

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 470**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2005 E 05775841 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 1781468**

54 Título: **Lámina metalizada con buenas propiedades de barrera**

30 Prioridad:

25.08.2004 DE 102004041359

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

23.12.2014

73 Titular/es:

**TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG (100.0%)
BERGSTRASSE
66539 NEUNKIRCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**JUNG, JOACHIM y
SCHLACHTER, PETER**

74 Agente/Representante:

PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 525 470 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).

LÁMINA METALIZADA CON BUENAS PROPIEDADES DE BARRERA**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a una lámina de polipropileno transparente metalizada y a su utilización en laminados, así como a un procedimiento para fabricar embalajes de bolsa a partir de estos laminados.

10 Las láminas de polipropileno biaxialmente orientadas (boPP) se utilizan actualmente como láminas para embalaje en las más diversas aplicaciones. Las láminas de polipropileno se caracterizan por muchas propiedades ventajosas en su utilización, como una elevada transparencia, brillo, barrera frente al vapor de agua, facilidad de impresión, rigidez, resistencia a la perforación, etc. Pese a esta diversidad de propiedades favorables, existen actualmente todavía sectores en los que la lámina de polipropileno tiene que combinarse con otros materiales, para compensar determinados déficits. En particular cuando se trata de sustancias a granel sensibles a la humedad y al oxígeno, no han podido imponerse hasta ahora
15 las láminas de polipropileno por sí solas como material de embalaje. Por ejemplo en el ámbito del embalaje de snacks juegan tanto las barreras al vapor de agua como también las barreras al oxígeno un papel decisivo. Cuando absorben ya sólo aprox. un 3% de agua, las patatas fritas chips y otros artículos de snacks se vuelven tan pastosos que el consumidor las considera incomedibles. Adicionalmente la barrera frente al oxígeno debe asegurar que las grasas contenidas en los artículos de snack no desarrollan un sabor rancio debido a la fotooxidación. La lámina de propileno por sí sola no satisface estas exigencias como material para embalaje.

20 Se conoce la mejora de las propiedades de barrera de las boPP mediante una metalización, con la que se reduce considerablemente tanto la permeabilidad al vapor de agua como también al oxígeno. Por ejemplo puede reducirse la permeabilidad al oxígeno de una lámina transparente de boPP de 20 µm mediante metalización y laminación con otra lámina transparente de 20 µm hasta aprox. 40 cm³/m²*día* bar (ver VR Interpack 99 Special D28 "The special snap"). En aplicaciones para productos especialmente sensibles, incluso esta barrera de las láminas boPP metalizadas no es suficiente. En tales casos se prefiere la laminación de un substrato con una lámina de aluminio. Este embalaje es mucho más costoso y caro que
25 compuestos de lámina boPP metalizada, pero ofrece, debido a la laminación con la lámina de aluminio de elevada densidad, una excelente barrera frente al oxígeno. Por ejemplo se utilizan tales laminados con lámina de aluminio para las llamadas sopas de sobre y salsas preparadas (p.e. productos Maggi-Fix) y sustancias a granel en polvo similares, que debido al elevado contenido en grasa y a la gran superficie del polvo, tienen que protegerse de manera especialmente efectiva frente a la luz y al oxígeno.

30 En algunas aplicaciones se metalizan láminas boPP también con miras a la impresión óptica. Al respecto debe darse al consumidor la impresión de un embalaje valioso, sin que realmente exista una barrera mejor. En estos casos las exigencias a la lámina metalizada son relativamente poco críticas. La lámina metalizada sólo tiene que presentar un aspecto óptico uniforme y una adherencia al metal suficiente.

35 El documento DE 39 33 695 describe una tal lámina que no puede sellarse formada por una capa de base de polipropileno y al menos una capa de cubierta, constituida por un copolímero de etileno-propileno especial. Este copolímero se caracteriza por un contenido en etileno de un 1,2 a un 2,8 % en peso y un factor de distribución de > 10 y una entalpia de fusión de > 80 J/g y un índice de fluidez de 3 a 12 g/10 min (21,6N y 230 °C). Se describe que las propiedades del copolímero para mejorar la facilidad de impresión y las características ópticas tienen que mantenerse dentro de estos estrechos límites.

