

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 176**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2012** **PCT/EP2012/056046**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2012** **WO12136644**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2012** **E 12711659 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016** **EP 2694290**

54 Título: **Laminado que comprende una capa de poliolefina adherida a una capa de base**

30 Prioridad:

08.04.2011 EP 11161738

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2017

73 Titular/es:

INEOS EUROPE AG (100.0%)
Avenue des Uttins 3
1180 Rolle (Vaud), CH

72 Inventor/es:

LIBOTTE, ANNICK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 599 176 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

Laminado que comprende una capa de poliolefina adherida a una capa de base

Esta invención se refiere a una composición de resina de poliolefina adecuada para su uso en películas adecuadas para procesamiento adicional tal como impresión, metalización o laminación, así como a películas metalizadas que contienen tales películas. Más particularmente, se refiere a una composición de resina de poliolefina que tiene opcionalmente depositada sobre la misma una capa de metal, que tiene buena resistencia al daño y las "arrugas" provocadas durante el procesamiento.

En los últimos años, se han usado ampliamente copolímeros de propileno- α -olefina cristalinos, compuestos principalmente de propileno y normalmente que también contienen etileno y/o 1-buteno como comonómero, para aplicaciones de película debido a sus características de buena transparencia, excelentes propiedades de impacto y buena capacidad de termosellado, etc. Se han usado ampliamente durante muchos años películas metalizadas obtenidas depositando metales sobre películas de plástico a vacío por ejemplo para películas de envasado, siendo a menudo el sustrato sobre el que se deposita el metal los copolímeros de propileno- α -olefina mencionados anteriormente. En particular, películas coladas de una única capa o películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), o bien de una única capa o bien de múltiples capas, que tienen un recubrimiento de metal depositado sobre la superficie, se usan comúnmente para envasar alimentos. Tales películas de BOPP o películas coladas de una única capa pueden usarse también en aplicaciones no metalizadas similares.

Un problema con los copolímeros de propileno- α -olefina usados en tales aplicaciones es su baja flexibilidad y también su grosor a temperatura relativamente alta y particularmente a altas velocidades de procesamiento. Esto puede provocar problemas durante el procesamiento, que se lleva a cabo a alta temperatura e implica estiramiento de la película seguido por metalización. La adhesión del polímero de propileno a los rodillos en la línea de procesamiento puede provocar que aparezcan arrugas y protuberancias en la película durante el proceso de estiramiento. Esto puede dar como resultado películas de mala calidad óptica y aspecto, particularmente tras la metalización. Tales problemas se abordan normalmente mediante la adición a los copolímeros de propileno- α -olefina de agentes de deslizamiento, que reducen el riesgo de que el polímero se pegue a los rodillos. Los ejemplos de tales agentes de deslizamiento incluyen ceras o amidas de ácidos grasos. Sin embargo, el uso de tales compuestos proporciona su propia serie de problemas. Por ejemplo pueden provocar una reducción en la tensión superficial de la película que hace que la impresión o adhesión sobre una superficie metalizada sea mucho más difícil. El uso de algunas ceras también puede conferir malas propiedades organolépticas a la película.

El documento JP 2297435A da a conocer una película metalizada en la que el metal se deposita sobre una capa que comprende el 18-60% en peso de un polietileno de cadena lineal que tiene una densidad de 925-937 kg/m³ y el 40-82% en peso de un polipropileno. Se dice que mejora la adhesión de la película de metal.

El documento GB 2125802A intenta superar las desventajas asociadas con agentes de deslizamiento conocidos proporcionando una combinación del 80-96% en peso de un copolímero de propileno- α -olefina cristalino que contiene el 70% en peso o más de propileno y el 4-20% en peso de un polietileno de alta densidad que tiene una densidad de 940 kg/m³ o más. El documento GB 2125802A establece que si la densidad del polietileno de alta densidad está por debajo de 940 kg/m³, es imposible obtener películas metalizadas que tengan una buena "cifra de captación", es decir una película que tenga una superficie libre de defectos de superficie tales como arrugas o protuberancias.

Se ha encontrado que puede obtenerse un buen equilibrio de adhesión a la película de metal, calidad de la película y propiedades organolépticas empleando en la composición un polietileno que tiene una densidad por debajo de 940 kg/m³. Por consiguiente en un primer aspecto la presente invención proporciona un laminado que comprende una capa de poliolefina adherida a una capa de base, comprendiendo la capa de poliolefina una combinación del 90-99,7% en peso de un copolímero que comprende el 80-98% en peso de propileno y el 2-20% en peso de unidades de α -olefina C₂-C₁₀, y el 0,3-10% en peso de un polietileno que tiene una densidad de 870-920 kg/m³, adherida a una capa de base que comprende un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y hasta el 5% en peso de unidades de alfa-olefina C₂-C₁₀ distintas de propileno.

La palabra "laminado" en esta memoria descriptiva pretende significar una película que contiene dos o más capas diferentes.

