

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 615**

51 Int. Cl.:

B32B 1/02 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B29C 55/04 (2006.01)
B29C 55/28 (2006.01)
B29L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2013 E 13188255 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2860031**

54 Título: **Película para etiquetas orientada en la dirección de la máquina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2016

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
CAVACAS, PAULO y
SCHUSTER, GERHARD

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 568 615 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película para etiquetas orientada en la dirección de la máquina

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con una película multicapa orientada en la dirección de la máquina adecuada para preparar etiquetas.

En particular, la invención se relaciona con una película multicapa que comprende una capa núcleo de un terpolímero bimodal, por ejemplo, un terpolímero de etileno/1-buteno/alfa-olefina C₆-C₁₂ bimodal y dos capas exteriores que comprenden HDPE.

Descripción de la técnica anterior

10 Es práctica general aplicar etiquetas a la superficie de un ítem, tal como una botella o un recipiente de polímero o vidrio, para suministrar decoración y/o desplegar información acerca del producto que está siendo vendido, tal como el contenido del ítem, el nombre comercial o el logo.

Las etiquetas plásticas, en contraste con las etiquetas de papel son crecientemente preferidas, por ejemplo debido a su apariencia más atractiva (por ejemplo transparencia) mejores propiedades mecánicas y reciclabilidad.

15 Las etiquetas plásticas disponibles incluyen películas hechas, por ejemplo, de polivinil cloruro (PVC), polipropileno (PP) y polietileno (PE). Diferentes grados de PE se han sintetizado y varios polímeros de etileno se pueden utilizar en tales películas. Los grados de polietileno incluyen por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

20 Una etiqueta consiste en una película de etiqueta, también denominada como un portador, sustrato o capa de superficie de impresión, y una capa adhesiva para fijar la película de etiqueta a un artículo. La película de etiqueta es comúnmente recubierta sobre un lado con el adhesivo y usualmente impresa al menos sobre el otro lado.

Las películas de etiqueta se pueden unir a un ítem por medio de adhesivo activado con calor, adhesivo de goma húmeda o adhesivo sensible a la presión (PSA).

25 Las películas de etiqueta habitualmente utilizadas se basan en una capa única (monocapa) así como también en películas de polímero multicapa que tienen dos o más capas de película, que pueden comprender películas poliméricas que tienen la misma o diferente composición de película. También puede variar el grosor de las películas individuales en una estructura multicapa.

Tales películas de etiqueta son típicamente producidas utilizando proceso de fundido o soplado, que son ambos procesos bien conocidos en la técnica anterior.

30 Las películas PE sopladas o fundidas no orientadas son muy flexibles y conformables, sin embargo ellas son a menudo ópticamente opacas y en particular las películas sopladas tienen un control de registro más pobre en el proceso de impresión debido al control de calibre más pobre del proceso de elaboración de la película.

35 Después de que se ha formado la película, esta se puede estirar utilizando básicamente dos métodos diferentes - orientación en la dirección transversal (TDO) u orientación en la dirección de la máquina (MDO). Al combinar los procesos de orientación anteriormente mencionados también es posible producir películas orientadas biaxialmente (BO).

40 A través del proceso de orientación en la dirección de la máquina, la película es orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina de la red. El estiramiento en la dirección de la máquina se hace normalmente por medio de un orientador en la dirección de la máquina por vía de rodillos con una velocidad gradualmente creciente. Estos rodillos son calentados suficientemente para llevar la película a una temperatura adecuada. Bajo estas condiciones, la película es estirada en la dirección de la máquina. Entonces, la película se enfría rápidamente para ajustar la orientación de la película.

Es bien conocido que la orientación de las películas plásticas mejora sus propiedades, particularmente las propiedades mecánicas, de barrera y ópticas.

45 Haciendo uso de las películas MDO, a las películas se les puede bajar el calibre para disminuir el grosor mientras que se puede lograr una buena claridad óptica mientras que al mismo tiempo se mantiene una buena

conformabilidad debido al hecho de que la orientación es solo llevada a cabo en la dirección de la máquina. La buena conformabilidad es esencialmente con las películas plásticas para los productos de etiqueta, así se permite etiquetar sin arrugas en la superficie del sustrato las cuales son a menudo significativamente curvadas en dos direcciones.

5 En principio tales películas multicapa orientadas en la dirección de la máquina son bien conocidas.

Por ejemplo, el documento WO 2006 086134 divulga una película delgada multicapa, que comprende al menos una capa de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y al menos una capa de un polietileno de alta densidad (HDPE) o un polietileno de densidad media (MDPE). Esta película delgada se hace mediante orientación en la dirección de la máquina (MDO) de una película multicapa gruesa. La película delgada multicapa tiene un grosor en el rango de 0.1 mil a 1 mil y una resistencia al rasgado MD normalizado de 44 gramos/mil o mayor. El LLDPE utilizado tenía una densidad entre 865 y 925 kg/m³.

Las etiquetas, respectivamente películas de etiqueta no se mencionan.

En el plegable película MDO – película de Empaque Orientada PE y PP, IN0128/GB FF 2004 10, 2004 Borealis A/S; se describen varias recetas de película. En la página 5 se describe, por ejemplo, una película que consiste del polímero HDPE VS 4531 (grado Borealis, densidad 952 kg/m³, MFR₂ 0.63 g/10 min) y Borecene™ FM5220 (mLLDPE; polietileno de metaloceno unimodal grado de Borealis) en la capa (A) y "Borstar PE" en la capa (B).

Esta película ABA, que se utiliza como película para envolver golosinas, se produce al coextruir primero 3 capas y luego estirar la película en la dirección de la máquina con una proporción de estirado de 1: 7.5.

En una publicación adicional "Oriented PE films – Expanding Opportunities with Borstar® PE; O. J. Myhre, L. Klimek, A. Kreiner", Maack Speciality Films 2001, pp 1-10; se describe una película que consiste de una película similar, es decir, una película que consiste de una película coextruida A/B/A, que fue posteriormente estirada en la dirección de la máquina con una proporción de estirado de 1: 7.5. En este caso las capas A consisten de polímero HDPE VS 4531 y la capa B consiste de Borstars® FB 2230 (PE línea de densidad baja, densidad 923 kg/m³). De nuevo la película se utiliza como película para envolver golosinas.