40 El documento US 5,443,915 describe láminas metalizadas con un aspecto blanco opaco. Las láminas están constituidas por una capa de base y tienen por un lado una capa blanca opaca, dotada de un adhesivo de sellado en frío. En el lado opuesto bien se metaliza directamente sobre la superficie de la capa de base o bien presenta esta superficie de la capa de base adicionalmente una capa de cubierta a metalizar. Esta capa de cubierta a metalizar está constituida por un homopolímero de alfa-olefina o copolímero con 2 ó 3 átomos de C, por ejemplo por un homopolímero de propileno isotáctico, estático o copolímero de bloque con 0,5 a 10 % en peso de etileno. La capa de cubierta metalizada tiene preferiblemente un espesor de calibre 5 y está constituida por un copolímero de etileno-propileno con un
45 3% en peso de etileno. La barrera de oxígeno es según el ejemplo de 5cm³/100pulg²* 24h a 75°F y 60° de humedad relativa del aire.

50 El documento US 4,604,322 describe láminas metalizadas que incluyen una capa de base con amida de ácidos grasos y una capa de cubierta de copolímeros de propileno-etileno, que contienen de 1 a 10% en peso de etileno. Las capas de cubierta no contienen ningún lubricante. La lámina se caracteriza por un bajo coeficiente de rozamiento y una buena adherencia a los metales.

60 La presente invención tenía como tarea básica proporcionar una lámina con una excelente barrera frente al vapor de agua y al oxígeno.

65 La tarea que sirve de base a la invención se resuelve mediante una lámina multicapa de polipropileno metalizada, biaxialmente orientada y transparente con

- 5 (a) al menos dos capas, con una capa de base y al menos una primera capa de cubierta sobre una superficie de la capa de base o bien
- (b) al menos tres capas, con una capa de base y al menos una primera capa intermedia y una primera capa de cubierta, encontrándose la primera capa de cubierta y la primera capa intermedia una sobre otra, caracterizada porque
- 10 (a) la primera capa de cubierta contiene al menos un 80% en peso de un copolímero de propileno-etileno, que presenta un contenido en etileno de 1,2 a < 2,8% en peso y un contenido en propileno de 97,2-98,8% en peso y un punto de fusión en la gama de 140 a 160 °C y una entalpia de fusión de 80 a 110 J/g o bien
- (b) la primera capa de cubierta y la primera capa intermedia contienen al menos un 80% en peso de un copolímero de propileno-etileno, que presenta un contenido en etileno de 1,2 a < 2,8% en peso y un contenido en propileno de 97,2-98,8% y un punto de fusión en la gama de 140 a 160°C y una entalpia de fusión de 80 a 110 J/g y
- 15 (a) la primera capa de cubierta presenta un espesor de **al menos 3,5 µm** o bien
- (b) la primera capa de cubierta tiene un espesor de 0,5 – 2 µm y la primera capa intermedia un espesor de **al menos 3 µm** y

la lámina está metalizada sobre la superficie de la primera capa de cubierta.

20 La tarea se resuelve además mediante laminados fabricados a partir de estas láminas.

25 En el sentido de la presente invención, la capa de base es aquella capa de la lámina que tiene más del 50%, preferiblemente más del 65% del espesor total de la lámina. Las capas intermedias son capas que se encuentran entre la capa de base y otra capa de poliolefina. Las capas de cubierta forman las capas exteriores de la lámina coextrusionada y no metalizada. Las capas de cubierta pueden estar aplicadas directamente sobre la capa de base. Además, existen formas de ejecución en las que las capas de cubierta están aplicadas sobre la/s capa/s intermedia/s de la lámina.

30 La presente invención parte de las láminas coextrusionadas metalizadas transparentes ya conocidas, que presentan una buena adherencia al metal. Se encontró que estas láminas metalizadas conocidas, pese a la buena adherencia al metal, presentan una barrera frente al vapor de agua y al oxígeno insuficiente para muchas aplicaciones. Sorprendentemente se encontró que el efecto de barrera de la metalización puede mejorar considerablemente cuando el espesor de la capa a metalizar aumenta hasta al menos 3,5 µm y esta capa está constituida por los copolímeros de propileno-etileno con bajo contenido en etileno, definidos más en detalle en la reivindicación 1.

35

40 Esta capa gruesa a metalizar puede realizarse mediante una única capa de cubierta del correspondiente espesor sobre la capa de base transparente. Ventajosamente puede también combinarse una capa intermedia con una capa de cubierta, debiendo presentar aquí el espesor total de capa intermedia y capa de cubierta igualmente un espesor mínimo de 3,5 µm y teniendo que estar compuestas evidentemente ambas capas por el citado copolímero. Esta forma de ejecución es especialmente flexible en cuanto a la aditivación, ya que pueden elegirse independientemente los aditivos opcionales para la capa de cubierta y para la capa intermedia.

