

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 455**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 1/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2016 E 16204736 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3192654**

54 Título: **Película sellante de polietileno con alta resistencia y empaque usando la misma**

30 Prioridad:

17.12.2015 JP 2015246099

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

17.02.2021

73 Titular/es:

**HOSOKAWA YOKO CO., LTD. (100.0%)
11-5, Niban-cho Chiyoda-ku
Tokyo 102-0084, JP**

72 Inventor/es:

**KOBAYASHI, YUKIO;
KAGEYAMA, YOHEI;
MIYAZAKI, MUNENORI;
KOJIMA, YOSHIHIRO y
TANAKA, YOSHIKAZU**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 806 455 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 sellante de polietileno con alta resistencia y empaque usando la misma

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una película sellante de polietileno con propiedades de alta resistencia a la tracción y excelente resistencia a roturas por impacto, y un empaque usando la misma.

Técnica anterior

Las películas sellantes de polietileno son usadas frecuentemente como materiales de embalaje, siendo excelentes en cuanto a propiedades de resistencia, capacidad de termosellado, resistencia a altas temperaturas y resistencia a bajas temperaturas.

10 Sin embargo, incluso en las películas sellantes de polietileno que son excelentes en cuanto a sus propiedades de resistencia, las películas se rompen por el impacto excesivo de una manera tal que dañan la capacidad de sellado de un empaque. Un medio más eficaz para impartir una resistencia a impactos suficiente es aumentar el espesor de la película, pero esto es un problema debido al aumento del costo del empaque.

15 Como una medida, es conocida la mejora de la resistencia a impactos por el estiramiento para orientación de la película. Por otro lado, implica el problema de inferioridad en la capacidad de termosellado, y por lo tanto, es difícil desarrollar la técnica para el uso como un sellador.

Si bien han sido fabricados diversos dispositivos para mejorar la resistencia a impactos de las películas sellantes de polietileno en su estado actual, todavía presentan problemas para su uso en la práctica.

20 El Documento de Patente 1 desvela un laminado formado por una película de sustrato y una capa sellante que comprende dos capas laminadas en esta. Una de la capa sellante compuesta de dos capas está fabricada con una resina de polietileno de baja densidad lineal general o una resina de polietileno de baja densidad lineal producida por polimerización usando un catalizador de sitio único basado en metaloceno situado en el lado de laminación, y la otra está fabricada con una resina de polietileno de baja densidad lineal producida por polimerización usando un catalizador de sitio único basado en metaloceno o un polietileno de baja densidad lineal general que entra en contacto con los contenidos. El propósito del laminado es evitar el bloqueo, y está caracterizado porque proporciona numerosas convexidades en la superficie de la capa sellante.

25 El Documento de Patente 2 desvela una película sellante multicapa de polietileno en la que una capa de termofusión fabricada con copolímero aleatorio de etileno- α -olefina es laminada en la cara adyacente de una capa de sustrato de película de polímero de etileno estirada biaxialmente. La película está caracterizada por una fácil capacidad de desgarro con excelente transparencia, capacidad de encogimiento, capacidad de termosellado y resistencia a la flexión.

30 El Documento de Patente 3 desvela películas orientadas monoaxialmente que incluyen una capa metalizada; una capa de barrera de gas; y un copolímero aleatorio a base de propileno y al menos aproximadamente 3 % en peso de un polietileno de baja densidad que está orientado al menos aproximadamente 2,5 veces en una dirección y muestra excelentes propiedades de desgarro direccional lineal paralelo a la dirección de orientación y un excelente rendimiento de termosellado en términos de alta resistencia de termosellado y baja temperatura de iniciación de sellado.

35 El Documento de Patente D4 desvela que las películas multicapa de poliolefina estirables sopladas útiles como envoltura en bandeja, por ejemplo, para carne roja fresca, incluyen al menos tres capas en la realización de múltiples capas, cada una de las cuales contiene un copolímero de alfaolefina de etileno con una densidad menor que 0,915 g/cm³ y un punto de fusión de al menos 90°C con al menos una capa exterior y preferentemente también la primera capa exterior (50) o la capa central (51) con un segundo copolímero de alfaolefina de etileno con un punto de fusión menor que 80°C mezclado en esta.

Documento de la técnica anterior

Documento de patente

- 45 [Documento de patente 1] JP 2004-167956 A
 [Documento de patente 2] JP 2006-181831 A
 [Documento de patente 3] EP 1 044 805 A1
 [Documento de patente 4] EP 0 687 558 A2

Sumario de la invención**Problemas a ser resueltos por la invención**

5 Con respecto al Documento de Patente 1, las resinas que forman las múltiples capas son un polietileno lineal de baja densidad producido por polimerización usando un catalizador de sitio único a base de metaloceno o un polietileno lineal general de baja densidad. Aunque los polietilenos lineales de baja densidad usados en dicha invención son excelentes en cuanto a transparencia y propiedades de resistencia, tal como la capacidad de termosellado a baja temperatura, tienen altas propiedades de adhesión entre sí. Cuando la película es enrollada, tiende a producirse un fuerte contacto (bloqueo) entre la cara frontal y la cara posterior de la película. Por lo tanto, se requiere una manipulación cuidadosa en el procesamiento de un material de embalaje.

10 Si bien la invención del Documento de Patente 2 fue concebida con el propósito de tener capacidad de termosellado, facilidad de desgarro y facilidad de encogimiento, la denominada película encogible presenta propiedades opuestas en vista de la compatibilidad de las propiedades de alta resistencia a la tracción y resistencia a roturas por impacto, alta rigidez y termosellado buscadas por la presente.

15 Un objeto de la invención es proporcionar una película sellante con una gran resistencia y buena capacidad de termosellado, aunque sea delgada.