El copolímero de propileno- α -olefina de la capa de poliolefina es un copolímero que comprende el 80-98% en peso de propileno y el 2-20% en peso de unidades de al menos una α -olefina C₂-C₁₀. α -Olefinas preferidas son etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno. El copolímero puede contener opcionalmente unidades de más de una α -olefina. Los copolímeros más preferidos son los de propileno con o bien etileno o bien 1-buteno, o tanto etileno como 1-buteno.

- Lo más preferiblemente la capa de poliolefina comprende un copolímero de propileno y o bien el 2 - 8 % en peso de etileno o bien el 4 - 10% en peso de 1-buteno. Composiciones particularmente preferidas son un copolímero de propileno y el 3 - 5% en peso de etileno o un copolímero de propileno y el 5 - 8% en peso de 1-buteno. Alternativamente las composiciones pueden ser terpolímeros, que contienen el 4-15% en peso de 1-buteno y también el 0,3-3% en peso de etileno, siendo cantidades preferidas de comonomero 10-14% en peso de 1-buteno y el 0,5-2% en peso de etileno.
- El polietileno tiene preferiblemente un índice de fusión MI_2 medido según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg) de 2-30 g/10 min, preferiblemente 3-20 g/10 min.
- Se prefiere que el polietileno tenga una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2-4. La distribución de peso molecular se mide mediante GPC. También se prefiere que el polietileno se prepare usando un catalizador de un único sitio, particularmente un catalizador de metalloceno.
- La capa de base puede comprender cualquier polímero de olefina usado convencionalmente como capa de base para películas de polímero de propileno de múltiples capas. Preferiblemente, comprende homo- o copolímeros de propileno que contienen hasta el 5% en peso de unidades de alfa-olefina C_2-C_{10} distintas de propileno. En ambos aspectos de la invención, alfa-olefinas particularmente preferidas son etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, más particularmente etileno y 1-buteno.
- El copolímero de propileno de la capa de poliolefina puede contener también uno o más aditivos normalmente usados en la técnica, tales como estabilizadores, agentes antibloqueantes, eliminadores de ácido, cargas, agentes de nucleación, normalmente en una cantidad de hasta el 5% en peso, preferiblemente hasta el 2% en peso. En general, estos se incorporan durante la granulación del producto polimérico obtenido en la polimerización.
- Los estabilizadores habituales incluyen antioxidantes tales como fenoles impedidos estéricamente, aminas impedidas estéricamente o estabilizadores de LTV, estabilizadores de procesamiento tales como fosfitos o fosfonitos que tienen un peso molecular de 500 o más (para impedir la migración a la superficie del polipropileno), y eliminadores de ácido tales como hidrotalcita. Se añaden preferiblemente antioxidantes en una cantidad de no más del 0,3% en peso.
- Opcionalmente la capa de poliolefina también puede contener cargas tales como talco, creta o fibras de vidrio, y/o agentes de nucleación. Los ejemplos de agentes de nucleación incluyen aditivos inorgánicos tales como talco, sílice o caolín, sales de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos, por ejemplo benzoato de sodio o terc-butilbenzoato de aluminio, dibencilidensorbitol o sus derivados sustituidos con alquilo C_1-C_9 .
- Eliminadores de ácido adecuados son por ejemplo hidrotalcita sintética. Agentes antibloqueantes preferidos son sílice y silicatos, zeolitas, caolines y poli(metacrilato de metilo).
- Si la capa de poliolefina no se adhiere a una capa adicional, su grosor es preferiblemente de entre 10 y 1000 μm , más preferiblemente 20 - 100 μm ; si la capa de poliolefina se adhiere a una capa adicional tal como la capa de base, su grosor es preferiblemente de hasta 5 μm , más preferiblemente de 0,6 - 3 μm , de manera particularmente preferible de desde 0,8 - 1,5 μm .
- Los homo- y copolímeros de propileno de la capa de base también pueden contener uno o más aditivos normalmente usados en la técnica, tales como estabilizadores, eliminadores de ácido, clarificantes, cargas, agentes de nucleación, pigmentos y agentes de cavitación tales como $CaCO_3$, normalmente en una cantidad de hasta el 5% en peso, preferiblemente de hasta el 2% en peso. Preferiblemente, la capa de base está libre de estearato de calcio.
- El grosor de la capa de base es preferiblemente de hasta 100 μm , más preferiblemente de desde 5 - 60 μm , de manera particularmente preferible de desde 8 - 40 μm .
- El laminado de la invención puede tener opcionalmente una capa de metal depositada sobre la superficie opuesta de la capa de poliolefina con respecto a la capa de base. La capa de metal puede comprender titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, aluminio, oro, paladio, óxido de silicio SiO_x o mezclas de los mismos. Se prefiere una capa de metal de aluminio. La densidad óptica de la película metalizada oscila preferiblemente entre 0,5 y 4,0.
- Tanto el copolímero de propileno/ α -olefina y el polietileno de la capa de poliolefina, como el homopolímero de propileno de la capa de base pueden prepararse mediante diversos métodos conocidos. El procedimiento de polimerización puede llevarse a cabo en fase gaseosa y/o en fase continua, en reactores continuos o discontinuos, tales como reactores de suspensión o lecho fluidizado, o alternativamente el procedimiento de polimerización en fase gaseosa puede llevarse a cabo en al menos dos zonas de polimerización interconectadas. El tiempo de