45 Sorprendentemente la barrera de la lámina transparente mejora considerablemente con esta medida, aún cuando en las láminas no metalizadas no pudieron demostrarse propiedades especiales como barrera. Antes del momento de la prioridad no se sabía que el espesor de la capa a metalizar puede influir sobre el efecto de barrera de la capa de metal. Sorprendentemente es éste el caso en copolímeros de propileno con bajo contenido en etileno, aún cuando una tal influencia del espesor de la capa no pudo detectarse en los homopolímeros de propileno estrechamente relacionados en cuanto a estructura o en los copolímeros de propileno usuales.

50

55 Los copolímeros de propileno con bajo contenido en etileno y elevado punto de fusión utilizados según la invención en la capa a metalizar se conocen de por sí y se denominarán también a continuación en el marco de la presente invención, debido a su relativamente bajo contenido en etileno, "minicopo". Así describen diversas enseñanzas la utilización ventajosa de estas materias primas. Por ejemplo se indica en el documento EP 0 361 280 que este material es ventajoso como capa de cubierta en láminas que pueden metalizarse. El documento DE 3933695 describe características de adherencia mejoradas para estas capas de cubierta. Pero no se conocía ni era previsible que el espesor de esta capa de cubierta especial de copolímero tuviera una repercusión crítica sobre las propiedades de barrera después de la metalización. Por ello era sorprendente que a partir de un espesor de capa de al menos 3,5 µm mejorase significativamente la barrera.

60

65 Para los fines de la presente invención se prefieren especialmente copolímeros de propileno-etileno con un contenido en etileno de 1,2 a 2,8% en peso, en particular 1,5 a 2,3% en peso. El punto de fusión se encuentra preferiblemente en una gama de 145 a 155°C y la entalpia de fusión preferiblemente en una gama de 90 a 100 J/g. El índice de fluidez es en general de 3 a 15 g/10 min, preferiblemente 3 a 9 g/10 min (230°C. 21,6N DIN 53 735).

La capa de cubierta a metalizar o bien la capa de cubierta metalizada se denomina en el marco de la presente solicitud primera capa de cubierta. En general contiene la primera capa de cubierta al menos un 80% en peso, preferiblemente de 95 a 100% en peso, en particular de 98 a <100% en peso del copolímero descrito. Junto a este componente principal, puede contener la capa de cubierta aditivos usuales como estabilizadores y/o neutralizadores, en cada caso en cantidades efectivas. Dado el caso pueden estar incluidas pequeñas cantidades de una segunda poliolefina diferente, preferiblemente polímeros de propileno, si su proporción es inferior al 20% en peso, preferiblemente inferior al 5% en peso y no perjudica la facilidad de metalización de la capa. Tales formas de ejecución no son preferidas, pero puede pensarse en ellas si por ejemplo están entremezclados aditivos mediante concentrados, basados en otro polímero, como por ejemplo homopolímero de propileno u otros polimerizados de propileno. Para no perjudicar la metalización, no tiene que contener la capa de cubierta aditivos que afecten negativamente a la facilidad de metalización. Esto rige por ejemplo para lubricantes que migran o agentes antiestáticos. Pueden añadirse dado el caso agentes antibloqueantes en pequeñas cantidades para evitar el bloqueo.

En una segunda forma de ejecución correspondiente a la invención, presenta la lámina que pueden metalizarse una combinación de una primera capa de cubierta D y una primera capa intermedia Z, estando alojada la primera capa intermedia Z entre la citada primera capa de cubierta y la capa de base B, es decir, una superficie de esta capa intermedia está unida con la capa de base y la segunda superficie opuesta está unida con la capa de cubierta, según una estructura BZD.

Para estas formas de ejecución, están constituidas ambas capas, primera capa de cubierta y primera capa intermedia, por el mismo minicopo antes descrito. Ambas capas contienen en cada caso al menos un 80% en peso, preferiblemente 95 a 100% en peso, en particular de 98 a <100% en peso del polímero, no teniendo que ser idéntica, evidentemente, la composición exacta de las distintas capas. Estas formas de ejecución con una combinación de capa intermedia y capa de cubierta son ventajosas en cuanto a posibles aditivaciones diversas de las distintas capas. Así es posible por ejemplo añadir aditivos que se pueden elegir sólo a la capa intermedia y mantener la capa de cubierta libre de otro tipo de aditivos. No obstante en general contienen ambas capas estabilizadores y neutralizadores.