Medios para resolver los problemas

20 Los inventores de la presente han investigado intensamente para resolver los problemas anteriores, y han considerado que, cuando la película sellante es dividida en dos o más capas y estirada mientras una es derretida y la otra es ablandada, sólo la capa ablandada es orientada para aumentar la resistencia sin la orientación de la capa derretida. Como resultado, la capa derretida puede exhibir una buena capacidad de termosellado, mientras que la resistencia de la capa orientada aumenta. Por lo tanto, la formación de la película puede ser realizada sin problemas aunque sea delgada, y la película producida puede tener una buena capacidad de termosellado.

25 Luego, además han considerado que, para fabricar tal película, el procedimiento de formación de película por inflado puede ser el más adecuado cuando es posible la orientación parcial por estiramiento mientras la resina es extraída del molde para formar la burbuja. Además, han considerado que las capas adecuadas para construir la película pueden tener buena adhesión entre sí en el estado fundido, y que una resina adecuada para que la capa funcione como la capa sellante puede ser de polietileno de baja densidad o polietileno lineal de baja densidad y una resina adecuada para que la capa sea orientada y funcione como la capa de soporte puede ser de polietileno.

30 La presente invención fue realizada en base a tales consideraciones, y proporciona:
 35 Un procedimiento de producción de una película sellante multicapa de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1 y que comprende la coextrusión y el estiramiento de una capa sellante que comprende una resina de polietileno de baja densidad o una resina de polietileno lineal de baja densidad que tiene un punto de fusión de 90-110°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 70-105°C y una capa de orientación que comprende una resina de polietileno que tiene un punto de fusión de 120-130°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 80 -120°C, en el que el punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento Vicat de la capa sellante es menor que los de la capa de orientación, mediante un procedimiento de soplado a una temperatura de superficie en la porción de diámetro máximo de la burbuja superior al punto de fusión de la capa sellante y superior a la temperatura de reblandecimiento Vicat de la capa de orientación pero inferior al punto de fusión de la capa de orientación, en el que la relación de soplado es de 2 - 3.5, caracterizada en que la resina de polietileno de baja densidad o la resina de polietileno lineal de baja densidad de la capa sellante tiene un caudal de fusión (MFR) de 0,1-5 g/10 minutos y la resina de polietileno de la capa de orientación tiene un caudal de fusión de 0,1-5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 6 o más y una tensión de fusión de 5-15 g, en el que el caudal de fusión es medido en las condiciones a 190°C y una carga de 21,18 N, de acuerdo con la norma JIS K 7210 y la tensión de fusión es medida usando un reómetro capilar proporcionado con un orificio con una longitud de 8 mm, un diámetro de 2 mm y un ángulo de entrada de 90
 40 grados, a 190°C a una velocidad de descenso de pistón de 10 mm/min a una velocidad de enrollamiento de 10 m/ min, e indicada por la carga necesaria (g) para el tensado, de acuerdo con la norma JIS K 7119.

45 El procedimiento mencionado con anterior de producción de una película sellante multicapa de polietileno, en el que la resina de polietileno de la capa de orientación es una resina de polietileno de baja densidad o polietileno lineal de baja densidad.

50 El procedimiento mencionado con anterioridad de producción de una película sellante multicapa de polietileno, en el que la capa de orientación comprende dos capas, es decir, una capa exterior y una capa intermedia, en el que el punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina de polietileno de la capa intermedia son inferiores al punto de fusión y a la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina de polietileno de la capa exterior; y, una película sellante multicapa de polietileno coextruida por soplado de acuerdo con la reivindicación 6; y un empaque de
 55 acuerdo con la reivindicación 10 y que comprende dicha película de polietileno sellante multicapa coextruida por soplado y una película de sustrato laminada con esta.

Realizaciones adicionales de la descripción son desveladas en las reivindicaciones.

Efectos de la invención

De acuerdo con la invención, pueden ser producidas películas sellantes que sean excelentes en cuanto a su resistencia y capacidad de termosellado, incluso siendo delgadas, por lo que se puede ahorrar el costo del material sellante, y al convertir la película sellante en la capa sellante de un empaque, puede ser mejorada la resistencia del empaque.

5 Modo de llevar a cabo la invención

La película sellante multicapa de la invención es producida por la coextrusión de la resina que forma la capa sellante y la resina que forma la capa de orientación y es convertida en película por el procedimiento de formación de película por inflado.

10 La resina que forma la capa sellante es una resina de polietileno de baja densidad o una resina de polietileno lineal de baja densidad con un MFR de aproximadamente 0,1-5 g/10 minutos, más preferentemente de 1 - 5 g/10 minutos, aún más preferentemente de 2-4 g/10 minutos, un punto de fusión de aproximadamente 90-110°C, preferentemente de 100-110°C, y una temperatura de reblandecimiento Vicat de aproximadamente 70 -105°C, preferentemente de 90-105°C. Además, la resina que tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 6 o más es preferente. Las resinas particularmente preferentes son polietileno lineal de baja densidad producido usando un catalizador de sitio único, especialmente polietileno lineal de baja densidad producido por polimerización de etapa única, como el componente principal.

El polietileno lineal de baja densidad producido por un catalizador de sitio único está caracterizado porque tiene propiedades de alta resistencia a la tracción y resistencia a roturas por impacto.

20 El MFR en la presente solicitud representa "caudal de fusión", y en el caso del polietileno, es medido bajo las condiciones a 190°C y una carga de 21,18 N, de acuerdo con la norma JIS K 7210.

La distribución del peso molecular en la especificación es determinada midiendo el peso molecular promedio en número (Mn) y el peso molecular promedio en peso usando cromatografía de permeación en gel (GPC), y calculando Mw/Mn.

25 La resina que forma la capa de orientación es una resina de polietileno, tal como la resina de polietileno de alta densidad, la resina de polietileno de baja densidad o el polietileno lineal de baja densidad, y es capaz de fundirse con la resina de la capa sellante. Con respecto a las propiedades, dichas resinas tienen un MFR de aproximadamente 0,1-5 g/10 minutos, preferentemente aproximadamente 0,1-0,5 g/10 minutos, más preferentemente aproximadamente 0,15-0,3 g/10 minutos, un punto de fusión de aproximadamente 120-130°C, y una temperatura de reblandecimiento Vicat de aproximadamente 80-120°C, preferentemente aproximadamente 100-115°C.