25 En esta publicación también se describe una película de etiqueta monocapa orientada en la dirección de la máquina de solamente VS 4531.

También se establece en la técnica utilizar películas sopladas de polietileno no orientado hecho de polietileno de baja densidad con un grosor de película de 85 µm como películas de etiqueta. (Por ejemplo, véase GoogleBooks: Plastic Films: Situation and Outlook: a Rapra Market report by Francoise Pardos). Tales películas son vendidas por ejemplo por Orbita, RKW, Mondi, KWH, Raflatrac and Avery Dennison.

El documento WO 9838041 describe una película multicapa biaxialmente orientada adecuada para las aplicaciones de etiqueta que tiene una capa núcleo que comprende una mezcla de polipropileno (PP) y un terpolímero C2/C3/C4 y al menos una capa con piel de HDPE.

35 Aunque se ofrecen muchas soluciones para película de etiqueta en el mercado, subsiste la necesidad de nuevas soluciones que suministren materiales que permitan bajar el calibre y mostrar propiedades ventajosas como alta rigidez para el fácil suministro y la fácil capacidad de punción, propiedades de exhibición incrementadas (como buena turbidez, brillo y transparencia alta conformabilidad, buena impresionabilidad y que son adicionalmente 100% reciclables).

Resumen de la invención

40 Es un objeto de la presente invención suministrar una película multicapa que muestra todas estas propiedades deseadas, siendo así especialmente adecuada como película de etiqueta.

Se ha encontrado de manera sorprendente que la película multicapa orientada y la dirección de la máquina que comprende 3 capas, con una capa núcleo, que comprende un terpolímero bimodal y dos capas exteriores de HDPE, pueden cumplir con todos estos requisitos.

45 Así, la presente invención suministra de acuerdo con una realización una película multicapa orientada en la dirección de la máquina adecuada para las etiquetas, que comprende una capa (C) de núcleo y dos capas (O-1, O-2) exteriores que dejan en medio la capa núcleo, [en donde

(i) la capa núcleo (C) comprende un terpolímero de etileno/1-buteno/alfa-olefina C_6-C_{12} bimodal, con una densidad entre 926 kg/m^3 a 950 kg/m^3 y

(ii) las dos capas exteriores que comprenden HDPE unimodal con una densidad de más de 940 kg/m^3 hasta de 970 kg/m^3 .

- 5 En una segunda realización dicha película multicapa está en la forma de una película de estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (MD) y una proporción de estirado de 1:4 a 1:12.

En una tercera realización la película orientada en la dirección de la máquina tiene un grosor final de al menos $25 \mu\text{m}$ hasta de $85 \mu\text{m}$.

- 10 El término "película multicapa está en la forma de una película estirada que está orientada uniaxialmente en la dirección de la máquina (MD)" lo que significa que la película está orientada, es decir, estirada, uniaxialmente al menos 4 veces su longitud original en la dirección de la máquina durante su elaboración, antes del uso como película de etiqueta. También preferiblemente, la película se orienta solo uniaxialmente en la MD. Así, la película de la invención excluye preferiblemente las películas orientadas biaxialmente en MD y en TD, es decir, en la dirección transversal.

- 15 Debido a la composición plástica de la película y a la orientación en la dirección de la máquina se mejoran importantes propiedades de la película para aplicaciones de etiquetado, como las propiedades de corte con boquilla y decapado de matriz, rigidez al doblamiento, claridad y conformabilidad de la película. Las propiedades mejoradas de la película también son esenciales para asegurar la posibilidad de dispensación de las etiquetas en etiquetado automático.

- 20 De acuerdo con una realización adicional de la invención la película se puede utilizar para productos de etiqueta y para etiquetado de ítems. Los productos de etiqueta se pueden unir a una superficie de sustrato tal como botellas de vidrio o plástico.

- 25 De acuerdo con otra realización adicional de la invención el producto de etiqueta es una etiqueta preferiblemente sensible a la presión, una etiqueta sin cubierta, una etiqueta con manguito de encogimiento al calor o una etiqueta con sello al calor, más preferiblemente una etiqueta sensible a la presión o una etiqueta con manguito encogido al calor y más preferiblemente una etiqueta sensible a la presión.

- 30 Algunos objetos de ésta invención son para producir un coste más efectivo, las etiquetas delgadas con mejor desempeño y propiedades mecánicas óptimas, que son por ejemplo bien conformables, imprimibles, cortables con troquel a bajas presiones, y utilizadas en líneas de etiquetado automatizadas. Estas metas se pueden alcanzar con la estructura multicapa novedosa de la presente invención.

Descripción Detallada de la Invención

La película multicapa orientada en la dirección de la máquina de acuerdo con la presente invención comprende dos capas exteriores y una capa de núcleo, que está guardada entre dos capas exteriores, por medio del cual la película se basa puramente en polietileno.

- 35 Capa Núcleo

La capa (C) núcleo comprende un terpolímero de etileno/1-buteno/alfa-olefina C_6-C_{12} bimodal. Los terpolímeros adecuados comprenden

(A-1) un componente de más bajo peso molecular (LMW) de un homopolímero de etileno y

(A-2) un componente de mayor peso molecular (HMW) de un terpolímero de etileno, 1-buteno y alfa-olefinas C_6-C_{12} .

- 40 El componente de polietileno en esta capa de núcleo debe ser bimodal, es decir, su perfil de peso molecular no comprende un pico único sino por el contrario comprende la combinación de dos picos (que pueden o no ser distinguibles) centrados alrededor de diferentes pesos moleculares promedio como resultado del hecho de que el polímero comprende dos componentes separadamente producidos.