Para la primera forma de ejecución descrita el espesor de la primera capa de cubierta es en general de al menos 3,5 μm , preferiblemente de 3,5 a 10 μm , en particular de 3,5 a 5 μm . Para formas de ejecución con capa intermedia, rigen estas indicaciones correspondientemente para el espesor total de capa intermedia y capa de cubierta, siendo el espesor de la capa intermedia en general de al menos 3,0 μm , preferiblemente de 3,5 a 8 μm y el espesor de la capa de cubierta en general de 0,5 a 2 μm .

Para mejorar la adherencia al metal, se somete la superficie de la primera capa de cubierta en general, de manera conocida, mediante corona, llama o plasma a un procedimiento para aumentar la tensión superficial. Típicamente se encuentra entonces la tensión superficial de la capa de cubierta así tratada y aun no metalizada en la gama de 35 a 45 mN/m.

La capa de base de la lámina multicapa contiene poliolefina, preferiblemente un polímero de propileno, así como dado el caso otros aditivos usuales en cantidades efectivas en cada caso. En general contiene la capa de base al menos un 85% en peso, preferiblemente de 90 a 100% en peso, en particular de 95 a <100% en peso de la poliolefina, referido en cada caso al peso de la capa.

Como poliolefina de la capa de base se prefieren polímeros de propileno. Estos polímeros de propileno contienen de un 90 a un 100% en peso, preferiblemente de un 95 a 100% en peso, en particular de un 98 a 100% en peso de unidades del propileno y poseen un punto de fusión de 120 °C o superior, preferiblemente de 150 a 170 °C y en general un índice de fluidez de 1 a 10 g/10 min, preferiblemente de 2 a 8 g/10 min a 230 °C y una fuerza de 21,6 N (DIN 53735). Son polímeros de propileno preferidos para la capa de base un homopolímero de propileno isotáctico con una proporción atáctica del 15% en peso y menos, copolímeros de etileno y propileno con un contenido en etileno del 5% en peso o menos, copolímeros de propileno con olefinas $\text{C}_4\text{-C}_8$ con un contenido en olefinas de un 5% en peso o menos, terpolímeros de propileno, etileno y butileno con un contenido en etileno del 10% en peso o menos y con un contenido en butileno del 15% en peso o menos, prefiriéndose especialmente el homopolímero de propileno isotáctico. Los porcentajes en peso indicados se refieren al polímero correspondiente.

El espesor total de la lámina se encuentra en general en una gama de 12 a 100 μm , preferiblemente de 15 a 60 μm , en particular de 17 a 40 μm .

En otra forma de ejecución preferente incluye la lámina otras capas adicionales, aplicadas sobre el lado opuesto de la capa de base. Mediante una segunda capa de cubierta resultan formas constructivas de láminas de tres o de cuatro capas. Cuando presentan adicionalmente una segunda capa intermedia y una segunda capa de cubierta aplicada encima, se llega a láminas de cuatro o de cinco capas. En estas formas de ejecución el espesor de la segunda capa de cubierta es en general de 0,5 a 3 μm , encontrándose una segunda capa intermedia en la gama de 1 a 8 μm . Las combinaciones de capa

ES 2 525 470 T3

intermedia y capa de cubierta tienen preferiblemente un espesor total de 2 a 8 μm . Como capas adicionales se prefieren capas que pueden sellarse, entendiéndose bajo este concepto tanto capas que pueden sellarse en caliente como también capas que pueden sellarse en frío.

- 5 La/s capa/s adicional/es contiene/n en general al menos un 80% en peso, preferiblemente de 90 a <100% en peso de polímeros olefínicos o mezclas de los mismos. Son poliolefinas adecuadas por ejemplo polietilenos, copolímeros de propileno y/o terpolímeros de propileno, así como los homopolímeros de propileno ya descritos en relación con la capa de base.
- 10 Los copolímeros o terpolímeros de propileno de las segundas capas adicionales están constituidos en general por al menos un 50% en peso de propileno y etileno y/o unidades de butileno como comonomero. Son polimerizados mixtos preferentes copolímeros estadísticos de etileno-propileno con un contenido en etileno del 2 al 10% en peso, preferiblemente del 5 al 8 por ciento en peso, o bien copolímeros estadísticos de propileno-butileno-1 con un contenido en butileno del 4 al 25% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso, referido en cada caso al peso total del copolímero, o bien terpolímeros de etileno-propileno-butileno-1 con un contenido en etileno del 1 al 10% en peso, preferiblemente del 2 al 6 por ciento en peso y un contenido en butileno-1 del 3 al 20% en peso, preferiblemente del 8 al 10% en peso, referido en cada caso al peso total del terpolímero. Estos copolímeros y terpolímeros tienen en general un índice de fluidez de 3 a 15 g/10 min, preferiblemente de 3 a 9 g/10 min (230 °C, 21,6N DIN 53735) y un punto de fusión de 70 a 145 °C, preferiblemente de 90 a 140 °C (DSC).