30 Además, dichas resinas tienen una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 6 o más, y pueden tener una tensión de fusión de aproximadamente 5-15 g. Las resinas preferentes son, en particular, polietileno lineal de baja densidad, especialmente polietileno lineal de baja densidad producido por polimerización en varias etapas, como el componente principal.

35 La tensión de fusión en la invención es medida usando un reómetro capilar proporcionado con un orificio con una longitud de 8 mm, un diámetro de 2 mm y un ángulo de entrada de 90 grados, a 190°C a una velocidad de descenso de pistón de 10 mm/min., a una velocidad de enrollamiento de 10 m/min., e indicada por la carga necesaria (g) para el tensado (norma JIS K 7119).

40 El polietileno lineal de baja densidad está caracterizado por una distribución del peso molecular y una distribución de la composición relativamente estrechas, una alta resistencia, una pequeña cantidad de componentes de elución que pueden convertirse en un problema en cuanto a reblandecimiento y saneamiento, y una excelente capacidad de termosellado. Por otra parte, la tensión de fusión de la resina es baja debido a su estrecha distribución de peso molecular, y la resina tiene un problema en la dificultad de calcular un equilibrio entre la estabilidad en la formación de una película delgada a alta velocidad y las propiedades de resistencia. En la invención, para calcular el equilibrio, es usado un polietileno lineal de baja densidad que tiene una distribución de peso molecular de 6 o más y una tensión de fusión de 5-15 g para la capa de orientación. La distribución del peso molecular menor que 6 o la tensión de fusión menor que 5 g es indeseable, porque la explosión de la burbuja de formación de la película o la ruptura de la película en el estiramiento se producen debido a la tensión de fusión insuficiente durante el enfriamiento del aire ascendente (soplado) para la formación o estiramiento de la película por inflado. Por otro lado, la tensión de fusión que supera los 15 g también es indeseable, porque las propiedades de resistencia de la película producida son insuficientes debido a, por ej., no sólo un soplado de la burbuja de fusión insuficiente sino también a una orientación por estiramiento insuficiente que son las características de la invención.

También es preferente convertir la capa de orientación en 2 o más capas que contengan una capa externa y una capa intermedia. La capa intermedia es usada principalmente para reforzar las propiedades de resistencia, y la capa exterior actúa como la cara de laminación en la fabricación de un empaque, además del refuerzo.

- En este caso, el tipo, la MFR, el punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina son seleccionados entre los intervalos mencionados con anterioridad tanto para la capa exterior como para la capa intermedia. Sin embargo, es preferente que la resina para la capa exterior tenga una distribución de peso molecular de 6 o más y una tensión de fusión de 5 g o más, preferentemente 10-15 g, para lograr una formación de película estable, así como para reforzar las propiedades de resistencia. La distribución del peso molecular menor que 6 o la tensión de fusión menor que 5 g no es deseable, porque la explosión de la burbuja de formación de película o la ruptura en el estiramiento se producen debido a una tensión de fusión insuficiente durante el enfriamiento del aire ascendente (soplado) de la formación o estiramiento de película por inflado.
- También es preferente usar una resina de polietileno proporcionada con un historial térmico de cizallamiento a 180°C o más como una parte de la capa exterior. El contenido del polietileno proporcionado con un historial térmico de cizallamiento es preferentemente hasta 40% de la composición de la resina de polietileno de la capa exterior.
- Se explicará un polietileno lineal de baja densidad que ha sido proporcionado con un historial térmico de cizallamiento a 180°C o más y que tiene un MFR de 0,1-5 g/10 minutos. El historial térmico de cizallamiento impartido al polietileno es a una temperatura de 180°C o más, preferentemente 200°C o más. El límite superior de la temperatura es de hasta 270°C y preferentemente hasta aproximadamente 250°C en la práctica. Una tasa de cizallamiento adecuada es de aproximadamente 100 - 200 s⁻¹. Un tiempo adecuado para impartir el historial térmico con el mantenimiento del intervalo de temperatura anterior es de aproximadamente 30-600 segundos, preferentemente aproximadamente 60 - 300 segundos. Como el aparato para impartir ese historial térmico de cizallamiento, por ejemplo, puede ser usada una extrusora para plásticos equipada con un tornillo amasador (el tornillo puede ser de eje simple o de eje doble). Además, también es preferente el mezclador Banbury y similares. Sin embargo, la primera que produce gránulos con facilidad es la preferente por la conveniencia de fundir el amasado en el siguiente proceso. El número del historial térmico impartido suele ser uno, pero puede ser dos o más. En vista de la producción comercial, también es útil reciclar las porciones en desuso, tal como las producidas al recortar la película sellante de polietileno de la invención, como materiales reprocessados.
- La resina proporcionada con un historial térmico de cizallamiento tiene grupos funcionales oxidados, tal como grupos carbonilos. Por lo tanto, es favorable, porque la afinidad del material adhesivo para la laminación es mejorada para el revestimiento en el proceso de laminación.
- Los efectos similares a los del uso de la resina anterior, proporcionada con un historial térmico de cizallamiento como parte de la capa exterior, también pueden ser obtenidos usando un polietileno reticulado usando un peróxido orgánico. A saber, el polietileno obtenido añadiendo 0,05-0,5 partes en peso de un peróxido orgánico a 100 partes en peso de la resina de polietileno que construye una parte de la capa exterior, seguido de la proporción de un historial térmico de cizallamiento a 180°C o más es favorable, porque la afinidad del material adhesivo para la laminación mejora para el revestimiento en el proceso de laminación debido a que tiene grupos funcionales oxidados compuestos principalmente por grupos carbonilos. Las condiciones preferentes del historial térmico de cizallamiento son similares a las mencionadas con anterioridad.
- Los peróxidos orgánicos preferentes representativos son peroxibenzoato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilo peroxi)hexano y peróxido de di-t-butilo. De los peróxidos orgánicos anteriores, los preferentes tienen una semivida de 1 minuto a 100 - 280°C, en particular preferentemente a 120-230°C. El peróxido orgánico puede ser de tipo único o una combinación de dos tipos o más. Aunque sigue siendo preferente una cantidad de peróxido orgánico menor que 0,05 partes por peso, porque la tensión de fusión sigue en aumento como ha sido mencionado con anterioridad, pero sin aparecer el efecto sinérgico al añadir el peróxido orgánico. En cambio, no es preferente una cantidad de peróxido orgánico que exceda 0,5 partes por peso, porque no sólo son generados los problemas mencionados con anterioridad causados por la formación de un exceso de reticulación para aumentar la tensión de fusión, sino que también es genera una materia extraña en forma de punto denominada gel u ojo de pez.
- La relación preferente del punto de fusión entre la capa intermedia y la capa externa es el punto de fusión de la capa externa \geq punto de fusión de la capa intermedia. Debido a que, cuando es realizado el termosellado en el proceso de fabricación de una bolsa de embalaje, dado que la placa de calentamiento calienta la bolsa desde el exterior, es preferente el punto de fusión de la capa exterior \geq punto de fusión de la capa intermedia para reducir el daño a la capa sellante por el calor.
- Dentro del rango de ausencia de degradación evidente de los efectos de la invención, a los efectos de mejorar la resistencia, reducción del espesor, reducción de las calorías tras el desecho o similares, pueden ser mezclados agentes de llenado orgánicos o inorgánicos, u otros aditivos conocidos de uso común, tal como un agente antiestático, antioxidante, lubricante, agente antibloqueo, agente antivaho, pigmento colorante orgánico o inorgánico, absorbente de rayos ultravioleta o dispersante, que pueden ser añadidos a cada capa según sea necesario.
- El procedimiento de preparación de las composiciones para las capas respectivas aplicado a la película sellante multicapa de polietileno de la invención puede ser enumerado, pero no está limitado a los procedimientos de mezcla de diversos materiales de polietileno por una mezcladora, tal como rodillo mezclador, mezcladora Banbury, mezcladora Henschel, mezcladora de tambor o mezcladora de cinta.