- 45 Los polietilenos bimodales son típicamente hechos en más de un reactor que tiene cada uno diferentes condiciones. Los componentes son típicamente tan diferentes que ellos muestran más de un pico u hombro en el diagrama usualmente dando como resultado de su curva GPC (cromatografía de permeación de gel), donde $d(\log(MW))$ se grafica como las ordenadas versus $\log(MW)$, donde MW es el peso molecular.

Así, el terpolímero de etileno/1-buteno/alfa-olefina C_6 - C_{12} bimodal comprende un componente de peso molecular mayor que corresponde a un terpolímero de etileno y a un componente de peso molecular inferior que corresponde a un homopolímero de etileno.

Preferiblemente las alfa olefinas C_6 - C_{12} se seleccionan del grupo 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.

- 5 Más preferiblemente el polietileno en la capa núcleo se forma de un homopolímero de etileno y de un terpolímero de etileno buteno/hexeno o un terpolímero de etileno buteno/octeno.

10 Tales polímeros bimodales se pueden preparar por ejemplo mediante una polimerización de dos etapas o mediante el uso de dos diferentes catalizadores de polimerización en una polimerización de una etapa. También es posible emplear un catalizador de sitio doble. Es importante asegurar que los componentes de peso molecular más alto o inferior estén íntimamente mezclados antes de la extrusión para formar una película. Esto se logra más ventajosamente al utilizar un proceso multietapa o un catalizador de sitio doble, que se pudiera lograr también a través de la mezcla.

15 Para maximizar la homogeneidad, particularmente cuando se emplea una mezcla, se prefiere que el polietileno bimodal utilizado en la capa de núcleo se extruya antes de ser extruido para formar la película de la invención. Esta etapa de preextrusión asegura que el componente de peso molecular mayor será homogéneamente distribuido a través de la capa de núcleo y minimice la posibilidad de formación de gel en la película.

20 Preferiblemente, el polietileno bimodal se produce en una polimerización multietapa utilizando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de metalloceno o preferiblemente un catalizador Ziegler-Natta. Así, dos reactores de suspensión o dos reactores de fase de gas se podrían emplear. Preferiblemente, sin embargo, el polietileno bimodal se hace utilizando una polimerización de suspensión en un reactor de bucle seguido mediante una polimerización en fase de gas en un reactor de fase de gas.

25 Un sistema de reactor de bucle- de fase de gas es bien conocido como tecnología Borealis, es decir, un sistema de reactor BORSTAR®. El polietileno bimodal en la capa de núcleo es así preferiblemente formado en un proceso de dos etapas que comprende una primera polimerización de bucle de suspensión seguida por una polimerización de fase de gas en la presencia de un catalizador Ziegler- Natta.

30 Las condiciones utilizadas en tales procesos son bien conocidas. Para los reactores de suspensión, la temperatura de reacción estará generalmente en el rango de 60 a 110°C (por ejemplo 85-110°C), la presión del reactor generalmente estará en el rango de 5 a 80 bar (por ejemplo 50-65 bar), y el tiempo de residencia estará generalmente en el rango de 0.3 a 5 horas (por ejemplo 0.5 a 2 horas). El diluyente utilizado será generalmente un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición en el rango de - 70 a + 100°C. En tales reactores, la polimerización puede si se desea ser efectuada bajo condiciones supercríticas. La polimerización de suspensión también se puede llevar a cabo en masa donde el medio de reacción se forma del monómero que está siendo polimerizado.

35 Para los reactores de fase de gas, la temperatura de reacción utilizada generalmente estará en el rango de 60 a 115°C (por ejemplo 70 a 110°C), la presión del reactor estará generalmente en el rango de 10 a 25 bar, y el tiempo de residencia será generalmente de 1 a 8 horas. El gas utilizado comúnmente será un gas no reactivo tal como nitrógeno o hidrocarburos con bajo punto de ebullición tal como propano junto con monómero (por ejemplo etileno).

40 Preferiblemente, el componente de más bajo peso molecular se produce en un reactor de bucle que opera continuamente donde el etileno se polimeriza en la presencia de un catalizador de polimerización como se estableció anteriormente y un agente de transferencia de cadena tal como hidrógeno. El diluyente es típicamente un hidrocarburo alifático inerte, preferiblemente isobutano o propano.

El componente de mayor peso molecular se puede entonces formar en un reactor de fase de gas utilizando el mismo catalizador

45 Donde el componente de mayor peso molecular se hace como una segunda etapa en una polimerización multietapa no es posible medir sus propiedades directamente. Sin embargo, por ejemplo, para el proceso de polimerización anteriormente descrito de la presente invención, la densidad, MFR_2 etc., del componente HMW se puede calcular utilizando las ecuaciones de Kim McAuley.

50 Así, tanto la densidad como el MFR_2 se puede encontrar utilizando K.K McAuley and J. F. McGregor: On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor, AIChE Journal, June 1991, Vol. 37, No. 6, pages 825-835. La densidad se calcula utilizando la ecuación 37 de McAuley, donde la densidad final y la densidad después del primer reactor es conocida. El MFR_2 se calcula de la ecuación 25 de McAuley, donde se calcula el MFR_2 final y el MFR_2 después del primer reactor.

El terpolímero bimodal utilizado de acuerdo con la invención comprende un componente de más bajo peso molecular (LMW) de un homopolímero de etileno y un componente de más alto peso molecular (HMW) de un terpolímero de etileno, 1-buteno y una alfa-olefina C₆-C₁₂.

- 5 La expresión "homopolímero de etileno" utilizada aquí se refiere a un polietileno que consiste sustancialmente, es decir, de al menos 98% en peso, preferiblemente al menos 99% en peso, más preferiblemente al menos 99.5% en peso, más preferiblemente al menos 99.8% en peso de etileno. Como se estableció anteriormente los comonómeros de alfa olefina superiores son preferiblemente alfa olefina C₆-C₁₂ seleccionado del grupo de 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.
- 10 Más preferiblemente 1-hexeno o 1-octeno, más preferiblemente 1-hexeno se utiliza como segundo comonómero además de 1-buteno.