Tal como ya se ha mencionado, contienen todas las capas de la lámina preferiblemente neutralizantes y estabilizadores en cantidades efectivas en cada caso.

- 25 Como estabilizadores pueden utilizarse los compuestos usuales estabilizadores para polímeros de etileno, propileno y otras olefinas. Su cantidad adicional se encuentra entre 0,05 y 2% en peso. Son especialmente adecuados estabilizadores fenólicos, estearatos alcalinos/alcalinotérricos y/o carbonatos alcalinos/alcalinotérricos. Los estabilizadores fenólicos se prefieren en una cantidad del 0,1 al 0,6% en peso, en particular del 0,15 al 0,3% en peso y con una masa molar de más de 500 g/mol. Son especialmente ventajosos el pentaeritritil-tetrakis-3-(3,5-di-terbutil-4-hidroxifenil)-propionato o bien 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terbutil-4-hidroxibencil)benzol.

- 35 Son neutralizantes preferentes el estearato de calcio y/o carbonato cálcico y/o dihidrotalcita sintética (SHYT) con un tamaño medio de partículas de como máximo 0,7 μm , un tamaño absoluto de partículas inferior a 10 μm y una superficie específica de al menos 40 m^2/g . En general se utilizan neutralizantes en una cantidad de 50 a 1000 ppm, referido a la capa.

En una forma de ejecución preferente, se añaden antibloqueantes a la segunda capa de cubierta.

- 40 Son antibloqueantes adecuados los aditivos inorgánicos como dióxido de silicio, carbonato cálcico, silicato de magnesio, silicato de aluminio, fosfato cálcico y similares, y/o polimerizados incompatibles, como polimetilmetacrilato (PMMA), poliamidas, poliésteres, policarbonatos y similares prefiriéndose polimetilmetacrilato (PMMA), dióxido de silicio y carbonato cálcico. La cantidad efectiva de antibloqueantes se encuentra en la gama de 0,1 a 2% en peso, preferiblemente 0,1 a 0,5% en peso, referido a la correspondiente capa de cubierta. El tamaño medio de partículas se encuentra entre 1 y 6 μm , en particular entre 2 y 5 μm , siendo especialmente adecuadas partículas con una configuración esférica, tal como se describe en el documento EP-A-0 236 945 y el documento DE-A-38 01 535.

- 50 La invención se refiere además a un procedimiento para fabricar la lámina multicapa correspondiente a la invención según el procedimiento de coextrusión de por sí conocido, prefiriéndose la fabricación de láminas planas, en particular según el procedimiento de tensado (stenter).

- 55 En el marco de este procedimiento se coextruyen a través de una tobera plana las masas de fusión correspondientes a las distintas capas de la lámina, la lámina así obtenida se desarrolla para la consolidación sobre uno o varios cilindros, se estira (orienta) la lámina a continuación, se termofija la lámina estirada y dado el caso se somete en la capa de superficie prevista para el tratamiento a plasma, corona o llama.

- 60 En detalle, tal como es usual en el procedimiento de extrusión, se comprime y licúa el polímero o la mezcla de polímeros de las distintas capas en un extrusor, pudiendo estar contenidos los aditivos dado el caso añadidos ya en el polímero o en la mezcla de polímeros. Alternativamente pueden entremezclarse estos aditivos también mediante un masterbatch (mezcla concentrada de aditivos encapsulada).

- 65 Las masas de fusión se prensan a continuación conjuntamente y a la vez a través de una tobera plana (tobera de ranura ancha) y la lámina multicapa procedente del prensado se desarrolla sobre uno o varios cilindros desarrolladores a una temperatura de 5 a 100°C, preferiblemente de 10 a 50°C, enfriándose y consolidándose.