La película sellante multicapa de polietileno de la invención es producida con estiramiento en el estado en que la capa sellante es fundida y la capa de orientación es ablandada. Como el equipo para esto, son preferentes las máquinas de formación de película por inflado.

5 La máquina de formación de película por inflado puede ser cualquier máquina comercial capaz de extrudir dos o más capas. Aunque el medio de enfriamiento es llevado a cabo por aire o agua, es preferente el tipo de enfriamiento por aire, porque la película soplada puede ser enfriada gradualmente para solidificación por enfriamiento por aire soplado en el interior de la burbuja. En la máquina de formación de película por inflado, el exterior de la burbuja es ventajoso para la orientación, porque el exterior es enfriado eficientemente directamente por el aire de refrigeración soplado desde el anillo de aire. Por lo tanto, es ventajoso ubicar la capa de orientación en el exterior.

10 La película sellante multicapa de polietileno de la invención está caracterizada porque proporciona a la capa de orientación una orientación por estiramiento a fin de impartir propiedades de alta resistencia a la tracción y resistencia a roturas por impacto. Por ejemplo, en el caso de que la capa de orientación esté formada por dos capas, cuando la capa de orientación que comprende la capa intermedia y la capa exterior es proporcionada con orientación a una temperatura de la temperatura de reblandecimiento Vicat o superior pero inferior al punto de fusión del polietileno que es el componente principal de las mismas, es esencial que la temperatura sea el punto de fusión o superior al del polietileno que es el componente principal de la capa sellante. Es decir, cada punto de fusión de la capa exterior, la capa intermedia y la capa sellante es indicado por T_{m1} , T_{m2} y T_{m3} , y cada temperatura de reblandecimiento Vicat es indicada por T_{v1} , T_{v2} y T_{v3} , respectivamente, la película de la invención está caracterizada porque proporciona una orientación a una temperatura de: T_{v1} o mayor y menor que T_{m1} , y T_{v2} o mayor y menor que T_{m2} y T_{m3} o mayor (a condición de que $T_{m1} \geq T_{m2} > T_{m3}$ y $T_{v1} \geq T_{v2} > T_{v3}$).

20 Preferentemente, la temperatura de formación de película es, pero sin limitación, de 140-240°C, medida en una posición inmediatamente después de la extrusión de la salida del dado al final de la extrusora, más preferentemente de 150-220°C, en particular preferentemente de 160-210°C. Cuando la temperatura de extrusión de fusión supera 240°C, se produce una degradación térmica de la propia resina y una fuerte reducción de la viscosidad del fundido. Además, es posible que la burbuja de formación de película se vuelva inestable. Mientras que, cuando la temperatura de extrusión de fusión es menor que 140°C, la fusión del polietileno es insuficiente, y es posible degradar el aspecto por la generación de la porción no fundida. Además, dado que la temperatura óptima de estiramiento es alcanzada en poco tiempo en el proceso de enfriamiento, la orientación tiende a ser insuficiente.