Tales terpolímeros bimodales son conocidos en el estado de la técnica y se describen por ejemplo en la WO 03/066698 o la WO 2008/034630 o están comercialmente disponibles, tal como BorShapeTM FX 1001 y BorShapeTM FX 1002 (ambos de Borealis AG, Viena, Austria).
- 15 El componente de más bajo peso molecular (LMW) del homopolímero de etileno tiene un peso molecular promedio de peso preferiblemente en el rango de 20 000 a 50 000 g/mol, más preferiblemente de 25 000 a 40 000 g/mol y un índice de fusión MFR₂ en el rango de 50 a 3 200 g/10 min, preferiblemente en el rango de 80 a 1 000 g/10 min, y más preferiblemente en el rango de 100 a 600 g/10 min.

La densidad del componente de más bajo peso molecular puede variar desde 930 a 980 kg/m³, preferiblemente de 940 a 975 kg/m³, más preferiblemente 960 a 972 kg/m³.
- 20 El componente de más bajo peso molecular tiene preferiblemente de 30 a 70 % en peso, por ejemplo 40 a 60% en peso del polietileno bimodal con el componente de más alto peso molecular formando del 30 al 70% en peso por ejemplo 60 a 40% en peso.

El componente de más alto peso molecular tiene un MFR₂ inferior y una densidad inferior que el componente de más bajo peso molecular.
- 25 El terpolímero bimodal final tiene un peso molecular promedio de peso preferiblemente en el rango de 100 000 a 200 000 g/mol y un Mw/Mn en el rango de 5 a 20, preferiblemente en el rango de 8 a 18, más preferiblemente en el rango de 10 a 15.

La densidad del terpolímero final está entre 926 y 950 kg/m³, preferiblemente entre 927 a 945 kg/m³, y más preferiblemente entre 930 a 940 kg/m³.
- 30 Los terpolímeros preferidos tienen un índice de fusión (MI₂) de 0.1 a 20 g/10 min (por ejemplo cuando se midió a 190°C y 5.0 kg, de acuerdo con el estándar ASTM D1238), especialmente de 0.2 a 10 o de 0.5 a 5 g/10 min, por ejemplo alrededor de 2.0 g/10 min.

Los terpolímeros preferidos tienen un índice de fusión (MI₂) de 0.01 a 6 g/10 min (por ejemplo cuando se midió a 190°C y de 2.16 kg, de acuerdo al estándar ASTM D1238), especialmente de 0.05 a 3 o de 0.1 a 2 g/10 min,
- 35 por ejemplo alrededor de 0.5 g/10 min.

El contenido de comonómero total en el polímero total es de 0.3 a 7.0% por mol, preferiblemente 0.6 a 4.5% por mol, más preferiblemente 1.0 a 3.5% por mol y más preferiblemente 1.2 a 2.3% por mol. El buteno está presente en una cantidad de 0.1 a 3.0% por mol, preferiblemente 0.2 a 2.0% por mol, más preferiblemente 0.3 a 1.5% por mol, y más preferiblemente 0.4 a 0.8% por mol.
- 40 La alfa olefina C₆ a C₁₂ está presente en una cantidad de 0.2 a 4.0% por mol, preferiblemente 0.4 a 2.5% por mol, más preferiblemente 0.7 a 2.0% por mol, y más preferiblemente 0.8 a 1.5% por mol.

Además del terpolímero bimodal la composición también puede contener antioxidantes, estabilizadores de proceso, agentes de deslizamiento, pigmento, estabilizadores UV y otros aditivos conocidos en la técnica. Ejemplos de estabilizadores son fenoles inhibidos, aminas inhibidas, fosfatos, fosfitos y fosfonitos.
- 45 Ejemplos de pigmentos son el negro de humo, el azul ultramarino y el dióxido de titanio.

Ejemplos de otros aditivos son por ejemplo, arcilla, talco, carbonato de calcio, estearato de calcio, estearato de zinc y aditivos antiestáticos.

Los aditivos se pueden agregar como componentes únicos o como parte de una tanda maestra como es conocida en la técnica.

En una realización se prefiere agregar un pigmento, preferiblemente dióxido de titanio para obtener películas blancas, que suministran mejor contraste sobre, por ejemplo, botellas azules, más preferiblemente este pigmento se agrega como parte de una tanda maestra.

Capas en emparedado

Como se identificó anteriormente, una estructura de tres capas de acuerdo con la presente invención comprende además de la capa núcleo dos capas en emparedado que están emparedando la capa núcleo. Las capas que están emparedando la capa núcleo son capas directamente en contacto con la capa núcleo, preferiblemente sin ninguna capa adhesiva o un tratamiento de superficie aplicado.

Las dos capas exteriores que están emparedando la capa núcleo comprenden ambas HDPE unimodal. Los HDPE de uso en la invención tienen una densidad de más de 940 kg/m^3 y pueden ser homopolímeros o copolímeros con al menos una alfa-olefina que tenga de 3 a 10 átomos de carbono. El HDPE adecuado preferiblemente tiene una densidad en el rango de aproximadamente 941 kg/m^3 a aproximadamente 970 kg/m^3 . Más preferiblemente, la densidad está en el rango de aproximadamente 945 kg/m^3 a aproximadamente 965 kg/m^3 .

El polímero de HDPE a ser empleado de acuerdo con la presente invención puede ser conocido y por ejemplo, comercialmente disponible, y por ejemplo, polímero de polietileno comercialmente disponible, o dicho polímero HDPE se puede preparar utilizando cualquier catalizador de coordinación, típicamente catalizadores de ZN, catalizadores de Cr así como también catalizadores de sitio único (SSC).

La velocidad de flujo de fusión (MFR) del polímero HDPE a ser empleado para las capas exteriores de acuerdo con la presente invención no es crítico y puede variar dependiendo de las propiedades mecánicas deseadas para una aplicación final. En una realización preferible el valor MFR_2 está en el rango de 0.05 a 10 g/10 min, preferiblemente 0.1 a 7.0 g/10 min, más preferiblemente de 0.2 a 5.0 g/10 min, aún más preferiblemente 0.3 a 3.0 g/10 min, aún más preferiblemente 0.4 a 2.0 g/10 min, y más preferiblemente 0.5 a 1.3 g/10 min son los deseados.