- 5 La lámina así obtenida se estira a continuación longitudinal y transversalmente respecto a la dirección de extrusión, lo cual hace que las cadenas de moléculas se orienten. El estiraje longitudinal se realiza preferiblemente a una temperatura de 80 a 150°C convenientemente con ayuda de dos cilindros que marchan a velocidades distintas, en función de la relación de estiraje que se pretende y el estiraje transversal preferiblemente a una temperatura de 120 a 170°C con ayuda del correspondiente marco tensor. La relación de estiraje longitudinal se encuentra en la gama de 4 a 8, preferiblemente de 4,5 a 6. La relación de estiraje transversal se encuentra en la gama de 4 a 10, preferiblemente de 7 a 9.
- 10 Al estiraje de la lámina le sigue su termofijación (tratamiento térmico), manteniéndose la lámina durante 0,1 a 10 seg a una temperatura de 100 a 160°C. A continuación se enrolla la lámina de la manera usual con un equipo bobinador.
- 15 Preferiblemente se trata/n tras el estiraje biaxial una/ambas superficie/s de la lámina según uno de los métodos conocidos de plasma, corona o llama. La intensidad del tratamiento se encuentra en general en la gama de 35 a 50 mN/m, preferiblemente 37 a 45 mN/m, en particular de 39 a 42 mN/m.
- 20 Para el tratamiento de corona alternativo, se lleva la lámina entre dos elementos conductores que sirven como electrodos a través de los mismos, estando aplicada entre los electrodos una tensión tan alta, la mayoría de las veces tensión alterna (aprox. 10.000 V y 10.000 Hz), que pueden tener lugar descargas de efluvios o corona. Debido a la descarga de efluvios o corona, se ioniza el aire por encima de la superficie de la lámina y reacciona con las moléculas de la superficie de la lámina, tal que se forman depósitos polares en la matriz polímera esencialmente no polar. Las intensidades de tratamiento se encuentran en el marco usual, prefiriéndose de 37 a 45 mN/m.
- 25 La lámina multicapa coextrusionada se dota sobre la superficie exterior de la primera capa decorativa de una capa metálica, preferiblemente de aluminio, según el procedimiento de por sí conocido. Está metalización se realiza en una cámara de vacío, en la que se evapora el aluminio y precipita sobre la superficie de la lámina. En una forma de ejecución preferente puede someterse la superficie a metalizar inmediatamente antes de la metalización a un tratamiento de plasma. La lámina así metalizada puede utilizarse directamente para fabricar embalajes.
- 30 En una forma de ejecución preferente del embalaje se lamina la lámina metalizada correspondiente a la invención con otra lámina orientada biaxialmente, preferiblemente lámina de polipropileno, realizándose la laminación contra el lado metalizado de la lámina metalizada. La laminación puede realizarse por ejemplo mediante laminación por extrusión o mediante recubrimiento con pegado. La otra lámina boPP se estampa preferentemente, para que el embalaje presente un aspecto atractivo. Básicamente pueden utilizarse para la otra lámina láminas transparentes o también boPP opacas.
- 35 Para caracterizar las materias primas y las láminas se utilizan los siguientes métodos de medida:
- 40 Índice de fluidez
El índice de fluidez se midió según DIN 53 735 con una carga de 21,6 N y a 230 °C.
- 45 Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno
La permeabilidad al vapor de agua se determina según ASTM F 1249. La determinación de la efectividad como barrera frente al oxígeno se realiza según el diseño DIN 53 380 parte 3 para una humedad del aire del 50%.
- 50 Determinación del contenido en etileno
El contenido en etileno de los copolímeros se determina mediante espectroscopio ¹³C-NMR. Las mediciones se realizaron con un espectrómetro de resonancia nuclear de la firma Bruker Avance 360. El copolímero a caracterizar se disuelve en tetracloroetano, tal que resulta una mezcla al 10%. Como estándar de referencia se añadió octametiltetrasiloxano (OTMS). El espectro de resonancia nuclear se midió a 120 °C. La evaluación de los espectros se realizó tal como se describe en J.C. Randall Polymer Sequence Distribution (Academic Press, New York, 1977).
- 60 Punto de fusión y entalpia de fusión
La determinación del punto de fusión y de la entalpia de fusión se realiza mediante medición DSC (Differential-Scanning-Calorimetric, calorimetría diferencial de barrido) (DIN 51 007 y DIN 53 765). Varios miligramos (3 a 5 mg) de la materia prima a caracterizar se calientan en un calorímetro diferencial con una velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto. Se registra el coeficiente de flujo térmico en función de la temperatura y se determina el punto de fusión como máximo de la curva de fusión y la entalpia de fusión como superficie del correspondiente pico de fusión.
- 65

Tensión superficial

La tensión superficial se determinó mediante el método de tinta según DIN 53 364.

