

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 763**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2011 E 11729503 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 2582519**

54 Título: **Película de una cara extensible pegadiza**

30 Prioridad:

17.06.2010 US 355622 P

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

22.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BATRA, ASHISH;
WALTON, KIM L.;
MANDARE, PRASHANT;
GUERRA, SUZANNE;
PATEL, RAJEN M.;
ROLLINS, CHRISTINA B.;
RUIZ, JOSE E. y
HOBSON, JON W.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 583 763 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 de una cara extensible pegadiza

Antecedentes

5 Las películas de una cara extensible que se adhiere se usan en la industria del empaquetado para envolver
 envases de mercancías o alimentos. En una aplicación típica, la película se estira cuando se aplica sobre las
 mercancías con el fin de desarrollar fuerza suficiente para mantener la integridad de las mercancías (como puede
 ser una palette de mercancías) para que constituya una unidad. Esto típicamente requiere que la película de
 10 estirado de una cara adherida sea capaz de estirarse como mínimo un 30% de su longitud original, mientras que
 todavía mantiene su integridad mecánica y muestra una fuerza de pegadura adecuada entre las capas de
 pegadura y las capas de liberación en las que tiene contacto. Consecuentemente, una película de una cara, de
 estiramiento y pegadura requiere un balance de propiedades para que sea eficaz para aplicaciones de envoltura.
 Entre tales propiedades figuran por ejemplo, estiramiento, desgarró, pegadura, aptitud para ser procesada,
 resistencia al impacto, elasticidad, resistencia a pinchamiento, resistencia a tracción, así como recuperación,
 características de contracción, aptitud para estiramiento en vacío, resistencia o abuso a la implosión y poco
 15 ruidoso durante las operaciones de desbobinado.

El documento US 2007/292693v da cuenta de película de una cara extensible pegadiza que comprenden una capa
 de pegadura (A) que comprende de 0,1% en peso de un copolímero de base propileno y, como componente
 principal, un LLDPE que tiene una densidad mayor que 0,91 g/cm³.

20 La película pegadiza adicionalmente comprende una capa de liberación que consiste en un polímero basado en
 etileno y, opcionalmente, una capa núcleo que también consiste en un polímero basado en etileno.

Hay necesidad de una película de una cara extensible pegadiza con una pegajosidad mejorada a la vez que
 mantiene un balance de las propiedades anteriores.

Sumario

25 La presente discusión está dirigida a una película de una cara extensible pegadiza que tiene tres capas. Una mezcla
 singular en la capa pegadiza proporciona a la película de una cara extensible pegadiza una fuerza de pegadura
 mejorada.

30 La presente exposición proporciona una película de una cara extensible pegadiza que tiene tres capas. La película
 incluye la capa de pegadura (A), una capa de liberación (B) y una capa núcleo (C) situada entre la capa de
 pegadura y la capa de liberación. La capa de pegadura incluye más de 5% en peso a 40% en peso de copolímero
 de bloque de una etileno/ α -olefina y de 60% en peso a menos de 95% en peso de un polímero basado en etileno.
 La capa de liberación (B) se selecciona entre un polímero basado en etileno, un polímero basado en propileno y
 combinaciones de los mismos. La capa núcleo incluye un polímero basado en etileno. La película tiene un fuerza
 de pegadura de 20 a 100 g, que se mide con un Lan Tech Stretch Wrapper como se describe aquí más adelante.

35 En una realización preferida se proporciona una película de una cara extensible pegadiza que tiene tres capas, en
 la que la capa de pegamiento (A) incluye de más de 5% en peso a 20% en peso del copolímero de bloque de
 etileno/ α -olefina y de menos de 95% en peso a 80% en peso de un polímero basado en etileno, en el que la
 película tiene una fuerza de pegadura de 20 a 50 g.

40 En otra realización preferente de la película de una cara extensible pegadiza de la invención, la capa de
 pegamiento (A) incluye el copolímero de bloque de etileno/ α -olefina y, como polímero basado en etileno, un
 polietileno lineal de baja densidad. El polietileno lineal de baja densidad tiene una densidad mayor que 0,91 g/cm³.

Una ventaja de la presente discusión es la provisión de una película de una cara extensible pegadiza mejorada.

Una ventaja de la presente discusión es una película de una cara extensible pegadiza con copolímero de bloque de
 olefina en la capa de pegadura y que tiene una fuerza de pegadura mejorada en comparación al uso de un
 copolímero de etileno al azar en la capa de pegadura.

45 Una ventaja de la presente discusión es la provisión de una película de cara extensible pegadiza con una integridad
 del pallet mejorada.

Una ventaja de la presente discusión es la provisión de una película de cara extensible pegadiza exenta de
 pegamento.

Una ventaja de la presente discusión es la provisión de una película de cara extensible pegadiza exenta de

polisobutileno.

Descripción detallada

La presente discusión proporciona una película de una cara extensible pegadiza. La película tiene tres capas – una capa (A), una capa de liberación (B) y una capa de núcleo (C) situada entre la capa pegadiza y la capa de liberación. La capa pegadiza es una mezcla de más de 5% en peso a 40% en peso de bloque de olefina (OBC) y de 60 en peso de menos de 95% en peso de polímero basado en etileno. La relación de mezcla del OBC y el polímero basado en etileno en la capa pegadiza se puede ajustar para formar una película que tiene una fuerza de pegadura de 20 a 100 g. La fuerza de pegadura se mide a un preestiramiento de 250% y 4,5 kg de fuerza F2 después de 48 horas de producción.