La distribución de peso molecular (MWD) expresada como Mw/Mn del polímero HDPE de ser empleado de acuerdo con la presente invención puede variar en un rango amplio. MWD está preferiblemente en el rango de 2 a 20, preferiblemente 2.5 a 15, más preferiblemente 3 a 10 y más preferiblemente 3.5 a 7.

Los HDPE son muy conocidos y están comercialmente disponibles o se pueden preparar utilizando procesos de polimerización bien documentados, por ejemplo, los procesos descritos anteriormente y al ajustar las condiciones de proceso para obtener la densidad deseada del HDPE.

Así los polímeros HDPE a ser empleados de acuerdo con la presente invención se pueden producir en principio utilizando cualquier método de polimerización, incluyendo solución, suspensión y polimerización de fase de gas.

Por ejemplo los grados comerciales de los HDPE como materiales altamente factibles para él o las capas de la invención, como grados comerciales disponibles de Borealis por ejemplo VS 4470, y los grados comerciales de Reliance por ejemplo F46003, se pueden mencionar como ejemplo solamente, es decir no limitantes para esta.

Las capas externas pueden también contener otros componentes de polímero si es necesario y también pueden contener menores cantidades de aditivos convencionales tales como antioxidantes, estabilizadores UV, absorbentes de ácido, agentes nucleantes, agentes antibloqueo, agentes de deslizamiento etc., así como también agentes de procesamiento de polímero (PPA). Los aditivos se pueden agregar como componentes únicos o como parte de una tanda maestra como es conocido en la técnica.

Otras capas

La película de la invención también puede contener capas adicionales además de las tres capas principales definidas en la invención.

Las capas adicionales opcionales se seleccionan naturalmente de tal manera que ellas no tienen efecto adverso sobre el efecto inventivo logrado con la estructura de tres capas de acuerdo con la invención.

Así, es posible también utilizar la estructura de tres capas de la presente invención para producir una película de 5 o aún 7 capas. Sin embargo, la estructura de tres capas de acuerdo con la presente invención es empleada preferiblemente como tal, sin ningún material de película adicional.

Estructura de tres capas.

La estructura de tres capas de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante cualquier procedimiento de extrusión de película convencional conocido en la técnica, por ejemplo, con extrusión de película por soplado. Preferiblemente, la película de tres capas se forma mediante extrusión de película por soplado, más preferiblemente mediante procesos de coextrusión, que en principios son conocidos y disponibles para la persona experta. Los procesos típicos para preparar una estructura de tres capas de acuerdo con la presente invención son los procesos de extrusión a través de una boquilla angular, seguido por soplado en una película tubular al formar una burbuja que se colapsa entre los rodillos después de solidificación. Esta película puede entonces ser deslizada, cortada o convertida, tal como al utilizar una cabeza de caseta, según se desee. Las técnicas de producción de película convencional se pueden utilizar a este respecto. Típicamente, la capa de núcleo y las capas en emparedado son coextruidas a una temperatura en el rango de desde 160 a 240°C y enfriadas mediante gas de soplado (generalmente aire) a una temperatura de 5 a 50°C para suministrar una altura de línea de congelamiento de 1 o 2 a 8 veces el diámetro de la boquilla. La proporción de soplado puede estar en el rango de desde 1 (1: 1) a 4 (1: 4), preferiblemente 1.5 (1: 1.5) a 3.5 (1: 3.5), más preferiblemente de 2 (1: 2) a 3 (1: 3)

Las etapas del proceso de preparación de película de la invención son conocidas y se pueden llevar a cabo en una línea de película de una manera conocida en la técnica. Tales líneas de película están comercialmente disponibles, por ejemplo de Windmoller & Holscher, Reifenhäuser, Hosokawa Alpine, e.t.c.

Típicamente la estructura de tres capas (ABA) se produce sobre una línea de coextrusión de tres capas, pero en algunas realizaciones se puede apreciar que el coextrusor utilizado es una línea de coextrusión de 5 o 7 capas. En tal configuración las boquillas centrales pueden todas extruir material de capa B para formar una película tipo ABBBA o ABBBBBA o cada una de las dos, respectivamente tres boquillas exteriores puede extruir un material de capa A para formar una película tipo AABAA o AAABAAA o como una combinación de las posibilidades anteriormente descritas también se podría producir una película tipo AABBBAA. Como todas estas capas A respectivamente B son idénticas, las películas producidas son efectivamente aún películas ABA. Preferiblemente las líneas de coextrusión de 5 capas se utilizarían si se desea, con la ABBBA siendo el tipo preferido de estructura de película.

La película multicapa es luego uniaxialmente orientada en la dirección de la máquina (o procesamiento). Durante el MDO, la película proveniente de la línea de película de soplado u otro proceso de película se calienta a una temperatura de orientación. Preferiblemente, el rango de temperatura para la orientación puede ser 25K por debajo del nivel VICAT A del material de capa de película exterior hasta la temperatura de fusión del material de capa de película exterior. El calentamiento se efectúa preferiblemente utilizando múltiples rodillos de calentamiento.

Luego, la película calentada es alimentada a un rodillo de arrastre lento con un arrastre, que tiene la misma velocidad de rodillo que los rodillos de calentamiento. La película luego ingresa a un rodillo de arrastre rápido. El rodillo de arrastre rápido tiene una velocidad que es 2 a 10 veces más rápida que el rodillo de arrastre lento, que efectivamente orienta la película a una base continua.

La película orientada luego ingresa a rodillos térmicos de recocido, que permiten la relajación de la tensión al mantener la película a una temperatura elevada durante un periodo de tiempo.

La temperatura de recocido está preferiblemente dentro del mismo rango de temperatura que se utilizó para estiramiento o ligeramente por debajo (por ejemplo 10 a 20K por debajo) siendo la temperatura ambiente el límite inferior. Finalmente la película se enfría a través de los rodillos de enfriamiento a una temperatura ambiente.