5 La invención se describirá ahora mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1:

10 Según el procedimiento de coextrusión se extrusionó a partir de una tobera de ranura ancha y para una temperatura de extrusión de 240 a 270 °C una lámina previa de tres capas. Esta lámina previa se desarrolló primeramente sobre un cilindro de enfriador y se enfrió. A continuación se orientó la lámina previa en las direcciones longitudinal y transversal y finalmente se fijó. La superficie de la primera capa de cubierta se trató previamente mediante corona para aumentar la tensión superficial. La lámina de tres capas tenía una estructura de capas de primera capa de cubierta/capa de base/segunda capa de cubierta. Las distintas capas de la lámina tenían la siguiente composición.

Primera capa de cubierta (4,0 µm):

20 100% en peso de copolimerizado de etileno-propileno con un componente de etileno del 1,7% en peso (referido al copolímero) y un punto de fusión de 155 °C; y un índice de fluidez de 8,5 g/10 min a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y una entalpia de fusión de 96,9 J/g

Capa de base:

25 100% en peso de homopolimerizado de propileno (PP) con un componente soluble en n-heptano de aprox. 4% en peso (referido a 100% PP) y un punto de fusión de 163°C; y un índice de fluidez de 3,3 g/10 min a 230°C y 2,16 kg de carga (DIN 53 765) y

Segunda capa de cubierta (2,0 µm):

30 99,7% en peso de copolimerizado de etileno-propileno con un componente de etileno del 4% en peso (referido al copolímero) y un punto de fusión de 136 °C; y un índice de fluidez de 7,3 g/10 min a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y una entalpia de fusión de 64,7 J/g
35 0,3% en peso de antibloqueante con un diámetro medio de partículas de aprox. 4 µm (Sylobloc 45)

Todas las capas de la lámina contenían adicionalmente un estabilizador y neutralizadores en cantidades usuales.

En detalle se eligieron las siguientes condiciones y temperaturas para la fabricación de la lámina:

| | | |
|----|-----------------------------|---|
| 40 | extrusión: | temperatura de extrusión aprox. 250-270°C |
| | cilindro de enfriamiento: | temperatura 30 °C |
| | estiraje longitudinal: | T = 125 °C |
| 45 | estiraje longitudinal en el | factor 5 |
| | estiraje transversal: | T = 165 °C |
| | estiraje transversal en el | factor 9 |
| | fijación | T = 143 °C |

50 La lámina se sometió a un tratamiento de superficie mediante corona sobre la superficie de la primera capa de cubierta y presentó una tensión superficial de 38 mN/m. La lámina tenía un espesor de 17 µm.

Ejemplo 2:

55 Se fabricó una lámina según el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1 se intercaló una primera capa intermedia con un espesor de 4 µm entre la capa de base y la primera capa de cubierta. Adicionalmente se redujo el espesor de la primera capa de cubierta de 4 µm a 1,5 µm, con lo que resultó un espesor total compuesto por la primera capa de cubierta y la primera capa intermedia de 5,5 µm.

Primera capa intermedia (4 µm):

60 100% en peso de copolimerizado de etileno-propileno con un componente de etileno del 1,7% en peso (referido al copolímero) y un punto de fusión de 155 °C; y un índice de fluidez de 8,5 g/10 min a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y una entalpia de fusión de 96,9 J/g.

65 La composición de las demás capas corresponde a la del ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1

ES 2 525 470 T3

Se fabricó una lámina transparente según el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, el espesor de la primera capa de cubierta era sólo de 0,5 µm. El espesor total de la lámina era de 17 µm.

5 Ejemplo comparativo 2

Se fabricó una lámina según el ejemplo 1. A diferencia del ejemplo 1, se modificó la composición de la primera capa de cubierta.