Una “película de una cara extensible pegadiza”, tal como se usa aquí, es una película estirable que tiene una superficie que presenta propiedad de pegarse o pegar y una superficie opuesta que tiene poca pegajosidad o está exenta de pegajosidad. Las presentes películas de estiramiento de una cara pegadiza incluyen una primera superficie- la capa pegajosa- que exhibe pegajosidad. La capa de liberación en las presentes películas está situada en la superficie opuesta a la capa pegajosa. La capa de liberación es poco o nada pegajosa. La película de una cara extensible pegajosa típicamente envuelve un artículo (incluidos alimento) o grupo de artículos formando un paquete unificado o pallet. El paquete unificado se mantiene junto, al menos parcialmente, por retener fuerza aplicada por sobreempaquetamiento, ya que se estira durante el empaquetamiento. Típicamente, el artículo o el grupo de artículos se estira durante el procedimiento de envoltura, de manera que la capa de liberación de la película está situada en el lado de la película fuera del artículo y la capa pegajosa está situada en el lado de la película cercana al artículo.

1. Copolímero de bloque de olefina

La capa pegadiza contiene copolímero de bloque de olefina (OBC). Opcionalmente, el OBC puede estar presente en la capa de liberación y/o en la capa núcleo. El término/α olefina “copolímero de bloque de olefina” o “OBC” es copolímero de multibloque de etileno/α-olefina que incluye etileno y uno o varios comonómeros de α-olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómero polimerizadas que se diferencian en propiedades químicas o físicas. Los términos “interpolímero” y “copolímero” se usan aquí de forma intercambiable. En algunas realizaciones, los copolímeros multibloque se pueden representar por la siguiente fórmula:



en la que n es como mínimo 1, preferiblemente un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 más alto, , “A” representa un bloque o segmento duro, y “B” representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente, los As y Bs están unidos de forma sustancialmente en oposición a una forma sustancialmente ramificada o se ajustan sustancialmente en estrella. En otras realizaciones, bloques A y bloques B están distribuidos a lo largo de la cadena de polímero. De otra manera, los copolímeros de bloque usualmente no tienen una estructura como la siguiente



En otras realizaciones, usualmente los copolímeros de bloque no tienen un tercer tipo de bloque, que comprende diferentes comonómero(s). En otras realizaciones más, cada uno de los bloques A y bloques B tiene monómeros y comonómeros distribuidos sustancialmente al azar dentro del bloque. Con otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprende dos o más subsegmentos (o subbloques) de distinta composición, tal como un segmento de punta, que tiene una composición sustancialmente distinta de la del resto del bloque.

El copolímero de bloque de olefina incluye varias cantidades de segmentos “duros” y “blandos”. Los segmentos “duros” son bloques de unidades polimerizadas o en cantidad mayor que 95% en peso, o mayor que 98% en peso sobre la base del peso de polímero. De otra manera, el contenido de comonómero (contenido de monómeros que no son etileno) en los segmentos duros es inferior a 5% en peso, o inferior a 2% en peso sobre la base del peso de polímero. En algunas realizaciones, los segmentos duros incluyen la totalidad, o sustancialmente la totalidad de unidades derivadas de etileno. Los segmentos “blandos” son bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido de comonómero (contenido de comonómeros que no son etileno) es mayor que 5% en peso, o mayor que 8% en peso, mayor que 10% en peso, o mayor que 15% en peso sobre la base del peso del polímero. En algunas realizaciones, el contenido de comonómero en los segmentos blandos puede ser mayor que 20% en peso, mayor que 25 en peso, mayor que 30% en peso, mayor que 35% en peso, mayor que 40% en peso, mayor que 45% en peso, mayor que 50% en peso o mayor que 60% en peso.

Los segmentos blandos pueden estar presentes en un OBC de 1% en peso a 99% en peso del peso total del OBC,

o de 5% en peso a 95% en peso, de 10% en peso a 90% en peso de 15% en peso a 85% en peso, de 20% en peso a 80% en peso, de 25% en peso a 75% en peso, de 30% en peso a 70% en peso, de 35% en peso a 65% en peso, de 40% en peso a 60% en peso, o de 45% en peso a 55% en peso del peso total del OBC. Recíprocamente, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje de peso de segmento blando y el porcentaje del peso de segmento duro se pueden calcular sobre la base de los datos obtenidos de DSC o NMR. Tales procedimientos y cálculos se consideran en la solicitud de patente U.S. n.º serial 11/376.835 publicado como US-A-2000/0199930.

Si se emplea, el término "cristalino" se refiere a un polímero que posee una transición de primer orden o punto de fusión cristalino™ determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) o técnica equivalente. El término se puede usar de forma intercambiable con el término "semicristalino". El término "amorfo" se refiere a un polímero que carece de punto de fusión cristalino determinado por calorimetría diferencial (DSC) o técnica equivalente.

El término "copolímero multibloque" o "copolímero segmentado" es un polímero que comprende una o más regiones químicamente distintas (denominadas "bloque") preferiblemente unidas a manera lineal. esto es, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que se unen extremo a extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada más bien que de manera saliente o injertada. En una realización los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado, densidad, cuantía de cristalinidad, tamaño de las cristalitas atribuible a un polímero de tal composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), regioregularidad o regioirregularidad, cantidad de ramificación (incluida ramificación de cadena larga o hiperramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. En comparación con interpolímeros de bloque de la técnica anterior, incluidos interpolímeros producidos por adición de monómero secuencial, catalizadores de flujo, o técnicas de polimerización aniónica, el presente OBC se caracteriza por distribuciones singulares de polidiversidad del polímero (PDI) o Mw/Mn o MWD) distribución de la longitud del bloque y/o distribución del índice del bloque debido, en una realización al efecto del(los) agente(s) de cercanías en combinación con múltiples catalizadores usados en su preparación.