La proporción del grosor de la película antes o después de la orientación se denomina "proporción de arrastre abajo".

La proporción de arrastre abajo varía dependiendo de muchos factores incluyendo el grosor de la película deseado, las propiedades de la película, y las estructuras de película multicapa.

Preferiblemente, la proporción de arrastre abajo es tal que la película está en o cerca de su extensión máxima. La extensión máxima es el grosor de la película de arrastre abajo en el cual la película no se puede arrastrar adicionalmente sin romperse. Se dice que la película está en su extensión máxima cuando la resistencia a la tensión en la dirección de la máquina (MD) tiene menos del 100% de elongación en ruptura bajo el ASTM D-882.

El proceso de preparación de una película multicapa o uniaxialmente orientada en MD de la invención comprende al menos las etapas de formar una estructura de película de capas y estirar la película multicapa obtenida en la dirección de la máquina en una proporción de estirado de al menos 1: 4 hasta 1: 12, preferiblemente 1: 4.5 a 1:10 y más preferiblemente 1: 5 a 1: 7.

La película es estirada al menos 4 veces hasta 12 veces, su longitud original en la dirección de la máquina. Esta se establece aquí como una proporción de estirado de al menos 1: 4 es decir, "1" representa la longitud original de la película y "4" denota que ha sido estirada hasta 4 veces su longitud original. Un efecto del estiramiento (o estirado) es que el grosor de la película se reduce de manera similar. Así, una proporción de estirado de al menos 1: 4

5

preferiblemente también significa que el grosor de la película es al menos 4 veces menor que el grosor original.

Las películas de la invención tienen un grosor original de 100 a 400 μm antes de estiramiento, preferiblemente 150 a 380 μm y más preferiblemente 200 a 350 μm .

Después de estiramiento, el grosor final de las películas uniaxialmente orientadas de acuerdo con esta invención está típicamente en el rango de 25 a 85 μm , preferiblemente 30 a 70 μm , y más preferiblemente 40 a 60 μm .

10 Las capas exteriores y la capa de núcleo pueden ser todas de igual grosor o alternativamente la capa núcleo puede ser más gruesa que cada capa exterior. Una película conveniente comprende dos capas exteriores que forman cada una 10 a 35%, preferiblemente 15 a 30% del grosor final total de la película de tres capas, la capa núcleo que forma el grosor restante, por ejemplo, 30 a 80%, preferiblemente, 40 a 70% del grosor final total de la película de tres capas.

15 La estructura de tres capas de acuerdo con la invención presenta una película de polietileno que puede ser calibrada por debajo en más del 20%, preferiblemente más del 30% y aún más preferiblemente en más del 35% en comparación con la película por soplado PE estándar hecha de polietileno de baja densidad con 85 μm .

Adicionalmente, la estructura de tres capas de acuerdo con la invención tiene mejores propiedades de despliegue comparadas con tal película por soplada PE estándar.

20 Comparados con la película de etiqueta monocapa orientada en la dirección de la máquina que consiste de solamente VS4531, la estructura de tres capas de acuerdo con la invención tiene la ventaja de la procesabilidad mejorada durante la producción de la película por soplado y durante el proceso de orientación en la dirección de la máquina y la mejor calidad total de la película. El beneficio principal de la película multicapa de acuerdo con la invención comparado con esta película de etiqueta monocapa es su capacidad de bajar el calibre.

25 Comparada con las películas coextruidas A/B/A que consisten del polímero HDPE VS4531 las capas A y el Borstar® FB2230 (PE de densidad lineal baja, densidad 923 kg/m^3) capa B, la estructura de tres capas de acuerdo con la invención tiene la ventaja de mayor rigidez y fácil punción mejorada.

Las películas de tres capas de acuerdo con la invención poseen adicionalmente una excelente impresionabilidad, mayor rigidez para facilitar el suministro y mejor facilidad de punción, alta conformabilidad, mejores propiedades de despliegue, como alto brillo y baja turbidez (para películas transparentes) y son adicionalmente 100% reciclables, ya que ellas son 100% de polietileno.

30

Las películas de acuerdo con la invención son por lo tanto por ejemplo altamente adecuadas como películas de etiqueta y pueden por lo tanto ser utilizadas para productos de etiqueta y para etiquetar los ítems. Los productos de etiqueta se pueden unir a una superficie de sustrato tal como botellas de vidrio o plástico. Los productos de etiqueta adecuada son preferiblemente una etiqueta sensible a la presión, una etiqueta sin recubrimiento, una etiqueta con manguito con encogimiento al calor o una etiqueta con sello al calor, más preferiblemente una etiqueta sensible a la presión o una etiqueta con manguito encogido al calor y más preferiblemente una etiqueta sensible a la presión.

35

Parte experimental

1. Métodos

40 Los siguientes métodos se utilizaron para medir las propiedades que se definieron de manera general anteriormente en los ejemplos de adelante. Al menos que se establezca otra cosa, las muestras de película utilizadas para las mediciones y definiciones se preparan tal como se describió bajo el encabezado "preparación de muestra de película".

45 La resistencia al impacto sobre la película (DD1) se determinó mediante caída de dardo (g/50%). La caída de dardo se midió utilizando el ISO 7765-1 método "A". El dardo A con una cabeza hemisférica con diámetro de 38 mm se hizo caer desde una altura de 0.66 m sobre la película grapada sobre un hueco. Si el espécimen falló, el peso del dardo se redujo y si no falló el peso se incrementó. Al menos se ensayaron 20 especímenes. Se calculó el peso resultante en la falla del 50% de los especímenes

MFR2: ISO 1133 a 190°C a una carga de 2.16 kg

MFR5: ISO 1133 a 190°C a una carga de 5 kg

MFR21: ISO 1133 a 190°C a una carga de 21.6 kg.