reacción, la temperatura y la presión de las etapas de polimerización no son críticas *per se*, sin embargo la temperatura oscila habitualmente entre 50°C y 120°C. La presión de polimerización oscila preferiblemente entre 0,5 y 25 MPa si la polimerización se lleva a cabo en fase gaseosa. El sistema catalítico puede ponerse en contacto previamente (prepolimerizarse) con pequeñas cantidades de olefinas. El peso molecular de los copolímeros de propileno puede regularse convenientemente usando reguladores conocidos, tales como hidrógeno. La densidad del polietileno puede regularse convenientemente mediante la adición de α -olefinas C₄-C₁₀ tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno.

La polimerización del copolímero de propileno/ α -olefina de la capa de poliolefina y el homo- o copolímero de propileno de la capa de base puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta heterogéneo altamente estereoespecífico. Los catalizadores de Ziegler-Natta adecuados comprenden un componente de catalizador sólido que comprende al menos un compuesto de titanio que tiene al menos un enlace titanio-halógeno y al menos un compuesto donador de electrones (donador interno), ambos soportados sobre cloruro de magnesio. Los sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta comprenden además un compuesto de organo-aluminio como catalizador esencial y opcionalmente un compuesto donador de electrones externo.

Alternativamente, pueden usarse catalizadores de metalloceno.

Polietilenos que tienen una densidad por debajo de 940 kg/m³, denominados normalmente polietilenos de baja densidad lineales (LLDPE), se conocen muy bien y están ampliamente disponibles. Pueden prepararse mediante cualquier método convencional, normalmente usando catalizadores de Ziegler-Natta, de cromo o de metalloceno. Se ha encontrado que tales polietilenos preparados con catalizadores de un único sitio, particularmente catalizadores de metalloceno, son especialmente adecuados para su uso en la presente invención.

El catalizador de polimerización de un único sitio puede ser normalmente un complejo de metal de transición de los grupos 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos (versión de la IUPAC). Se conocen bien en la técnica ejemplos de tales complejos.

Se han desarrollado varias familias diferentes de complejos de metalloceno. En años anteriores se desarrollaron catalizadores basados en complejos de bis(ciclopentadienil)metal, ejemplos de los cuales pueden encontrarse en los documentos EP 129368A o EP 206794A. Más recientemente se han desarrollado complejos que tienen un único anillo o anillo de monociclopentadienilo. Tales complejos se han denominado complejos de "geometría restringida" y pueden encontrarse ejemplos de estos complejos en los documentos EP 416815A o EP 420436A. En ambos de estos complejos, el átomo de metal, por ejemplo zirconio, está en el estado de oxidación más alto.

Sin embargo, se han desarrollado otros complejos en los que el átomo de metal puede estar en un estado de oxidación reducido. Se han descrito ejemplos de los complejos de tanto bis(ciclopentadienilo) como mono(ciclopentadienilo) en los documentos WO 96/04290 y WO 95/00526 respectivamente.

Los complejos de metalloceno anteriores se utilizan para la polimerización en presencia de un cocatalizador o activador. Normalmente los activadores son aluminóxanos, en particular metilaluminóxano o alternatively pueden ser compuestos basados en compuestos de boro.

Ejemplos de estos últimos son boratos tales como tetrafenil- o tetrafluorofenilboratos de amonio sustituidos con trialkilo o triarilboranos tales como tris(pentafluorofenil)borano. Se describen sistemas de catalizador que incorporan activadores de borato en los documentos EP 561479A, EP 418044A y EP 551277A.

Más recientemente se han desarrollado otros sistemas de catalizador de un único sitio. Por ejemplo basados en complejos de metal que comprenden metales de transición tardíos tales como hierro, cobalto y níquel.

Se describen ejemplos de tales compuestos en los documentos WO 98/27124, WO 99/12981, EP 1015501A y EP 1276777A y pueden ilustrarse mediante [2,6-diacetilpiridinbis(2,6-diisopropilanyl)FeCl₂], 2,6-diacetilpiridinbis(2,4,6-trimetilanyl)FeCl₂ y [2,6-diacetilpiridinbis(2,6-diisopropilanyl)CoCl₂].

Chem Rev 2003, 103, 283-315, Chem Rev 2000, 100, 1169 - 1203 y Angew Chem Int Ed 1999, 38, 428 - 447 proporcionan detalles adicionales de complejos de metalloceno adecuados y otros catalizadores de un único sitio.