En una realización, el OBC se produce en un proceso continuo y posee un PDI de 1,7 a 3,5, o 1,8 a 3, o de 1,8 a 2,2. Cuando se produce en un proceso por lotes o de semilotes, el OBC posee PDI de 1,0 a 3,5, o de 1,3 a 3, o de 1, a 2,5, o de 1,4 a 2.

Además, el copolímero de bloque de olefina posee un PDI que se ajusta a la distribución de Schultz-Flory más bien que a una distribución de Poisson. El OBC presente tiene una distribución de bloque polidisperso así como una dispersión polidispersa de tamaños de bloque. Esto da por resultado la formación de productos polímeros que tienen propiedades físicas mejoradas y distinguibles. Los beneficios teóricos de una distribución de bloques polidispersos ha sido modelada previamente y discutida por Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57 (6), págs..6902-6912, y Dobrynin, J., *Chem. Phys.*, (199) 107 (21), págs.. 9234-9238.

En una realización, el presente copolímero de bloque posee una distribución muy probable de longitudes de bloque. En una realización, el copolímero de bloque de olefina se define por tener

(A) Mw/Mn de 1,7 a 3,5, como mínimo un punto de fusión, Tm en grados Celsius y una densidad, d, en centímetro/centímetro cúbico, correspondiendo en los valores numéricos de Tm y d a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2, \text{ y/o}$$

(B) Mw/Mn de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g, y una cantidad delta, ΔT, en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre del pico DSC más alto y el pico de Crystallization Analysis Fractionation ("CRYSTAF"), teniendo los valores numéricos de ΔT y ΔH la siguiente relación

$$\Delta T > -0,1299(H) + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g}$$

$$\Delta T \geq 48^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g}$$

en el que el pico CRYSTAF se determina usando como mínimo 5% del polímero acumulativo y, si menos de 5% del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, la temperatura de CRYSTAF es 30°C; y/o

(C) la recuperación elástica, Re, en porcentaje a 300% de deformación y 1 ciclo medida con una película moldeada a compresión del interpolímero de etileno/α-olefina, y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, satisfaciendo los valores numéricos de Re y d la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/α-olefina está sustancialmente libre de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d); \text{ y/o}$$

(D) tiene una fracción de peso molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se usa fraccionado con TREF, caracterizado porque la fracción tiene un contenido molar de comonomero de como mínimo 5% más alto que el de una fracción de interpolímero al azar de etileno comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en el que el mencionado interpolímero al azar de etileno comparable tiene los mismos comonomero(s) y tiene un índice de fusión, densidad y contenido de comonomero (en relación al polímero entero) dentro del 10 % del del interpolímero de etileno/ α -olefina; y/o

(E) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$ y un módulo de almacenamiento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, estando la relación de $G'(25^\circ\text{C})$ a $G'(100^\circ\text{C})$ en el intervalo de aproximadamente 1:1 aproximadamente 9:1.

El copolímero de bloque de olefina puede tener también

(F) una fracción que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona con TREF, caracterizada porque la fracción tiene un índice de bloque de como mínimo 0,5 y hasta 1 y una distribución del peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3; y/o

(B) un índice de bloque medio mayor que cero y hasta 1,0 y una distribución del peso molecular, M_w/M_n , mayor que 1,3. Se entiende que el copolímero de bloque de olefina puede tener, una, algunas, todas o cualquier combinación de propiedades (A)-(G).

Entre los monómeros adecuados para uso en la preparación de los presentes OBC figuran etileno y uno o varios monómeros de adición polimerizables que no son etileno. Entre los ejemplos de comonomeros adecuados figuran α -olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 30, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, preferiblemente de 3 a 20, átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di- y poli-olefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,6-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidennorborneno, vinilnorborneno, dicitopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrino; y 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

En una realización, el copolímero de bloque de olefina tiene una densidad de 0,8 g/cm³ (g/cc) a 0,88 g/cm³ (g/cc).

En una realización, el copolímero de bloque de olefina tiene un índice de fusión (MI) de 0,1 g/10 min a 10 g/10, o de 0,1 g/10 min a 1,0 g/10 min, o de 0,1g/10 min a 0,5 g/10 min, medido según ASTM D 1238 (190°C/2,16 kg).

El copolímero de bloque de olefina tiene un módulo secante 2% mayor que cero y menos de 150, o menos que 120, o menos que 100 MPa medido por el procedimiento de ASTM D 882-02.

El OBC presente tiene un punto de fusión de menos de aproximadamente 125°C. El punto de fusión se mide por el procedimiento de calorimetría diferencial de barrido (DSC) descrito en WO2005/090427 (US20006/0199939).

En una realización, el copolímero de bloque de olefina tiene una densidad de 0,866 g/cm³ (g/cc) a 0,888 g/cm³ (g/cc) y contiene más de 0% en peso a 40% en peso, o de 5% en peso a 25% en peso, o de 10% en peso a 15% en peso de un segmento duro. El segmento duro contiene de 0 % en moles a menos de 0,5% en moles de unidades derivadas de comonomero. El copolímero de bloque de olefina también contiene de 70% en peso a 99% en peso, o de 75% en peso a 95% en peso, o de 90% en peso a 85% en peso de un segmento blando. El segmento blando contiene de 13% en moles a 28% en moles, o de 15% en moles a 20% en moles, o 18% en moles, de unidades derivadas de comonomero. En una realización, el comonomero es buteno u octeno. El contenido de comonomero se mide por espectroscopía magnética nuclear (EMN).

