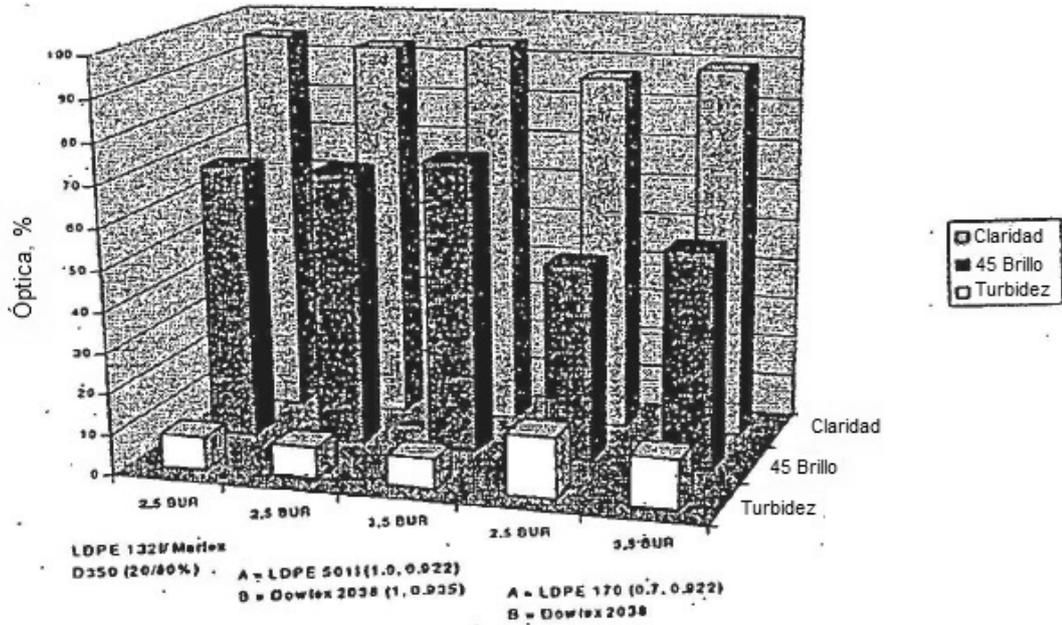


Figura 3