Otros catalizadores incluyen derivados de los grupos 3 - 4 o metales lantánidos que están en el estado de oxidación formal +2, +3 o +4. Los compuestos preferidos incluyen complejos de metal que contienen desde 1 hasta 3 grupos de ligando neutro o aniónico que pueden ser grupos de ligando aniónico unidos en π deslocalizados cíclicos o no cíclicos. Ejemplos de tales grupos de ligando aniónico unidos en π son grupos dienilo, grupos alilo, grupos boratabenceno, fosfol y grupos areno cíclicos o no cíclicos, conjugados o no conjugados. Por el término unido en π quiere decirse que el grupo de ligando se une al metal compartiendo los electrones de un enlace π parcialmente

deslocalizado.

- 5 Cada átomo en el grupo unido en π deslocalizado puede estar sustituido independientemente con un radical seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, hidrocarbilo, halohidrocarbilo, hidrocarbilo, radicales metaloides sustituidos en los que el metaloide se selecciona del grupo 14 de la tabla periódica. Se incluyen en el término "hidrocarbilo" radicales alquilo lineales, ramificados y cíclicos C_1-C_{20} , radicales aromáticos C_6-C_{20} , etc. Además dos o más de tales radicales pueden formar juntos un sistema de anillos condensados o pueden formar un metalociclo con el metal.

Los ejemplos de grupos unidos en π deslocalizados, aniónicos adecuados incluyen ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo, tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, etc. así como fosfoles y grupos boratabenceno.

- 10 Los fosfoles son ligandos aniónicos que son análogos que contienen fósforo de los grupos ciclopentadienilo. Se conocen en la técnica y se describen en el documento WO 98/50392.

Los boratabencenos son ligandos aniónicos que son análogos que contienen boro del benceno. Se conocen en la técnica y se describen en Organometallics, 14, 1, 471 - 480 (1995).

- 15 Los catalizadores de polimerización preferidos de la presente invención comprenden compuestos de ligandos voluminosos también denominados complejos de metaloceno que contienen al menos uno del grupo unido en π deslocalizado mencionado anteriormente, en particular ligandos de ciclopentadienilo. Tales complejos de metaloceno son los basados en metales del grupo IVA por ejemplo titanio, zirconio y hafnio.

Los complejos de metaloceno pueden representarse por la fórmula general:



- 20 en la que L es un ligando de ciclopentadienilo, M es un metal del grupo 4. Q es un grupo saliente y x y n dependen del estado de oxidación del metal.

Normalmente el metal del grupo 4 es titanio, zirconio o hafnio, x es o bien 1 o bien 2 y los grupos salientes típicos incluyen halógeno o hidrocarbilo. Los ligandos de ciclopentadienilo pueden estar sustituidos por ejemplo con grupos alquilo o alquenilo o pueden comprender un sistema de anillos condensados tales como indenilo o fluorenilo.

- 25 Se dan a conocer ejemplos de complejos de metaloceno adecuados en los documentos EP 129368 y EP 206794. Tales complejos pueden carecer de puente, por ejemplo dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio, dicloruro de bis(pentametil)ciclopentadienilo, o pueden tener un puente, por ejemplo dicloruro de etilen-bis(indenil)zirconio o dicloruro de dimetilsilil(indenil)zirconio.

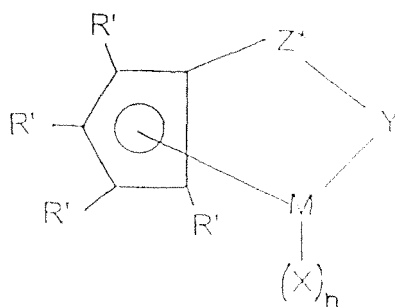
- 30 Otros complejos de bis(ciclopentadienil)metaloceno adecuados son los complejos de bis(ciclopentadienil)dieno descritos en el documento WO 96/04290. Ejemplos de tales complejos son bis(ciclopentadienil)zirconio-(2,3-dimetil-1,3-butadieno) y etilenbis(indenil)zirconio-1,4-difenilbutadieno.

Se describen ejemplos de complejos de monociclopentadienilo o monociclopentadienilo sustituido adecuados para su uso en la presente invención en los documentos EP 416815, EP 418044, EP 420436 y EP 551277. Pueden representarse complejos adecuados mediante la fórmula general:

- 35 $CpMX_n$

- 40 en la que Cp es un grupo ciclopentadienilo sustituido o ciclopentadienilo individual covalentemente unido a M a través de un sustituyente, M es un metal del grupo 4 unido en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo sustituido o ciclopentadienilo, X en cada aparición es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxilo, alcoxilo, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc. que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno u opcionalmente un X junto con Cp forma un metalociclo con M y n depende de la valencia del metal.