2. Polímero basado de etileno

La capa pegadiza incluye también un polímero basado en etileno. El término, "polímero basado en etileno", tal como se usa aquí, es un polímero que comprende un monómero de etileno polimerizado de peso porcentual mayoritario (basado en el peso total de monómeros polimerizables) y especialmente puede comprender como mínimo un comonomero polimerizado. El polímero basado en etileno puede incluir más de 50, o más de 60, o más de 70, o más de 80, o más de 90 por ciento en peso de unidades derivadas de etileno (sobre la base del peso total del polímero basado en etileno). El polímero basado en etileno puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno/ α -olefina C₃₋₁₀. El polímero basado en etileno tiene una densidad mayor que 0,905 g/cm³ (g/cc), o mayor que 0,910 g/cm³ (g/cc) o mayor que 0,915 g/cm³ (g/cc), o mayor que 0,917 g/cm³ (g/cc), mayor que 0,920 (g/c). El polímero basado en etileno tiene un índice de fusión de 0,1 g/10 min a 20 g/10 min.

El polímero basado en etileno puede ser un polímero catalizado de Ziegler-Natta, un polímero catalizado con metaloceno, un polímero catalizado con catalizador de geometría constreñida, y puede prepararse usando procesos en fase gas, en solución, o de fabricación de polímero en suspensión. El polímero basado en etileno también puede ser un OBC (esto es, un segundo OBC como se ha discutido antes) que se hace a modo de polimerización de cercanías de cadena.

Entre los ejemplos no limitativos de polímero basado en etileno adecuado para capa pegadiza figuran copolímeros sustancialmente lineales de etileno/octeno asequibles de The Dow Chemical Company bajo la marca comercial "AFFINITY", copolímeros lineales de etileno/octeno y de etileno/hexeno asequibles de The Dow Chemical Company bajo la marca comercial "DOWLEX", copolímeros lineales de etileno/octeno asequibles de The Dow Chemical Company bajo la marca comercial "ATTANE", polietileno intensificado con etileno/octeno asequible de The Dow Chemical Company bajo la marca comercial "ELITE", copolímeros basados en etileno bajo los nombres comerciales "CLEARFLEX" y "FLEXIRENE", copolímeros de etileno/ α -olefina asequibles de ExxonMobil Chemical bajo los nombres comerciales "Escorene", "Exact" y Exceed, copolímeros de etileno/ α -olefina asequibles de BP Petrochemicals bajo el nombre comercial "INNOVEX", copolímeros de etileno/ α -olefina asequibles de Basell y los nombres comerciales "TUFLEXEN" y "LUPOLEX", copolímeros de etileno/ α -olefina asequibles de DSM bajo el nombre comercial "STAMYLEX", y copolímeros de etileno/ α -olefina asequibles de Sabic bajo el nombre comercial "LADENE", y cualquiera de los anteriores OBCs bajo el nombre comercial INFUSE, y asequible de The Dow Chemical Company.

El polímero basado en etileno puede seleccionarse entre polietileno de baja densidad (LLDPE), un polietileno de muy baja densidad (VLDPE) que tiene una densidad de 0,880 g/cm³ (g/cc) a 0,914 g/cm³ (g/cc), un polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE) que tiene una densidad de 0,885 a 0,915 g/cm³ (g/cc), un interpolimero de etileno/octeno, y combinaciones de los mismos. En una realización, el polímero basado en etileno presente en la capa pegadiza es un LLDPE que es un copolímero de etileno/octeno con una densidad mayor que 0,91 g/cm³ (g/cc) o mayor que 0,915 g/cm³ (g/cc) o mayor que 0,917 g/cm³ (g/cc). En otra realización, el LLDPE es un copolímero de etileno/octeno catalizador Ziegler-Natta.

Los solicitantes han descubierto sorprendentemente que una mezcla de OBC y polímero basado en etileno, y una mezcla de OBC/LLDPE en particular, produce una capa pegadiza con una pegajosidad mejorada mientras que simultáneamente proporciona un estiramiento, desgarró, capacidad de procesamiento, resistencia al impacto, elasticidad y propiedades de elasticidad, punzonamiento y a tracción adecuadas.

3. Capa de liberación y capa núcleo

La composición de la capa de liberación y la capa núcleo puede ser la misma o puede ser diferente. La capa de liberación y/o la capa núcleo pueden estar compuestas por cualquier polímero basado en etileno (o combinaciones del mismo) como se ha descrito antes para capa pegadiza.

Además, la capa de liberación y/o la capa núcleo pueden incluir un polímero basado en propileno, solo o en combinación con cualquier polímero anterior basado en etileno. El término, "polímero basado en propileno", tal como se usa aquí, es un polímero que comprende una mayoría porcentual en peso de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), y opcionalmente puede comprender como mínimo un comonómero polimerizado. El polímero basado en propileno puede incluir más de 50, o más de 60, o más de 70, o más de 80 o más de 90% en peso de unidades derivadas de propileno (sobre la base del peso total del polímero basado en propileno). El polímero basado en propileno puede ser homopolímero de propileno, copolímero de propileno/etileno, o copolímero de propileno/ α -olefina C₄₋₁₀. El polímero de propileno puede ser homopolímero de polipropileno (hPP), copolímero de polipropileno al azar (rcPP), polipropileno de alto impacto (HIPP), polipropileno isotáctico (iPP), polipropileno sindiotáctico (sPP) y combinaciones de los mismos.

En una realización, la capa de liberación y/o la capa núcleo se seleccionan entre LLDPE, LDPE, homopolímero de propileno, copolímero de propileno/etileno, copolímero de etileno/octeno y cualquier combinación de los mismos.