25 La película sellante multicapa de polietileno de la invención está caracterizada porque proporciona orientaciones por estiramiento en dirección paralela a la formación de la película y en dirección transversal a una temperatura de la temperatura de reblandecimiento Vicat o superior pero inferior al punto de fusión del polietileno que es el principal componente de cada capa, excepto la capa sellante en la formación de la película, a fin de exhibir buenas propiedades de resistencia, tal como resistencia a roturas por impacto. La orientación por estiramiento en la formación de la película se puede ordenar por la relación de soplado calculada por la siguiente fórmula y la velocidad de formación de la película.

$$\text{Relación de soplado (BUR)} = \text{diámetro de burbuja de la película} / \text{diámetro de apertura del molde}$$

30 Aumentando la relación de soplado, la orientación por estiramiento puede ser aplicada principalmente en la dirección transversal a la formación de la película. La relación de soplado preferente es de 2-3,5. Un valor menor que 2 es indeseable porque la orientación por estiramiento en la dirección transversal se vuelve insuficiente. Por otra parte, cuando es superado el valor de 3,5, las propiedades de resistencia aumentan mucho por la orientación por estiramiento. Sin embargo, los ejes de los cristales tienden a estar dispuestos en fila por estiramiento, y un estiramiento débil también se genera en la capa sellante debido a un exceso de estiramiento. De este modo, el enredo de las moléculas de polietileno es acortado tras la fusión para causar la disminución de la capacidad de termosellado.

35 En la formación de películas, la orientación por estiramiento puede ser aplicada principalmente en la dirección paralela a la formación de películas, aumentando la velocidad de formación. La velocidad preferente de formación de película es de 15 - 30 m/min. Menos de 15 m/min., es indeseable, porque la orientación por estiramiento es insuficiente en la dirección de formación de la película. Por otro lado, cuando se exceden los 30 m/min., las propiedades de resistencia aumentan enormemente por la orientación por estiramiento. Sin embargo, los ejes de los cristales tienden a estar dispuestos en fila por estiramiento, y el enredo de las moléculas de polietileno es acortado tras la fusión para causar la disminución de la capacidad de termosellado. Además, se generan grietas causadas por la imposibilidad de continuar el enfriamiento, y es posible que las grietas asistan en la ruptura de la película, y por lo tanto, exceder los 30 m/min., es indeseable.

40 El espesor de la capa sellante de la película sellante multicapa así obtenida es de aproximadamente 20-150 μm , normalmente aproximadamente 30-100 μm . La capa de orientación puede ser de dos o más capas.

45 Por ejemplo, en el caso de que la película sellante multicapa esté compuesta por tres capas, es decir, una capa exterior, una capa intermedia y una capa sellante, en cuanto al espesor de cada capa, la capa exterior es de 5-30 %, la capa intermedia de 50-80 % y la capa sellante es de 5-45 % del espesor total. Cuando la suma de la capa intermedia

y la capa exterior es inferior a 55 %, no se puede obtener la resistencia esperada a la rotura por impacto. Para compensar esto, aunque es necesario aumentar el espesor de la película, no es deseable debido al aumento de los costos innecesarios. Cuando la suma de la capa intermedia y la capa exterior supera 95 %, la capa sellante es demasiado brillante. Como resultado, no se puede obtener una fuerza de sellado suficiente, y por lo tanto, es indeseable. En el caso de que la película sellante multicapa esté compuesta por dos capas, es decir, la capa de orientación y la capa sellante, en cuanto al espesor de cada capa, la capa de orientación es de 55-95 %, y la capa sellante es de 5-45 % del espesor total. Cuando la capa de orientación es inferior a 55 %, no se puede obtener la resistencia esperada a la rotura por impacto. Cuando la capa de orientación supera 95 %, la capa sellante es demasiado delgada, y es difícil obtener una resistencia suficiente al termosellado.

A la película sellante multicapa de polietileno de la invención, se le pueden conferir propiedades de alta resistencia a la tracción y resistencia a roturas por impacto aplicando la orientación por estiramiento de una capa diferente a la capa sellante en el enfriamiento para solidificación del proceso de formación de película fundida. En la invención, el grado de orientación por el estiramiento proporcionado en la formación de la película es determinado midiendo la tasa de color de dos tonos en los rayos infrarrojos usando el procedimiento de infrarrojo polarizado. De hecho, es calculado usando la absorbancia de los rayos infrarrojos polarizados a un número de onda de 720 cm^{-1} de la siguiente manera: Es decir, el grado de orientación está determinado por:

$D//$: absorbancia en la polarización 0° a 720 cm^{-1}

$D\perp$: absorbancia en la polarización 90° a 720 cm^{-1}

$$D = D// / D\perp \text{ o } D = D\perp / D// \text{ (cualquiera de } D \geq 1) \dots (1)$$

θ : ángulo de vibración de tensión de CH_2 , en el caso de polietileno $\theta = 90^\circ$

$$f = \{(D - 1) / (D + 2)\} \cdot \{2 / (3 \cos^2 \theta - 1)\} \dots (2)$$

Es preferente que el grado de orientación f así obtenido sea: $0,05 < f < 0,5$.

Cuando el grado de orientación f es menor que 0,05, la orientación es insuficiente, y no se puede obtener la resistencia esperada a la rotura por impacto. Para compensar esto, aunque es necesario aumentar el espesor de la película, no es deseable debido al aumento de los costos innecesarios.

Por otro lado, cuando se supera el valor de 0,5, la resistencia a roturas por impacto aumenta enormemente debido al exceso de orientación. Como resultado, no sólo se reduce la capacidad de termosellado, sino que también se reduce la resistencia al desgarro por la disposición regular de los ejes de los cristales en una fila, y por lo tanto, es indeseable. Además, el exceso de orientación genera un gran termoencogimiento tras la fabricación de un empaque, y por lo tanto, es indeseable en vista de la capacidad de retención de la forma.

El grado de orientación anterior es obtenido midiendo la orientación de todo el cuerpo de la película. El grado de orientación de la capa sellante de la invención se hace de modo que sea fundamentalmente pequeño hasta el grado capaz de exhibir una buena capacidad de termosellado, pero el grado de orientación no está limitado a cero.