Los complejos de monociclopentadienilo particularmente preferidos tienen la fórmula:



en la que:-

R' en cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, sililo, germilo, halo, ciano, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R' hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R' (en donde R' no es hidrógeno, halo o ciano) forman juntos un derivado divalente del mismo conectado a posiciones adyacentes del anillo de ciclopentadienilo para formar una estructura de anillos condensados;

X es hidruro o un resto seleccionado del grupo que consiste en halo, alquilo, arilo, ariloxilo, alcoxilo, alcoxialquilo, amidoalquilo, siloxialquilo, etc. que tiene hasta 20 átomos distintos de hidrógeno y ligandos de base de Lewis neutros que tienen hasta 20 átomos distintos de hidrógeno, o un grupo dieno unido en η^4 neutro que tiene hasta 30 átomos distintos de hidrógeno, que forma un complejo π con M;

Y es -O-, -S-, -NR*, -PR*,

M es hafnio, titanio o zirconio,

Z* es SiR^*_2 , CR^*_2 , $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$, $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$, $\text{CR}^*=\text{CR}^*$, $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ o GeR^*_2 ,

en los que:

R* en cada aparición es independientemente hidrógeno, o un miembro seleccionado de hidrocarbilo, sililo, alquilo halogenado, arilo halogenado, y combinaciones de los mismos, teniendo dicho R* hasta 10 átomos distintos de hidrógeno, y opcionalmente, dos grupos R* de Z* (cuando R* no es hidrógeno), o un grupo R* de Z* y un grupo R* de Y forman un sistema de anillos, y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

Ejemplos de complejos de monociclopentadienilo adecuados son dicloruro de (terc-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio-dicloruro de (2-metoxifenilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio, (terc-butilamido)dimetilsil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno y (terc-butilamido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)silanotitanio- η^4 -1,3-pentadieno.

Otros complejos de monociclopentadienilo adecuados son los que comprenden ligandos de fosfinimina descritos en los documentos WO 99/40125, WO 00/05237, WO 00/05238 y WO 00/32653. Un ejemplo típico de un complejo de este tipo es dicloruro de ciclopentadieniltitanio[tri(butil terciario)fosfinimina].

El laminado de la invención puede prepararse mediante cualquier procedimiento usado convencionalmente en la técnica para producir películas coextruidas de polipropileno. Se prefiere que en la primera etapa (i) la capa de base y la capa de poliolefina se coextruyan, es decir se extruyan simultáneamente a través de una boquilla de múltiples capas o múltiples ranuras, se pongan en contacto en estado fundido y posteriormente se unan permanentemente enfriando la masa fundida. Tras la coextrusión y antes de la metalización (si se requiere metalización), la superficie de la capa de poliolefina que va a metalizarse se trata en una etapa (ii) para promover la adhesión del metal. Tratamientos de superficie adecuados ya conocidos en la técnica son el método de descarga de corona, descarga de corona en una atmósfera controlada, tratamiento con llama o tratamiento con plasma a vacío, prefiriéndose el tratamiento con corona. Tras el tratamiento de superficie, la capa de metal se forma sobre la superficie de la capa de poliolefina tratada en una etapa posterior (iii) usando cualquier técnica de metalización conocida, tal como bombardeo catódico y deposición de vapor, prefiriéndose la deposición de vapor. La deposición de vapor implica la evaporación térmica y la posterior condensación de un metal sobre la capa de poliolefina, generalmente en condiciones a vacío.

Si se metaliza, el laminado puede experimentar un tratamiento tras la conversión tal como recubrimiento por extrusión, laminación por extrusión o laminación adhesiva en una etapa adicional (iv) posterior a la etapa de metalización (iii). En el recubrimiento por extrusión se aplica una capa adicional sobre la capa de metal, en el que la capa de metal se recubre con una resina fundida y el laminado se enfría posteriormente. La laminación de la

superficie de metal recubierta con un sustrato adicional puede lograrse simultáneamente (laminación por extrusión). Dependiendo del uso final del laminado metalizado, pueden usarse diferentes resinas para recubrir la superficie metalizada. Resinas de recubrimiento adecuadas son por ejemplo polietileno que tiene una densidad en el intervalo de desde 880 hasta 970 kg/m³, polietilenos modificados con anhídrido maleico así como películas de PET o polietileno de una única capa o de múltiples capas, y también sustratos de nanoplástico. En la laminación adhesiva, la película de múltiples capas metalizada y un sustrato adicional se intercalan entre sí con una capa de material adhesivo entre los mismos.

El laminado de la invención está preferiblemente orientado. La orientación puede lograrse usando procedimientos bien conocidos para la fabricación de películas orientadas, tales como el procedimiento de doble burbuja (o tubular), el procedimiento de tensamiento (línea de tensionamiento convencional o modificada) o tecnologías de estiramiento simultáneo. Preferiblemente se orienta biaxialmente mediante el procedimiento de tensamiento, estirando secuencialmente la película en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal al eje de la máquina (dirección transversal, TD). El estiramiento MD y TD puede ser igual (orientación equilibrada) o diferente; las razones de estiramiento son preferiblemente de 2 a 10, más preferiblemente de 3 a 7 en MD y de desde 5 hasta 15, más preferiblemente desde 6 hasta 12, de manera particularmente preferible desde 8 hasta 10 en TD. La orientación se produce preferiblemente antes de la metalización.