En una realización, el copolímero de bloques de olefina incluye más de 5% en peso a 35% en peso de segmento duro y de 13% en moles a 28% en peso de unidades derivadas de octeno en un segmento blando.

En una realización, el polímero basado en capa pegadiza es un LLDPE:

En una realización, el LLDPE tiene una densidad mayor que 0,91 g/cm³ (g/cc).

En una realización, al menos una de las capas núcleo y la capa de liberación contienen un LLDPE.

En una realización, cada capa contiene un LLDPE con una densidad mayor que 0,91 g/cm³ (g/cc).

En una realización, al menos una de las capas núcleo y la capa de liberación contienen un LLDPE.

En una realización cada capa contiene un LLDPE con una densidad mayor que $0,91 \text{ g/cm}^3$ (g/cc).

En una realización, la película es una película extruida por colada.

4. Aditivos

5 Entre los aditivos opcionales que pueden estar presentes en la película figuran antioxidantes (por ejemplo fenólicos con impedimento (tales como Irganox® 1010 o Irganox® 1076), secuestradores de radicales libres, fosfitos (por ejemplo Irgafos® 168, todos ellos marcas comerciales de Ciba Geigy), pigmentos (partículas de TiO_2), colorantes, cargas (partículas minerales, formulaciones de litopone), agentes antiniebla y cualquier combinación de los anteriores. A la capa de liberación, con el fin de mejorar las propiedades de liberación, se pueden añadir opcionalmente aditivos antibloqueo y/o de deslizamiento. Entre los ejemplos no limitativos de aditivos antibloqueo
10 figuran formulaciones basadas en CaCO_3 y/o SiO_2 Entre los ejemplos no limitativos de aditivos antideslizamiento figuran formulaciones basadas en ercucamida y/o oleamida. Si se añaden, estos aditivos de antibloqueo y/o deslizamiento deben estar a un nivel que no afecte adversamente a las propiedades de pegajosidad de la capa pegadiza a la capa de liberación.

15 En una realización, la presente película y/o la presente capa pegajosa están exentas de adhesivos y/o exentos de poliisobutileno. El término "exento de" en este párrafo es una cantidad inferior a 1000 ppm sobre la base del peso total de la película.

La presente película pegadiza de estiramiento en una cara se puede preparar a modo de coextrusión de película colada o coextrusión de película soplada. Una película soplada está orientada biaxialmente, mientras que una película extruida está orientada uniaxialmente.

20 En una realización, la película pegadiza extensible por una cara es casi una película extruida por colada. La película pegadiza extensible por una cara está orientada uniaxialmente. (Dirección de producción). La película extruida por colada tiene un espesor de $5 \mu\text{m}$ (micrómetros) a $50 \mu\text{m}$ (micrómetros), o de $10 \mu\text{m}$ (micrómetros) a $40 \mu\text{m}$ (micrómetros), o de $15 \mu\text{m}$ (micrómetros) a $30 \mu\text{m}$ (micrómetros). Se ha encontrado que la fuerza pegadiza de la película extruida colada típicamente es un orden de magnitud mayor que la fuerza de pegajosidad de una
25 película soplada comparativa. Consecuentemente, la película pegajosa extensible por una cara, extruida por colada, evita ventajosamente la necesidad de un pegamento tal como poliisobutileno como se ha discutido antes.

La configuración de capa para las presentes película pegadizas extensibles por una cara es A/C/B. En una realización, la capa pegajosa (A) es del 5% al 20% del espesor total de la película, la capa núcleo (C) es de 60% a 90% del espeso total de la película y la capa de libración (B) es de 5% a 20% del espesor total de la película.

30 La presente discusión proporciona otra película. En una realización, se proporciona una película pegadiza que tiene tres capas e incluye una capa pegadiza, una capa de liberación y una capa núcleo. La capa núcleo está localizada entre la capa pegadiza y la capa de liberación. La capa pegadiza incluye mayor que 5% en peso a 20% en peso, o de 10% en peso a 15% en peso de un copolímero de bloque de olefina y menor que 95% en peso a 80% en peso, o de 90% en peso a 85% en peso de un polímero basado en etileno. La capa de liberación se
35 selecciona entre un polímero basado en etileno y/o un polímero basado en propileno. La capa núcleo es un polímero basado en etileno. La película tiene una fuerza de pegadura de 20 g a 50 g.

En una realización, el OBC en la capa de pegadura tiene más de 5% en peso a 35% en peso de segmento duro y de 14% en moles a 28% en moles de contenido en el segmento blando. En otra realización el comonomero es octeno.

40 En una realización, el polímero basado en etileno en la capa de pegajosidad es LLDPE. En otra realización, el LLDPE en la capa de pegajosidad tiene una densidad mayor que $0,91 \text{ g/cm}^3$ (g/cc), o mayor que o igual a $0,915 \text{ g/cm}^3$ (g/cc), o mayor que o igual a $0,917 \text{ g/cm}^3$ (g/cc).

En una realización cada capa contiene LLDPE. En otra realización, el LLDPE tiene una densidad mayor que $0,91 \text{ g/cm}^3$ (g/cc), o mayor que o igual a $0,915 \text{ g/cm}^3$ (g/cc) o mayor que o igual a $0,917 \text{ g/cm}^3$ (g/cc).