5 La densidad de los materiales se midió de acuerdo al ISO 1183-1 (2004): método A. Los especímenes de ensayo se produjeron de acuerdo al ISO 1872-2. La tasa de enfriamiento de las placas cuando se cristalizan las muestras fue de 15 C/min. El tiempo de acondicionamiento fue de 16 horas a 23°C.

Ensayos de tensión (módulo, resistencia, elongación a ruptura)

10 El módulo de tensión y la resistencia a la tensión se midieron en la dirección de la máquina y transversal de acuerdo con el ISO 527-3 sobre muestras de películas preparadas como se describió bajo preparación de muestra de película con un grosor de película dado para cada ensayo en la Tabla 1 de abajo a una velocidad de cabeza transversal de 1 mm/min para el módulo y 50 mm/min para la resistencia.

La elongación en ruptura en la dirección de la máquina y transversal se determinó de acuerdo al ISO 527-3 sobre la misma clase de especímenes utilizando una velocidad de cabeza transversal de 50 mm/min.

La velocidad del ensayo se cambió después de la deformación de 0.25%.

15 Tipo de espécimen 2 acc. ISO 527-3: tiras con un ancho de 15 mm y longitud: 200 mm. El grosor de la muestra fue de 53 µm para los ejemplos de la invención y 85 µm para el ejemplo comparativo.

El brillo se midió de acuerdo al ASTM D2457. (medido por fuera, a lo largo, medición ángel 20°)

La opacidad se midió de acuerdo al ASTM 1003

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

2. Ejemplos

20 Se han utilizado los siguientes materiales:

Capa núcleo: se utilizó como terpolímero bimodal Grado BorShape™ FX1002 (Borealis Poliolefina AG- Viena, Austria). El FX 1002 es un terpolímero bimodal producido por Ziegler Natta (C₂/C₄/C₆) con MFR₅ de 2.0 g/10 min, densidad de 937 kg/m³.

25 En el ejemplo inventivo 1, 15% en peso de Polywhite® NG 8600 H1 suministrado por A. Schulman (tanda maestra blanca que contiene 60% de TiO₂ (Tipo Rutil) en polietileno) se agregó al terpolímero.

Capas exteriores: como HDPE unimodal se utilizó el grado VS4470 (Borealis Poliolefina AG-Viena, Austria). El VS4470 es un polietileno de alta densidad unimodal producido por Ziegler Natta con MFR₂ de 0.65 g/10 min y densidad de 947 kg/m³. Además como agente de procesamiento de polímero se agregó Polybatch® AMF 705 HF suministrado por A. Schulman.

30 Ejemplo comparativo: se utilizó Himod™ FT7324 (Borealis Poliolefina AG – Viena, Austria). El FT7324 es un grado de polietileno tubular, de baja densidad con MFR₂ de 4.0 g/10 min y densidad de 932 kg/m³.

Se han preparado las siguientes estructuras:

(xx%, como 25%, significa el porcentaje del grosor de la estructura de tres capas de cada forma de capa separada, con relación al grosor final).

35 **Ejemplo Comparativo 1:**

Película monocapa con un grosor de película de 85 µm.

40 Se convirtió FT7324 en una película monocapa con un grosor de 85 µm sobre una boquilla de 200 mm con un espacio de boquilla de 1.5 mm. La película se produjo mediante una técnica de vástago bajo con una proporción de soplado (BUR) de 1: 3. Esta película no está orientada en la dirección de la máquina y es representativa de la película incumbente utilizada en aplicaciones de película delgada con alta resistencia a la tensión, para películas de etiqueta. Las propiedades de película se alistan en la Tabla 1.

Ejemplo inventivo1: grosor de película final 53 µm.

Capa exterior (O-1): 20%: 98% en peso VS4470 + 2% en peso Polybatch® AMF 705 HF.

Capa núcleo (C): 60%: 85% en peso terpolímero bimodal FX1002 + 15% en peso Polywhite® NG 8600 H1

Capa exterior (O-2): 20%: 98% en peso VS4470 + 2% en peso Polybatch® AMF 705 HF.

5 Ejemplo Inventivo 2: grosor final de película 53 µm.

Capa exterior (O-1): 20%: 98% en peso VS4470 + 2% en peso Polybatch® AMF 705 HF.

Capa núcleo (C): 60%: 100% en peso terpolímero bimodal FX1002

Capa exterior (O-2): 20%: 98% en peso VS4470 + 2% en peso Polybatch® AMF 705 HF.

Preparación de muestra de película

- 10 Las muestras de película de la invención se produjeron mediante coextrusión sobre una línea de película de soplado de coextrusión de tres capas comercialmente disponible con una boquilla de diámetro de 500 mm, una altura de línea de congelamiento 3DD, a una proporción de soplado (BUR) 1: 2.4 y un espacio de boquilla de 2.25 mm, con un enfriado de burbuja interno.

El extrusor comprendía tres extrusores en paralelo (70/105/70)

- 15 Configuración de la temperatura del extrusor: 210°C para formar una película de tres capas con una distribución de grosor de capa relativa de 20: 60: 20 con relación al grosor final.

La velocidad de toma fue de 7.5 m/min y el ancho de rodillo fue de 1900 mm.

- 20 La orientación en la dirección de la maquina se efectuó sobre una unidad MDO comercialmente disponible. La unidad consiste de secciones de precalentamiento, arrastre, recocido, y enfriamiento, con cada conjunto a temperaturas específicas para optimizar el desempeño de la unidad y producir películas con las propiedades deseadas. El calentamiento fue a 105°C, el estiramiento se hizo a 125°C, el enfriado y el recocido fue hecho a 110°C por debajo de 40°C.

La velocidad de entrada fue de 7.5 m/min, la velocidad de salida fue entonces de 45 m/min. La proporción de arrastre abajo (DDR) fue de alrededor de 1:6.1.