El laminado de la invención puede comprender opcionalmente al menos una capa adicional adherida a la superficie de la capa de base opuesta a la que se adhiere la capa de poliolefina. Dependiendo del uso final del laminado resultante, la(s) capa(s) adicional(es) pueden comprender al menos un polímero de olefina seleccionado de:

(i) homo- o copolímeros de etileno y homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos, tales como HDPE, LDPE y LLDPE;

(ii) copolímeros de propileno con etileno y/o alfa-olefinas que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, tales como 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, en los que el contenido en comonómeros total oscila entre el 0,05 y el 40% en peso con respecto al peso del copolímero, o mezclas de dichos copolímeros con homopolímeros de propileno isotácticos o principalmente isotácticos;

(iii) copolímeros de etileno con propileno y/o una alfa-olefina elastoméricos que tienen de 4 a 10 átomos de carbono, que contienen opcionalmente cantidades minoritarias (en particular, desde el 1% en peso hasta el 10% en peso) de un dieno tal como butadieno, 1,4-hexadieno, 1,5-hexadieno, etiliden-1-norborneno;

(iv) copolímeros heterofásicos que comprenden (1) un homopolímero de propileno y/o uno de los copolímeros del punto (ii), y (2) una fracción elastomérica que comprende uno o más de los copolímeros del punto (iii), conteniendo dicho copolímero heterofásico generalmente dicha fracción elastomérica en cantidades de desde el 5 hasta el 80% en peso con respecto al peso del copolímero heterofásico;

(v) homopolímeros o copolímeros de 1-buteno con etileno y/o alfa-olefinas que tienen de 5 a 10 átomos de carbono;

(vi) el mismo copolímero de propileno que el utilizado en la capa de poliolefina, opcionalmente combinado con polietileno;

(vii) mezclas de los mismos.

La capa adicional anterior puede comprender aditivos habituales conocidos por los expertos en la técnica, tales como estabilizadores, clarificantes, antiácidos, agentes antibloqueantes, lubricantes que no migran tales como siliconas y aceites de silicona, cargas, agentes de nucleación, colorantes o pigmentos.

Los laminados según la invención que contienen la(s) capa(s) adicional(es) anterior(es) se preparan convenientemente coextruyendo dicha(s) capa(s) adicional(es) en la primera etapa (i) descrita anteriormente.

Cuando se metalizan, los laminados tienen buenas propiedades de barrera contra la transmisión de oxígeno y vapor de agua, y por tanto son particularmente adecuados para envasar alimentos.

Ejemplos

Para los ejemplos a continuación, se usó un copolímero de propileno-etileno que tenía un contenido en etileno (tal como se mide mediante FTIR) del 4,3% en peso, una velocidad de flujo del fundido (2,16 kg, 230°C) de 5,0 g/10 min, una temperatura de fusión (método de DSC ISO 11357-3 (1)) de 134°C, un contenido de materias extraíbles con hexano (método de la FDA 177, sección 1520, anexo B) del 1,6% en peso y un contenido soluble en xileno (norma ISO 6427/B: 1992) del 10% en peso. Éste se denomina a continuación polímero X.

Se preparó una película no metalizada de 3 capas coextruyendo tres capas tal como sigue:

A - capa de poliolefina, 1 μm de grosor

B - capa de base, 20 μm de grosor

C - capa de poliolefina, 1 μm de grosor

- 5 La capa A se trató con corona. La composición básica de la capa de poliolefina A tratada fue la siguiente:
- el 99,8% en peso de polímero X,
- el 0,03% en peso de DH4TA, una hidrotalcita de Mitsui Kyowa Chemicals (antiácido)
- el 0,1% en peso de Irganox® 1010, un fenol impedido estéricamente de Ciba Speciality Chemicals (antioxidante)
- el 0,07% en peso de Irgafos® PEP-Q, un fosfonito orgánico de Ciba Speciality Chemicals (eliminador de ácido)
- 10 Al copolímero de propileno anterior se le añadió o bien: una cera de polietileno, Luwax® AM6 de BASF, que tenía una viscosidad en estado fundido de $1200 \text{ mm}^2/\text{s}$ y una densidad de 920 kg/m^3 , o bien
- LLDPE preparado usando un catalizador de metalloceno, dos ejemplos del cual se usaron tal como se detalla en la tabla más adelante.
- Las cantidades de cera/LLDPE añadidas al copolímero de propileno también se muestran en la tabla más adelante.
- 15 La capa de base B era un homopolímero de propileno que tenía una velocidad de flujo del fundido (2,16kg, 230°C) de 3,0 g/10 min, y estaba libre de aditivos distintos de otros estabilizadores y antioxidantes.
- La capa de poliolefina C era no tratada:
- el 96% en peso de polímero X, y
- el 4% en peso de Metblock 1, un agente antibloqueante de Ampacet.
- 20 Se produjo la película en una línea piloto de polipropileno orientado biaxialmente de tensamiento en las siguientes condiciones, que se seleccionaron con la intención de producir un defecto óptico en la película:
- Temperatura de la extrusora principal (capa de núcleo): 250°C
- Temperatura de la extrusora satélite (capa de poliolefina): 230°C
- Temperatura de la boquilla de 3 capas: 250°C
- 25 Temperatura del rodillo de enfriamiento: 30°C
- Orientación en la dirección de la máquina:
- Temperaturas: primer rodillo de tracción 112°C, segundo rodillo de tracción 95°C
- Razón de estirado: 5,5
- Orientación en la dirección transversal:
- 30 Temperatura: 165°C
- Razón de estiramiento: 8
- Dispositivo de tratamiento con corona: ajustado para tener 42 mN/m y mantenido al mismo punto de ajuste para todos los rodillos

Velocidad de la línea: 40 m/min.