La película sellante multicapa de polietileno de la invención puede ser usada como película de embalaje en su estado actual, y también puede ser usada como un empaque por laminación en una película de sustrato o similar. Por ejemplo, puede ser usada como laminado por laminación de una película de sustrato adecuada para la indicación de impresiones, decoración, protección contra la luz, barrera de gas, aislamiento térmico, protección de la capa de depósito o similar. Las películas de sustrato específicas son papel, lámina metálica, película de poliéster depositada o no depositada y estirada o no estirada, película de poliamida depositada o no depositada y estirada o no estirada, película de polipropileno estirada depositada o no depositada, película de espuma, película de copolímero de alcohol etileno-vinílico y similares. Como el procedimiento de laminación, puede ser aplicada la laminación en seco común o laminación por extrusión, y es preferente la laminación en seco que es usada comúnmente como procedimiento de laminación. En ese caso, la película sellante multicapa de polietileno de la invención preferentemente está proporcionada con tratamiento de descarga de corona inmediatamente después de la formación de la película. Un grado preferente del tratamiento de descarga de corona es de $0,00037 - 0,00047 \text{ N/cm}$ por el índice húmedo de la superficie de la película inmediatamente después del tratamiento.

La resistencia de termosellado del empaque producido por el termosellado de dos láminas de la película sellante multicapa de polietileno con las capas sellantes enfrentadas entre sí puede hacerse para que sea de aproximadamente $12-20 \text{ N/15 mm}$ de ancho, en particular de aproximadamente $13-16 \text{ N/15 mm}$ de ancho.

Ejemplos

Resinas usadas

- LLD-1 : polietileno lineal de baja densidad producido por polimerización en varias etapas
(MFR = 0,25 g/10 min, Tm = 124°C, Tv = 103°C, densidad = 0,923 g/cm³, Mw/Mn = 10, tensión de fusión = 12 g)
- 5 • LLD-2 : polietileno lineal de baja densidad producido por polimerización en varias etapas
(MFR = 0,20 g/10 min., Tm = 127°C, Tv = 112°C, densidad = 0,931 g/cm³, Mw/Mn = 10, tensión de fusión = 6 g)
- LLD-3 : polietileno lineal de baja densidad producido usando un catalizador de sitio único
(MFR = 2,5 g/10 min., Tm = 108°C, Tv = 102°C, densidad = 0,921 g/cm³)
- 10 • LLD-4 : polietileno lineal de baja densidad producido usando un catalizador de sitio único
(MFR = 1,0 g/10 min., Tm = 120°C, Tv = 88°C, densidad = 0,906 g/cm³, Mw/Mn = 3,5, tensión de fusión = 4 g)
- LLD-5 : polietileno lineal de baja densidad producido por polimerización en etapa única usando el catalizador Ziegler-Natta
15 (MFR = 0,9 g/10 min., Tm = 124°C, Tv = 107°C, densidad = 0,926 g/cm³, Mw/Mn = 3,5, tensión de fusión = 3 g)

Formación de película de la película sellante

Usando una máquina de formación de películas de tres capas por soplado, de enfriamiento por aire, equipada con un molde circular de 300 mm de diámetro, y una primera extrusora para la capa exterior con un tornillo de 55 mm de diámetro y L/D de 25, una segunda extrusora para la capa intermedia con un tornillo de 65 mm de diámetro y L/D de 28, y una tercera extrusora con un tornillo de 55 mm de diámetro y L/D de 25, cada resina fue extruida de los moldes respectivos a una temperatura de extrusión de 200°C, una relación de soplado de 2,7, una velocidad de formación de película de 23m/min., para producir una película sellante de 45 µm de espesor.

En ese momento, la temperatura de superficie de la línea de congelación es medida en cuatro puntos en la dirección circunferencial (en intervalos de 90 grados) mediante un termómetro de infrarrojos sin contacto, y es indicado el valor de media. La línea de escarcha es una línea límite en la que la transparencia cambia repentinamente, y aparece cuando un material extruido de un molde es enfriado para solidificación del estado fundido, en el proceso de formación de la película por soplado. La capa de orientación de la película es orientada por estiramiento hasta alcanzar la línea de congelación, y el diámetro de la película en forma de tubo llega a su máximo allí.

Además, el lado de la capa exterior de la película producida fue tratado con descarga de corona para que el índice de humedad sea de 0,00042-0,00044 N/cm.

Las condiciones de formación de película de las películas producidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos son mostradas en la Tabla 1.

Evaluación de la película sellante

Grado de orientación

La película sellante de muestra es colocada en un espectrofotómetro de infrarrojos por transformada de Fourier (fabricado por Shimazu Corporation, "FTIR-8000") proporcionado con un polarizador de cuadrícula (fabricado por Shimazu Corporation, "GPR-8000"), y el grado de orientación f es medido y determinado de acuerdo con el procedimiento de cálculo mencionado con anterioridad.

Resistencia de la película

La resistencia a la rotura es medida de acuerdo con la norma JIS K-6922-2. Los resultados evaluados son mostrados en la Tabla 1.

Como puede observarse en la Tabla, en los Ejemplos 1-3, en los que la temperatura de superficie en la porción de diámetro máximo de la burbuja es de 118°C, que es superior al punto de fusión (108°C) de la capa sellante, inferior al punto de fusión de la capa exterior y la capa intermedia de 124°C y 127°C siendo la capa de orientación y superior a la temperatura de reblandecimiento Vicat de 103°C y 112°C, los grados de orientación eran buenos, de 0,07-0,34, y las resistencias a la rotura (MD/TD) también eran buenas, de 40-42 MPa/33-37 MPa. Mientras que en el Ejemplo Comparativo 1, en el que la temperatura de superficie en la porción de diámetro máximo de la burbuja era de 129°C,

que es superior al punto de fusión de la capa exterior y la capa intermedia de 124°C y 127°C, el grado de orientación era de 0,02, es decir, la película casi no estaba orientada. Además, la resistencia a la rotura (MD/TD) no era tan grande, de 37 MPa/30 MPa. Además, en el Ejemplo Comparativo 2, en el que es usado el polietileno lineal de baja densidad con un punto de fusión de 124°C y una temperatura de ablandamiento Vicat de 107 °C para la capa sellante, el grado de orientación fue muy grande, de 0,40.