45 La descripción proporciona otra película. En una realización se suministra una película pegajosa que tiene tres capas. La película incluye una capa pegajosa (A), una capa núcleo (C) y una capa de liberación (B). La capa núcleo está localizada entre la capa pegajosa y la capa de liberación. La capa pegajosa incluye un copolímero de bloque de olefina y un LLDPE. El LLDPE tiene una densidad mayor que o igual a $0,91 \text{ g/cm}^3$ (g/cc) o mayor que o igual a $0,915 \text{ g/cm}^3$ (g/cc) o mayor que o igual a $0,917 \text{ g/cm}^3$ (g/cc). La capa de liberación incluye un miembro
50 seleccionado entre un polímero basado en etileno, un polímero basado en propileno y combinaciones de ellos. La capa núcleo incluye un polímero basado en etileno. La película tiene una fuerza de 20 g a 100 g medida después de 48 h de su producción.

- En una realización, cada una de las capas pegadiza, de liberación y de núcleo incluye un LLDPE. El LLDPE de la capa pegadiza, la capa núcleo, la capa de liberación puede ser el mismo o diferente. En una realización, el LLDPE de la capa pegadiza, y al menos uno de la capa núcleo y la capa de liberación tiene una densidad mayor que $0,91 \text{ g/cm}^3$ (g/cc). En otra realización, cada una de las capas pegadiza, núcleo y de liberación contienen un LLDPE que tiene una densidad mayor que $0,91 \text{ g/cm}^3$ (g/cc), o mayor que o igual a $0,915 \text{ g/cm}^3$ (g/cc), o mayor que o igual a $0,917 \text{ g/cm}^3$ (g/cc).
- En una realización, la capa pegajosa incluye de 25% en peso a 35% en peso de copolímero de bloque de olefina y de 75% en peso a 65% en peso de LLDPE. La película tiene una fuerza pegadiza de 5 g a 80 g medida 48 h después de su producción.
- En una realización, la capa pegadiza incluye más de 5% en peso a 20% en peso de copolímero de bloque de olefina y menos que 95% en peso a 80% en peso de LLDPE. La película tiene una fuerza pegadiza de 20 a 50 g medida después de 48 h de su producción.
- En una realización, el OBC, la capa pegadiza tiene más de 5% en peso a 35% en peso de segmento duro y de 13% en moles a 28% en moles de contenido de comonomero en el segmento blando. En otra realización, el comonomero es octeno.
- Cualquiera de las anteriores películas pegadizas extensibles por un lado puede comprender dos o más realizaciones dadas a conocer aquí.
- Un ejemplo no limitativo de una aplicación adecuada es el sobreempaquetado de mercancías y en particular la unificación cargas de pallet. Hay una variedad de técnicas de sobreempaquetamiento que se emplean utilizando tales películas pegadizas extensibles por un lado, incluida la localización de la carga de palette a empaquetar en una plataforma rotatoria. A medida que se carga en la cincha en el pallet, la carga del palette se gira en su plataforma. La película pegadiza extensible en una cara se aplica desde un rodillo de película continua. Al rollo de película continua se aplica una tensión de rotura de manera que la película es extensible continuamente por la carga del palette que gira. Usualmente, la película pegadiza extensible por un solo lado, localizada y adyacente a la carga del palette que gira, se pone verticalmente y la plataforma rotatoria o girable puede hacerse que funcione de 5 a 20 revoluciones por minuto.
- Al terminar la operación de sobreempaquetamiento, se para el giro, mientras que se corta la película y se adhiere a la capa previa de la película usando selladura por contacto, cintas adhesivas, adhesivos a presión, selladura a presión, etc. Dependiendo de la anchura de rollo de película pegadiza extensible, la carga que se está sobreempaquetando se puede adaptar a la película mientras que el rollo de película puesta verticalmente queda fijada en posición vertical; o (por ejemplo, en el caso de anchuras de película relativamente estrechas y cargas de palette relativamente anchas) o se puede hacer que se mueva en la dirección vertical el rollo de película situado verticalmente, con lo que se alcanza un efecto de empaquetadura espiral de la mercancía empaquetada.
- Entre otros ejemplos no limitativos de aplicaciones para las presentes películas pegadizas extensible por una cara, figuran: empaquetamiento de balas de ensillaje, y reciclados de metal y papel, recogida de restos de envases de cartonajes y bandejas de plástico y perfiles hechos de madera, plásticos y metales

DEFINICIONES

- Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada con su copyright, por CRC Press, Inc., 2003. También, cualesquiera referencias a un Grupo o a Grupos será a un Grupo o grupos reflejado(s) en la Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC para numerar grupos. A no ser que se establezca lo contrario, sea implícito en el contexto o lo habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son en peso.
- Cualquier intervalo numérico indicado aquí incluye todos los valores desde el valor más bajo al valor más alto en incrementos de una unidad, con tal que haya una separación de como mínimo 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si se ha señalado que la cantidad de un componente o un valor de una propiedad composicional o física tal como, por ejemplo, cantidad de un componente de una mezcla, temperatura de ablandamiento, índice de fusión, etc., está entre 1°C y 100°C , se entiende que todos los valores individuales tales como 1, 2, 3, etc, y todos los subintervalos, tales como de 1 a 20, de 25 a 79, 197 a 100, etc., están expresamente enumerados en esta memoria. Para los valores inferiores a uno, una unidad se considera que es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1 como apropiado. Estos son sólo ejemplos de lo que específicamente se pretende, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados han de considerarse expresamente establecidas en esta solicitud. De otra manera, cualquier intervalo numérico

señalado aquí incluye cualquier valor o subrango dentro del intervalo establecido. Se han definido intervalos numéricos, como se ha discutido, índice de fusión de referencia, caudal de fusión y otras propiedades.