Se metalizó la película mediante deposición a vacío convencional de aluminio, realizado por Metalvuoto (Italia). Se ajustó el depósito de metal para alcanzar una densidad óptica de 2,2.

EVALUACIÓN DE LA PELÍCULA

5 La procesabilidad de la película no metalizada es importante debido a que afecta directamente a la calidad y al aspecto del producto final. Se evaluó mediante observación visual. La película orientada biaxialmente se mantuvo frente a la luz inmediatamente tras haber salido del horno en la orientación de la dirección transversal. Se observaron los niveles de opacidad, turbidez, rayones y superficie rugosa, dando como resultado altos niveles una clasificación mala y dando como resultado niveles muy bajos o inexistentes una clasificación muy buena.

10 La tensión superficial de la película no metalizada puede ser importante si se conserva un alto nivel de tensión superficial, el procesamiento adicional tal como impresión, metalización o laminación es más fácil. Una tensión superficial de al menos 38 mN/m se considera generalmente deseable. Por tanto es deseable que la tensión superficial de la película no metalizada permanezca por encima de este nivel durante tanto tiempo como sea posible.

15 Se evaluó la tensión superficial según la norma ASTM D2578-94. Se extendió sobre la superficie de la película una gota de tinta de prueba que tenía una tensión superficial certificada. La tensión superficial se considera que es igual que la de una tinta de prueba que humedece la superficie durante al menos 2 segundos. Las tintas de prueba empleadas fueron tintas de prueba Softal®, que tenían tensiones superficiales de entre 34 y 56 mN/m.

20 La adhesión del metal en la película metalizada es importante porque una mala adhesión puede dar como resultado el desprendimiento de la capa de metal durante el uso o el procesamiento adicional. Se midió la adhesión mediante una prueba de cinta adhesiva según la norma ASTM D3359-95. Se hicieron ranuras en la superficie de la película metalizada con un dispositivo de prueba de corte cruzado que tenía 11 cuchillas con una separación de 1 mm (n.º 5123 de Byk Gardner). Se pegó una cinta adhesiva de prueba (Permaceel 99) sobre la superficie con ranuras y luego se arrancó. Se consideró que la adhesión del metal era buena si el metal permanecía sobre la superficie de la película tras retirar la cinta adhesiva.

25 Los resultados de las pruebas anteriores se muestran en la tabla más adelante, junto con las composiciones de las películas sometidas a prueba.

Se midió el índice de fusión del polietileno según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg).

30 Se midió la densidad del polietileno según la norma ISO 1183-1 (método A) y se preparó la placa de muestra según la norma ASTM D4703 (condición C) en donde se enfrió bajo presión a una velocidad de enfriamiento de 15°C/min desde 190°C hasta 40°C.

35 La distribución de peso molecular aparente y promedios asociados, no corregidos para ramificación de cadena larga, se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel usando un dispositivo Waters 150CV, con 4 columnas Waters HMW 6E y un detector de refractómetro diferencial. El disolvente usado fue 1,2,4-triclorobenceno a 135°C, que se estabiliza con BHT, de 0,2 g/litro de concentración y se filtró con un filtro de plata de 0,45 µm de Osmonics Inc. Se prepararon disoluciones de polímero de 1,0 g/litro de concentración a 160°C durante una hora con agitación sólo en los últimos 30 minutos. El volumen de inyección nominal se fijó a 400 µl y la velocidad de flujo nominal era de 1 ml/min.

Se construyó una calibración relativa usando 13 patrones de poliestireno lineal de peso molecular estrecho 13:

Patrón de PS	Peso molecular
1	7520000
2	4290000
3	2630000
4	1270000
5	706000
6	355000
7	190000
8	114000
9	43700
10	18600
11	10900
12	6520
13	2950

Se registró el volumen de elución, V, para cada patrón de PS. Entonces se convirtió el peso molecular de PS en equivalente de PE usando los siguientes parámetros de Mark Houwink $k_{ps} = 1,21 \times 10^{-4}$, $\alpha_{ps} = 0,707$, $k_{pe} = 3,92 \times 10^{-4}$, $\alpha_{pe} = 0,725$. Entonces se ajustó la curva de calibración $Mw_{PE} = f(V)$ con una ecuación lineal de primer orden. Todos los cálculos se realizan con el software Millennium 3.2 de Waters.