Preparación de empaque

Usando el adhesivo para laminación (fabricado por DIC Graphics Co., Ltd., "LX-500"), la película laminada fue preparada por laminación en seco en el orden de una película de politereftalato de etileno estirada biaxialmente (fabricada por Toyobo Co., Ltd., "T4100", 12 µm de espesor), una lámina de aluminio (fabricada por Toyo Aluminum K. K., "8079", 7 µm de espesor), una película de poliamida estirada biaxialmente (fabricada por Kohjin Film & Chemicals Co., Ltd., "Bonyl W", 15 µm de espesor) y la película sellante.

Fueron superpuestas 2 láminas de la película laminada, y las periferias fueron selladas térmicamente (165°C x 0,2 MPa x 1 segundo) para preparar una bolsa con una dimensión interior de 80 x 135 mm.

Fueron cargados 180 ml de agua para llenar la bolsa, y la porción de apertura fue sellada térmicamente en las mismas condiciones mencionadas con anterioridad. La bolsa se dejó reposar bajo esas condiciones a 5°C durante 24 horas, y fue evaluada como el empaque.

▪ Resistencia de termosellado del empaque

Luego de retirar el agua de la bolsa, fueron tomadas arbitrariamente piezas de prueba de termosellado de la porción termosellada con un ancho de 15 mm cada una en la dirección lateral y en la dirección longitudinal (N = 5), y la resistencia de pelado fue medida usando un probador de tensión de acuerdo con la norma JIS-Z 0238.

▪ Resistencia del cuerpo del empaque a caídas

Fueron prepararon diez bolsas que contenían agua controlada a 5°C. La prueba de caída del cuerpo fue realizada usando la misma bolsa de una caída de 100 cm a 200 cm como máximo a intervalos de 10 cm. En cada caída, la caída horizontal en la que aterrizó desde un área plana fue realizada tres veces, y la caída vertical en la que aterrizó desde una porción de sellado periférico fue realizada tres veces. Cuando la bolsa no se rompió, la altura de la caída fue aumentada 10 cm, y fue repetida la prueba de caída del cuerpo. Cuando la bolsa se rompió, la prueba concluyó en la caída. La caída en la que las diez bolsas no se rompieron se decidió como la resistencia del cuerpo a caídas.

▪ Resistencia a compresión del empaque

Fueron preparadas diez bolsas que contenían agua controlada a 5°C. Una bolsa fue colocada verticalmente en una placa fija, y fue aplicada una carga de 80 kg a 150 kg como máximo a intervalos de 10 kg en la cara superior de la bolsa. En cada carga, en el caso de que la bolsa no se rompiera en un minuto, la carga fue aumentada en 10 kg, y se volvió a realizar la prueba anterior. En el caso de que la bolsa se rompiera, la prueba concluía en la carga. La carga en la que las diez bolsas no se rompieron se decidió como la resistencia a la compresión.

Los resultados evaluados son mostrados en la Tabla 1.

Como puede observarse en la Tabla, de los empaques usando las películas sellantes multicapa de los Ejemplos 1-3, la resistencia de termosellado es grande, y la resistencia del cuerpo a caídas y la resistencia de compresión son muy grandes. En cambio, en el caso del empaque que usa la película sellante multicapa del Ejemplo Comparativo 1, no sólo la resistencia de termosellado es débil, sino que también lo son la resistencia del cuerpo a caídas y la fuerza de compresión. En el caso del Ejemplo Comparativo 2, aunque la resina de la capa sellante es diferente de la de los Ejemplos 1-3, la resistencia de termosellado es aún peor que la del Ejemplo Comparativo 1. Los Ejemplos 6-9 son ejemplos de referencia.

En los Ejemplos 4-9, aunque fueron usadas otras resinas para la capa exterior o la capa intermedia, cada película tiene un grado de orientación adecuado y también una buena resistencia de termosellado.

Aplicabilidad industrial

La película sellante multicapa de la invención es excelente en cuanto a su resistencia y capacidad de termosellado, y por lo tanto, puede ser usada ampliamente como películas de embalaje y similares en su estado actual o como un laminado con otras capas.

[Tabla 1]

Condiciones de formación de la película y diversas propiedades									
Condiciones de formación de película (construcción de la resina y temperatura de orientación de la burbuja)				Evaluación de película			Evaluación de empaque		
Ej.	Construcción de resina (espesor)			Temperatura de superficie de estiramiento en el diámetro máximo de burbuja	Grado de orientación	Resistencia de rotura (MD/TD)	Resistencia de termosellado	Resistencia de cuerpo caídas	Fuerza de compresión
	Capa exterior (μ)	Capa intermedia (μ)	Capa sellante (μ)						
Ej. 1	LLD-1(10)	LLD-2(25)	LLD-3(10)	118	0,34	42/37	16	200 o más	150 o más
Ej. 2	LLD-2(35)	-	LLD-3(10)	118	0,17	41/34	15	200 o más	150 o más
Ej. 3	LLD-1(35)	-	LLD-3(10)	118	0,07	40/33	15	200 o más	150 o más
Ej. C.1	LLD-1(10)	LLD-2(25)	LLD-3(10)	129	0,02	37/30	12	170	130
Ej. C.2	LLD-1(10)	LLD-2(25)	LLD-5(10)	118	0,40	40/35	10	160	100
Ej. 4	LLD-1(10)	LLD-4(25)	LLD-3(10)	118	0,06	32/32	13	140	90
Ej. 5	LLD-1(10)	LLD-5(25)	LLD-3(10)	118	0,08	36/30	12	140	100
Ej.6	LLD-4(10)	LLD-2(25)	LLD-3(10)	118	0,13	38/33	15	180	120
Ej. 7	LLD-5(10)	LLD-2(25)	LLD-3(10)	118	0,11	35/31	15	180	110
Ej. 8	LLD-4(35)	-	LLD-3(10)	118	0,00	36/34	13	150	110
Ej. 9	LLD-5(35)	-	LLD-3(10)	118	0,15	39/38	14	140	100