Los términos “mezcla” o “mezcla polímera”, tal como se usan aquí, son una mezcla de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser o puede no ser miscible (no fase separada a nivel molecular). Tal mezcla puede ser o no ser fase separada. Tal mezcla puede contener o no contener un dominio o varias configuraciones de dominio, según lo determina la espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, la dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica

El término “composición”, tal como se usa aquí, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de materiales de la composición.

El término “que comprende” y sus derivados no pretende excluir la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, se haya discutido aquí o no discutido. Con el fin de evitar duda alguna, todas las composiciones reivindicadas aquí por el uso del término “que comprende” pueden incluir aditivo, coadyuvante o compuesto adicional sea polímero o sea de otra forma, a no ser que sea lo contrario. A diferencia, el término “que esencialmente consiste en” excluye del alcance de cualquier mención posterior otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando los que no son esenciales para la operatividad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no delineado específicamente o listado. El término “o”, a no ser que se haya establecido de otra forma, se refiere a miembros listados individualmente así como en cualquier combinación

El término “polímero” es un compuesto macromolecular preparado por polimerización de monómeros del mismo o diferente tipo. “Polímero” incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etc. El término “interpolímero” significa un polímero preparado por la polimerización de como mínimo dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no limitativamente, copolímeros (que usualmente se refiere a polímeros preparados de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros, terpolímeros (que usualmente se refiere a polímeros preparados de tres diferentes tipos de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (que usualmente se refiere a polímeros preparados de cuatro diferentes tipos de monómeros o comonómeros) y similares.

Métodos de ensayo

La fuerza pegajosa se mide a 250% de preestiramiento y 4,5 kg F2 después de 48 h de la producción Una pegajosidad de un palette se mide usando el empaquetador de estiramiento LanTech. La película se preestira a 250% y luego se aplica a un tambor cilíndrico usando una fuerza F2 de 4,5 kg. La película se empaqueta seis veces en torno al tambor cilíndrico. Se elimina la sexta empaquetadura y el extremo libre se une celda de carga. Se tira entonces de la celda de carga a una velocidad constante de 3,78 m/min y, simultáneamente, se mide la fuerza pegajosa. La fuerza pegajosa se toma como la media de tres veces la lectura de la fuerza entre 4 y 8 segundos. La fuerza pegajosa se mide después de 48 horas de la producción y en algunos casos también después de 1 semana de la producción.

La fuerza pegajosa también se mide de acuerdo con ASTM D 4649.

La densidad se mide de acuerdo con ASTM D 792.

El índice de fusión (MI) se mide de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190°C/2,16 kg. El índice de fusión es inversamente proporcional al peso molecular del polímero.

A modo de ejemplo y no por limitación, se presentarán ahora ejemplos de la presente discusión.

EJEMPLOS

1. Materiales

Para hacer película pegajosa de estiramiento por una cara se usan los materiales siguientes.

A. Copolímero de bloque de olefina

Resina	I ₂ (dg/min)	Densidad g/cm ² (g/cc)	Segmento duro % peso	Comonómero en segmento duro % mol
INFUSE 9500	5	0,877	25	18

ES 2 583 763 T3

INFUSE 9530	5	0,877	35	18
INFUSE 9507	5	0,866	11	18
9808	15	0,866	11	18

Comonómero = octeno

En moles de octeno en HS menos que 0,9% en moles

B. Polietileno

Resina	I ₂ (dg/min)	Densidad g/cm ³ (g/cc)
AFFINITY KC8852	3	0,875
DOWLEX 2247G	2,3	0,917
ATTANE 4404	4	0,904

- 5 Se extruyen por colada seis películas (tres películas comparativas A,B,C , y tres películas ejemplares 1, 2, 3) bajo las condiciones siguientes:

Descripción de la fabricación de la película:

- 10 Se hacen en una línea Egan películas coladas de 20µm (0,8 mil) de espesor. La línea está equipada con un molde de 5 capas. La separación del molde era constante a 508 µm para todas las formulaciones. Las capas se marcan de A a E, correspondiendo A la capa pegadura, B, C y D corresponden a la capa de núcleo y E corresponde a la capa de liberación. El molde es alimentado por cinco extrusoras Egan-Davis Standard. El tamaño de tornillo y L/D de cada extrusora es 7,35 cm y 30:1 respectivamente.

Cada extrusión se realiza en las condiciones siguientes:

*Temp. extrusión

- 15 Temp. fusión diana 274°C

Perfil 149, 218, 266, 266, 266°C

*Temp molde 274°C

*Temp. rodillo enfriam. 21°C

*Separación del molde

- 20 *Descripción del cuchillo de aire: 100 mm de cortina fundida con una velocidad de la cuchilla de 150 mm

*Espesor de la película 20 µm ratios capa 10/80/10

Rango: aprox. 180 kg/hr

- 25 Las películas pegadizas de estirado por una cara sola (y sus propiedades) producidas por el procedimiento en consideración se suministran en la Tabla 1 siguiente. A es la capa pegadiza, B es capa de liberación y C es la capa núcleo. (La capa B consta de tres caras cuando, como película colada de cinco capas, todas las subcapas B están compuestas de la misma resina.