- 5 Se excluyeron de manera rutinaria las fracciones de peso molecular muy bajo (por debajo de 1000 Daltons) en el cálculo del peso molecular promedio en número, M_n , y por tanto la polidispersidad del polímero, M_w/M_n , con el fin de mejorar la integración en el extremo bajo de la curva de peso molecular, conduciendo a una mejor reproducibilidad y repetibilidad en la extracción y el cálculo de estos parámetros.

TABLA 1

EJEMPLO		1 (comp.)	2 (comp.)	3	4	5	6
Cara A tratada	Grosor (μm)	1	1	1	1	1	1
	Polipropileno	Polímero X (copolímero de propileno + el 4.3% en peso de etileno)					
	PE/cera	Ninguno	Luwax AM 6	PF6130		Exact 8203	PF1315
	Densidad de PE (kg/m^3)	-	-	917		880	914
	Índice de fusión de PE (g/10 min)	-	-	3,5		3	15
	MWD de PE	-	-	3,5	3,5	2,5	2,7
	Contenido en PE/cera (% en peso)	0	0,5	2,0	5,0	2,0	2,0
Capa B de base	Tipo	Homopolímero de propileno					
	Grosor (μm)	20	20	20	20	20	20
Cara C no tratada	Polipropileno	Polímero X (copolímero de propileno + el 4.3% en peso de etileno)					
	Grosor (μm)	1	1	1	1	1	1
Clasificación de procesabilidad		V mala	Mala	Buena	Buena	Buena	V buena
Clasificación de adhesión del metal		Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Tensión superficial de la película no metalizada - valor X días tras la producción de la película (mN/m)	Día 4	42	44	44	44	44	44
	Día 12	40	42	42	42	42	42
	Día 18	40	42	40	40	42	42
	Día 25	39	42	40	40	42	42
	Día 32	39	40	40	40	39	39
	Día 46	39	40	40	40	39	39
	Día 63	39	40	40	40	39	39
	Día 81	39	40	40	40	39	39
	Día 103	39	40	39	40	39	39
	Día 123	38	40	39	40	38	39
	Día 147	38	39	39	39	38	38
	Día 167	36	38	38	38	38	38
	Día 187	36	38	38	38	38	38

- 10 Las clasificaciones de procesabilidad muestran que la procesabilidad mejoró sólo ligeramente mediante la adición de la cera, Luwax AM 6. Sin embargo, la adición de un polietileno dio como resultado una mejora significativa.

Los resultados de la evaluación de la adhesión del metal muestran que la adición del polietileno no afecta de manera adversa a esta propiedad.

- 15 Los datos de tensión superficial de la película no metalizada en la tabla anterior se muestran gráficamente en la figura 1. Muestra que películas que tienen una capa de poliolefina que contiene el polietileno mantienen una tensión superficial por encima de 38 mN/m durante más tiempo que las que tienen la capa de poliolefina de polipropileno puro.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Laminado que comprende una capa de poliolefina adherida a una capa de base, comprendiendo la capa de poliolefina una combinación del 90-99,7% en peso de un copolímero que comprende el 80-98% en peso de propileno y el 2-20% en peso de unidades de α -olefina C_2-C_{10} , y el 0,3-10% en peso de un polietileno que tiene una densidad de 870-920 kg/m³, y comprendiendo la capa de base un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y hasta el 5% en peso de unidades de alfa-olefina C_2-C_{10} distintas de propileno.
2. Laminado según la reivindicación 1, en el que está depositada una capa de metal sobre la superficie opuesta de la capa de poliolefina con respecto a la capa de base.
- 10 3. Laminado según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polietileno tiene un índice de fusión MI_2 medido según la norma ISO 1133 (190°C, 2,16 kg) de 2-30 g/10 min, preferiblemente 3-20 g/10 min.
4. Laminado según cualquier reivindicación anterior, en el que el polietileno tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 2 - 4.
5. Laminado según cualquier reivindicación anterior, en el que el polietileno se prepara usando un catalizador de metalloceno.
- 15 6. Laminado según cualquier reivindicación anterior, en el que el copolímero de propileno- α -olefina de la capa de poliolefina es un copolímero de propileno y etileno y/o 1-butenio.
7. Laminado según la reivindicación 6, en el que el copolímero de propileno- α -olefina de la capa de poliolefina es un copolímero de propileno y el 3 - 5% en peso de etileno o un copolímero de propileno y el 5 - 8% en peso de 1-butenio.
- 20 8. Laminado según la reivindicación 6, en el que el copolímero de propileno- α -olefina de la capa de poliolefina contiene el 4-15% en peso de 1-butenio y también el 0,3-3% en peso de etileno, preferiblemente el 10-14% en peso de 1-butenio y el 0,5-2% en peso de etileno.
9. Laminado según cualquier reivindicación anterior, que se orienta mediante estiramiento en al menos una de la dirección de la máquina y la dirección transversal.

25

Fig 1