25 Tabla 1:

Método	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo
		DDR 1: 6.151	DDR: 1:6.138	-
		53 µm	53 µM	85 µm
		blanco	transparente	Transparente
Módulo de tensión MD	MPa	1243	1263	310
Módulo de tensión TD	MPa	1259	1306	360
Módulo de tensión MD	MPa	186	193	19
Módulo de tensión TD	MPa	28.8	29.4	14.9
Elongación en la ruptura MD	%	43	48	120
Elongación en la ruptura TD	%	330	488	229
DDI	g/µm	1.2	1.2	1.9
Opacidad	%	103.0	4.4	9.8
Brillo	%	71	110	100

REIVINDICACIONES

1. Película multicapa orientada en la dirección de la máquina adecuada para etiquetas que comprende una capa núcleo (C) y dos capas exteriores (O-1, O-2) emparedando la capa núcleo, en donde
- 5 (i) La capa núcleo (C) comprende un terpolímero etileno/1-buteno/alfa-olefina C₆-C₁₂-bimodal, con una densidad entre 926 kg/m³ a 950 kg/m³. y
- (ii) Las dos capas exteriores que comprenden HDPE unimodal con una densidad de más de 940 kg/m³ hasta 970 kg/m³.
- 10 2. Película multicapa de acuerdo a la reivindicación 1, por medio de la cual la película está en la forma de una película estirada que es uniaxialmente orientada en la dirección de la maquina (MD) en una proporción de estirado de 1: 4 a 1: 12.
3. Película multicapa de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, por medio de la cual la película orientada en la dirección de la máquina tiene un grosor final de al menos 25 µm hasta 85 µm
4. La película multicapa de acuerdo a las reivindicaciones precedentes 1 a 3, en donde la capa (C) núcleo comprende un terpolímero de etileno/1-buteno/alfa olefina C₆-C₁₂ bimodal que comprende
- 15 (A-1) un componente de peso molecular más bajo que es un homopolímero de etileno y
- (A-2) un componente de peso molecular mayor que es un terpolímero de etileno, 1-buteno y alfa-olefina C₆-C₁₂
5. Película multicapa de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 4, en donde la alfa-olefina C₆-C₁₂ se selecciona del grupo de 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 1-deceno.
- 20 6. Película multicapa de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5, en donde el terpolímero de etileno/1-buteno/ alfa-olefina C₆-C₁₂ comprende un componente de peso molecular inferior que es un homopolímero de etileno y un componente de peso molecular mayor que es un terpolímero de etileno, 1-buteno y alfa-olefina C₆-C₁₂,
- 25 El terpolímero bimodal tiene una proporción de flujo de fusión MFR₂ de acuerdo al ISO 1133 (190°C, 2.16 kg) de 0.01 a 6 g/min, una proporción de flujo de fusión MFR₅ de acuerdo a la ISO 1133 (190°C, 5 kg) de 0.1 a 20 g/10 min, una densidad de acuerdo al ISO 1183, (método A) de 926 a 950 kg/m³, y un contenido de comonomero total de 0.3 a 7% por mol, por medio del cual el componente de peso molecular inferior del terpolímero bimodal tiene un índice de fusión MFR₂ de acuerdo al ISO 1133 (190°C; 2.16 kg) de 50 a 3200 g/10 min, una densidad de acuerdo al ISO 1183, (método A) de 930 a 980 kg/m³, y la cantidad del componente de peso molecular inferior en el terpolímero bimodal está en el rango de 30 a 70% en peso.
- 30 7. Película multicapa de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 6, en donde las capas exteriores (O-1, O-2) comprenden un polietileno de alta densidad unimodal con un MFR₂ de acuerdo al ISO 1133 (190°C; 2.16 kg) de 0.05 a 10 g/10 min, una densidad de acuerdo al ISO 1183, (método A) de 941-970 kg/m³ y un MWD entre 2 a 20.
- 35 8. Película multicapa de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 7, en donde la capa núcleo y/o las capas exteriores pueden contener antioxidantes, estabilizadores de proceso, agentes de procesamiento de polímero, pigmentos como el negro de humo, azul ultramarino y óxido de titanio; estabilizadores UV como fenoles inhibidos, aminas inhibidas, fosfatos, fosfitos y fosfonitos, y otros aditivos conocidos en la técnica, como arcilla, talco, carbonato de calcio, estearato de calcio, estearato de zinc y aditivos antiestáticos en la forma de componentes simples como parte de una tanda maestra.
- 40 9. Película multicapa de acuerdo a la reivindicación 8, en donde la capa núcleo contiene un pigmento como parte de una tanda maestra.
10. Película multicapa de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9, que tiene un grosor original antes de ser orientado en la dirección de la máquina de 100 a 400 µm.
- 45 11. Película multicapa de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 10, por medio de la cual las capas exteriores y la capa núcleo pueden ser todas de igual grosor o alternativamente cada capa exterior forma 10 a 35% del grosor final total de la película multicapa y la capa núcleo forma 30 a 80% del grosor final total de la película multicapa.

12. Proceso para producir una película multicapa de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 11, por medio del cual la película multicapa se forma primero mediante un proceso de coextrusión de película por soplado con la posterior orientación uniaxial en la dirección de la máquina.

5 13. Proceso de acuerdo a la reivindicación 12, por medio del cual el proceso de coextrusión de película por soplado se efectúa sobre una línea de coextrusión de tres capas o una línea de coextrusión de 5 a 7 capas, donde las boquillas centrales todas extruyen material de capa B para formar una película tipo ABBBA o ABBBBBA o cada una de las dos, respectivamente tres boquillas exteriores extruyen material de capa A para formar una película tipo AABAA o AAABAAA o como una combinación de las posibilidades anteriormente descritas se produce una película tipo AABBBAA, por medio de la cual las películas así producidas son aún películas ABA como todas las capas A
10 respectivamente B son idénticas.

14. Uso de la estructura multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para películas de etiqueta, los productos de etiqueta y para el etiquetado de ítems.

15 15. Uso de acuerdo a la reivindicación 14, por medio del cual los productos de etiqueta son una etiqueta sensible a la presión, una etiqueta sin recubrimiento, una etiqueta con sello al calor, o una etiqueta con manguito de encogido al calor.

16. Las etiquetas que comprenden la estructura multicapa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como películas de etiqueta.