Tabla 1. Propiedades de Ej. Comparativos A-C y Ejemplos 1-3

	mil	capa de pegadura	capa núcleo	capa de liberación	48 h después de producción				semana después de producción				ASTM D 4649 peg (g)					
					70	30	DOWLEX 2247	100	DOWLEX 2247	100	DOWLEX 2247	100	CF	sd	CF	sd	no estirado	estirado *
Comparativo A	0.8	Control con KC8852	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	100	15/70/15	70	DOWLEX 2247	100	56.55	3.45	57.3	4.75	126.4	99.8		
Ejemplo 1	0.8	30% Infuse 9500	AFFINITY KC8852	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	100	15/70/15	30	DOWLEX 2247	100	76.95	6.65	69.9	3.9	199.8	139.1		
Ejemplo 2	0.8	20% Infuse 9500	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	100	15/70/15	80	DOWLEX 2247	100	39.4	1.65	44.55	5.3	134.4	88.2		
Comparativo B	0.8	70% ATTANE 4404	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	100	15/70/15	70	DOWLEX 2247	100	48.25	2.2			127.2	94.2		
Ejemplo 3	0.8	10% 9808	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	100	15/70/15	90	DOWLEX 2247	100	29.4	4.9						
Comparativo C	0.1	100% DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	DOWLEX 2247	100	15/70/15	100	DOWLEX 2247	100	9.9	2.5						

CF = fuerza de pegadura (g)
 sd = desviación estándar
 * estirado = 200% de estiramiento

ES 2 583 763 T3

La película pegadiza de una sola cara, colada-extruida, hecha usando la misma estructura de película, excepto sin usar OBC, presenta una fuerza de pegadura de aproximadamente 9,9 kg. Por ello se puede ver que la adición de 10% en peso de 9808 en la capa de pegadura (que contiene DOELEX^{MC} 2247, 2,3 MI, 0,917 g/cm³ (g/cc) de resina LLDPE aumenta significativamente la fuerza de pegadura a aproximadamente 20 g.

5 A un nivel equivalente (30% en peso, INFUSE 9500 proporciona como mínimo 20 g más de fuerza de pegadura (35% más fuerza de pegadura) después de 48 horas y 21% más de fuerza de pegadura después de una semana de la producción de las películas coladas en comparación con una muestra de control con 30% en peso de KC 8852 (un copolímero de etileno al azar).

10 A menos que la mitad del nivel de ATTANE 4404, INFUSE 9500 proporcione aproximadamente 60% más de 60% de fuerza de pegadura después de 48 horas de producción.

Se pretende específicamente que la presente memoria no se limite a las realizaciones e ilustraciones contenidas aquí, sino que incluya formas modificadas de realizaciones que incluyen porciones de las realizaciones y combinaciones de elementos de diferentes realizaciones como procedan de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

1. Una película pegadiza de estirado por una sola cara que tiene tres capas que comprenden:
una capa de pegadura (A) que comprende de más de 5% en peso a 40% en peso de un copolímero de bloque de etileno/ α -olefina y de 60% en peso a menos de 95% en peso de un polímero basado en etileno;
- 5 una capa de liberación (B) seleccionada entre el grupo consistente en polímero basado en etileno, un polímero basado en propileno y combinaciones de los mismos;
una capa núcleo (C) localizada entre la capa de pegadura y la capa de liberación, comprendiendo la capa núcleo un polímero basado en etileno; y
- 10 la película tiene una fuerza de pegadura de 20 g a 100 g, midiéndose la fuerza de pegadura como se indica en [0081] de la sección de descripción de métodos de ensayo.
2. La película de la reivindicación 1 en la que el copolímero de bloque comprende más de 5% en peso a 35% en peso de segmento duro y de 13% en moles a 28% en moles de unidades derivadas de octeno en un segmento blando.
3. La película de la reivindicación 1 en la que el polímero basado en etileno de la capa de pegadura es un LLDPE.
- 15 4. La película de la reivindicación 1 en la que como mínimo una de las capas núcleo y la capa de liberación comprenden un LLDPE.
5. La película de la reivindicación 1 en la que cada capa comprende un LLDPE con una densidad mayor que 0,91 g/cm³ (g/cc).
- 20 6. La película de la reivindicación 1 en la que la capa de pegadura comprende más de 5% en peso a 20% en peso del copolímero de bloque de etileno/ α -olefina y menos de 95% a 80% en peso del polímero basado en etileno, y la película tiene una fuerza de pegadura de 20 a 50 g.
7. La película de la reivindicación 6, en la que el copolímero de bloque de etileno/ α -olefina comprende más de 5% en peso a 35% en peso de segmento duro y de 13% en moles a 28% en moles de unidades derivadas de octeno en un segmento blando
- 25 8. La película de la reivindicación 6, en la que el polímero basado en etileno en la capa de pegadura es un LLDPE.
9. La película de la reivindicación 6, en la que cada capa comprende un LLDPE con una densidad mayor que 0,91 g/cm³ (g/cc).
- 30 10. La película pegadiza de estiramiento de un solo lado de la reivindicación 1 en la que el polímero basado en etileno en la capa de pegadura es un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad mayor que 0,91 g/cm³ (g/cc).
11. La película de la reivindicación 10 en la que la capa de pegadura comprende de 25% en peso a 35% en peso de copolímero de bloque de etileno/ α -olefina y de 75% en peso a 65% en peso de LLDPE; y la película tiene una fuerza de pegadura de 50 a 80 g.
- 35 12. La película de la reivindicación 10 en la que la capa de pegadura comprende más de 5% en peso a 20% en peso de copolímero de bloque de etileno/ α -olefina y menos de 95% en peso a 80% en peso de LLDPE; y la película tiene una fuerza de pegadura de 20 a 50 g.
13. La película de la reivindicación 10, en la que el copolímero de bloque de etileno/ α -olefina comprende más 5% en peso a 35% en peso de segmento duro.
- 40 14. La película de la reivindicación 10, en la que el copolímero de bloque de etileno/ α -olefina comprende un segmento blando que comprende de 28% en moles de unidades derivadas de octeno.
15. La película de la reivindicación 10, en la que cada capa comprende un LLDPE con una densidad mayor que 0,91 g/cm³ (g/cc).