10 Primera capa de cubierta (4 µm):

100% en peso de copolimerizado de etileno-propileno con un componente de etileno del 4% en peso (referido al copolímero) y un punto de fusión de 136 °C; y un índice de fluidez de 7,3 g/10 min a 230 °C y 2,16 kg de carga (DIN 53 735) y una entalpia de fusión de 64,7 J/g

15 Todas las láminas de los ejemplos y de los ejemplos comparativos se recubrieron en una instalación de metalización al vacío sobre la superficie de la primera capa de cubierta con una capa de aluminio. Para mejorar la adherencia al metal se sometió la superficie inmediatamente antes del recubrimiento a un tratamiento de plasma. Las características de las láminas metalizadas según los ejemplos y los ejemplos comparativos se compendian en la tabla 1. Se muestra que las láminas correspondientes a la invención de los ejemplos 1, 2 y 3 presentan excelentes valores de barrera frente al vapor de agua y al oxígeno.

| Ejemplo | espesor de la capa de cubierta metalizada µm | espesor de la capa intermedia µm | materia prima de la capa metalizada | WDD 38°C de 90% de humedad relativa * | OTR 23 °C, 50% de humedad relativa * |
|-----------|--|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Ejemplo 1 | 4 | 0 | Minicopo | < 0,2 | - 10 |
| Ejemplo 2 | 1,5 | 4 | Minicopo | <0,2 | - 15 |
| VB 1** | 0,8 | 0 | Minicopo | <0,3 | - 30 |
| VB2** | 4 | 0 | Standard Copo | < 0,4 | - 60 |

*Tras la metalización

** VB = ejemplo comparativo

REIVINDICACIONES

1. Lámina multicapa de polipropileno metalizada, biaxialmente orientada y transparente con
 - 5 a) al menos dos capas, con una capa de base y al menos una primera capa de cubierta sobre una superficie de la capa de base o bien
 - b) al menos tres capas, con una capa de base y al menos una primera capa intermedia y una primera capa de cubierta, encontrándose la primera capa de cubierta y la primera capa intermedia una sobre otra, **caracterizada porque**
 - 10 a) la primera capa de cubierta contiene al menos un 80% en peso de un copolímero de propileno-etileno, que presenta un contenido en etileno de 1,2 a < 2,8% en peso y un contenido en propileno de 97,2-98,8% en peso y un punto de fusión en la gama de 140 a 160 °C y una entalpia de fusión de 80 a 110 J/g o bien
 - 15 (b) la primera capa de cubierta y la primera capa intermedia contienen al menos un 80% en peso de un copolímero de propileno-etileno, que presenta un contenido en etileno de 1,2 a < 2,8% en peso y un contenido en propileno de 97,2-98,8% en peso y un punto de fusión en la gama de 140 a 160°C y una entalpia de fusión de 80 a 110 J/g y
 - 20 (a) la primera capa de cubierta presenta un espesor de **al menos 3,5 µm** o bien
 - (b) la primera capa de cubierta tiene un espesor de 0,5–2 µm y la primera capa de intermedia un espesor de **al menos 3 µm** y la lámina está metalizada sobre la superficie de la primera capa de cubierta.
2. Lámina según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el copolímero de propileno-etileno contiene de 1,5 a 2,3% en peso de etileno y tiene un punto de fusión en la gama de 145 a 155°C y una entalpia de fusión de 90 a 100 J/g.
3. Lámina según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada porque** la primera capa de cubierta no contiene antibloqueantes.
- 30 4. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la capa de base está constituida por homopolímero de propileno.
5. Lámina según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la lámina presenta en el lado opuesto una segunda capa de cubierta que puede sellarse con al menos un 80 a < 100% en peso de un polímero de propileno con al menos un 80% de unidades de propileno.
- 35 6. Lámina según la reivindicación 5, **caracterizada porque** la segunda capa de cubierta contiene un antibloqueante.
- 40 7. Procedimiento para fabricar una lámina según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** las capas poliolefínicas se coextrusionan.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la lámina se trata previamente sobre la superficie de la primera capa de cubierta mediante corona, llama o plasma durante la fabricación de la lámina.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la superficie a metalizar se trata inmediatamente antes de la metalización mediante plasma.
- 50 10. Utilización de una lámina según una de las reivindicaciones 1 a 6 para fabricar un embalaje de bolsa.
11. Utilización de una lámina según una de las reivindicaciones 1 a 6 para fabricar un laminado, **caracterizada porque** el lado metalizado se lamina contra otra lámina.
- 55 12. Utilización según la reivindicación 11, **caracterizada porque** la lámina metalizada se lamina con el lado metalizado enfrentado a una segunda lámina de polipropileno orientada biaxialmente.