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de una película sellante multicapa de polietileno que comprende la coextrusión y el estiramiento de una capa sellante que comprende una resina de polietileno de baja densidad o una resina de polietileno lineal de baja densidad con un punto de fusión de 90-110°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 70-105°C y una capa de orientación que comprende una resina de polietileno con un punto de fusión de 120-130°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 80-120°C, en el que el punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento Vicat de la capa sellante es menor que los de la capa de orientación, mediante un procedimiento de inflado a una temperatura de superficie en la porción de diámetro máximo de la burbuja superior al punto de fusión de la capa sellante y superior a la temperatura de reblandecimiento Vicat de la capa de orientación pero inferior al punto de fusión de la capa de orientación, en el que la relación de soplado es de 2 – 3,5, **caracterizado porque** la resina de polietileno de baja densidad o la resina de polietileno lineal de baja densidad de la capa sellante tiene un caudal de fusión (MFR) de 0,1-5 g/10 minutos y la resina de polietileno de la capa de orientación tiene un caudal de fusión de 0,1-5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 6 o más y una tensión de fusión de 5-15 g, en el que el caudal de fusión es medido en las condiciones a 190°C y una carga de 21,18 N, de acuerdo con la norma JIS K 7210 y la tensión de fusión es medida usando un reómetro capilar proporcionado con un orificio con una longitud de 8 mm, un diámetro de 2 mm y un ángulo de entrada de 90 grados, a 190°C a una velocidad de descenso de pistón de 10 mm/min a una velocidad de enrollamiento de 10 m/min, e indicada por la carga necesaria (g) para el tensado, de acuerdo con la norma JIS K 7119.
2. El procedimiento de producción de una película sellante multicapa de polietileno según la reivindicación 1, en el que la resina de polietileno de la capa de orientación es una resina de polietileno de baja densidad o polietileno lineal de baja densidad.
3. El procedimiento de producción de una película sellante multicapa de polietileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la capa de orientación comprende dos capas, es decir, una capa exterior y una capa intermedia, en el que el punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina de polietileno de la capa intermedia son inferiores al punto de fusión y a la temperatura de reblandecimiento Vicat de la resina de polietileno de la capa exterior.
4. El procedimiento de producción de una película sellante multicapa de polietileno según la reivindicación 3, en el que una parte de la resina de polietileno que construye la capa exterior es un polietileno lineal de baja densidad con un MFR de 0,1-5 g/10 minutos proporcionado con un historial térmico de cizallamiento a 180°C o más.
5. El procedimiento de producción de una película sellante multicapa de polietileno según la reivindicación 3 o 4, en el que una parte de la resina de polietileno que construye la capa exterior es un polietileno reticulado usando un peróxido orgánico.
6. Una película sellante multicapa de polietileno coextruida por inflado que comprende una capa sellante fabricada con una resina de polietileno de baja densidad o un polietileno lineal de baja densidad con un punto de fusión de 90-110°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 70-105°C y una capa de orientación fabricada con una resina de polietileno con un punto de fusión de 120-130°C y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 80-120°C, en la que el punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento Vicat de la capa sellante es menor que los de la capa de orientación, **caracterizada porque** la resina de polietileno de baja densidad o la resina de polietileno lineal de baja densidad de la capa sellante tiene un caudal de fusión (MFR) de 0,1-5 g/10 minutos y la resina de polietileno de la capa de orientación tiene un caudal de fusión de 0,1-5 g/10 minutos, una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 6 o más y una tensión de fusión de 5-15 g, en la que el caudal de fusión es medido en las condiciones a 190°C y una carga de 21,18 N, de acuerdo con la norma JIS K 7210 y la tensión de fusión es medida usando un reómetro capilar proporcionado con un orificio con una longitud de 8 mm, un diámetro de 2 mm y un ángulo de entrada de 90 grados, a 190°C a una velocidad de descenso de pistón de 10 mm/min a una velocidad de enrollamiento de 10 m/min, e indicada por la carga necesaria (g) para el tensado, de acuerdo con la norma JIS K 7119.
7. La película sellante multicapa de polietileno coextruida por inflado según la reivindicación 6, en la que la resina de polietileno de la capa de orientación es una resina de polietileno de baja densidad o una resina de polietileno lineal de baja densidad.
8. La película sellante multicapa de polietileno coextruida por inflado, según la reivindicación 6 o 7, que tiene un grado de orientación f de 0,05 - 0,5, en la que el grado de orientación es determinado midiendo la tasa de color de dos tonos en rayos infrarrojos usando el procedimiento de infrarrojo polarizado y calculado usando la absorbancia de los rayos infrarrojos polarizados a un número de onda de 720 cm^{-1} de la siguiente manera:

$D_{//}$: absorbancia en la polarización 0° a 720 cm^{-1}

D_{\perp} : absorbancia en la polarización 90° a 720 cm^{-1}

$$D = D_{//} / D_{\perp} \text{ o } D = D_{\perp} / D_{//} \text{ (cualquiera de } D \geq 1) \dots (1)$$

θ : Ángulo de vibración de tensión de CH₂, en el caso de polietileno $\theta = 90^\circ$

$$f = \{(D - 1) / (D + 2)\} \cdot \{2 / (3 \cos^2 \theta - 1)\} \dots (2).$$

- 5 9. La película sellante multicapa de polietileno coextruida por inflado, según una cualquiera de las reivindicaciones 6-8, en la que la capa de orientación comprende una capa exterior y una capa intermedia, y el punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento Vicat de la capa intermedia es inferior al punto de fusión y la temperatura de reblandecimiento Vicat de la capa exterior.
- 10 10. Un empaque que comprende una película sellante multicapa de polietileno coextruida por inflado según una cualquiera de las reivindicaciones 6-9 y una película de sustrato laminada en esta.
11. El empaque según la reivindicación 10, en el que es realizado un termosellado entre las capas sellantes de las películas sellantes multicapa de polietileno coextruidas por inflado, y la resistencia del termosellado es de 12-20 N/15 mm de ancho.