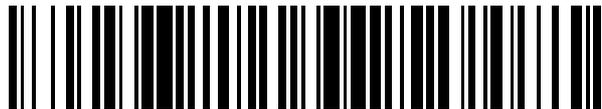


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 944**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/10** (2006.01)

**C08L 23/16** (2006.01)

**C08L 23/04** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2006 PCT/US2006/034957**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2007 WO07044159**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2006 E 06803168 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 1934281**

54 Título: **Precintos desprendibles a base de poliolefinas**

30 Prioridad:

**05.10.2005 US 723667 P**  
**21.10.2005 US 728860 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MCKENNA, JULIE, W.;**  
**WILLIAMS, ALVEDA, J.;**  
**PATEL, RAJEN, M.;**  
**WOOSTER, JEFFREY;**  
**TORRES, ENRIQUE;**  
**PRIETO GOUBERT, MIGUEL, A. y**  
**BERTRAN, OLGA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 632 944 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

Precintos desprendibles a base de poliolefinas

5 La invención se refiere a un precinto termosellable y desprendible a base de poliolefinas. La invención también se refiere a precintos desprendibles a prueba de manipulación indebida. La invención se refiere también a métodos para fabricar y utilizar el precinto termosellable y desprendible.

10 Se emplean a gran escala películas termosellables y desprendibles (también denominadas en la presente memoria "precintos desprendibles") para cerrar temporalmente envases que incluyen, por ejemplo, productos alimenticios o dispositivos médicos. Durante el uso, un consumidor abre el envase separando las capas termoselladas de la película desprendible. Para obtener la aceptación del consumidor, se desean una serie de características asociadas con una película termosellable y desprendible. Por ejemplo, la película debe proporcionar un cierre a prueba de fugas del envase o bolsa. Para sellar una bolsa, se utiliza comúnmente el termosellado. Se han construido diversos aparatos con el fin de formar bolsas mientras se llenan simultáneamente las bolsas con el contenido deseado. Estos aparatos se conocen comúnmente como máquinas de relleno y sellado de forma vertical y de relleno y sellado de forma horizontal. También se pueden utilizar otros tipos de máquinas de conformación, al igual que bolsas pre-fabricadas.

15 Estas máquinas tienen típicamente collares o barras formadores que conforman una pieza plana de película en una forma tubular de una bolsa. Las mordazas de sellado de metal caliente se mueven desde una posición abierta a una posición cerrada, poniendo en contacto la película para sellarla en forma de bolsa. Durante el proceso de sellado, la capa exterior de la película entra en contacto directo con la superficie metálica caliente de las mordazas de sellado. El calor se transfiere así a través de la capa exterior de la película para fundir y fusionar la capa sellante interna para formar un precinto. Generalmente, la capa externa tiene una temperatura de fusión más alta que la capa sellante interna. Como tal, mientras que la capa sellante interna se funde para formar un precinto, la capa externa de la película no se funde y no se pega a las mordazas de sellado. Después de reabrir las mordazas de sellado, la película se enfría a temperatura ambiente.

20 Antes de que la capa sellante interna se enfríe hasta la temperatura ambiente, debería ser capaz de mantener su integridad de sellado. La capacidad de una capa adhesiva o sellante para resistir la fluencia del sellado mientras está todavía en un estado caliente o fundido se denomina generalmente "pegajosidad en caliente". Para formar un buen precinto, la pegajosidad en caliente de la película sellable y desprendible debe ser adecuada.

30 Además de la pegajosidad en caliente adecuada, también es deseable tener una baja temperatura de iniciación del termosellado que ayude a asegurar velocidades rápidas de la línea de envasado y una amplia ventana de sellado que podría acomodar variabilidad en las condiciones del proceso, tales como presión y temperatura. Una amplia ventana de sellado también permite un envasado de alta velocidad de productos sensibles al calor, así como proporciona un grado de tolerancia a los cambios en las velocidades de envasado o de llenado.

35 Además de la característica "sellable" de una película sellable y desprendible, debería tener también una característica "desprendible" deseada necesaria para proporcionar un precinto de fácil apertura en un envase o bolsa. La capacidad de desprendimiento se refiere generalmente a la capacidad de separar dos materiales o sustratos en el curso de la apertura de un envase sin comprometer la integridad de ninguno de los dos. La fuerza requerida para separar un precinto se denomina "resistencia del sellado" o "resistencia del termosellado" que se puede medir de acuerdo con la norma ASTM F88-94. La resistencia del sellado deseada varía según las aplicaciones específicas del usuario final. Para aplicaciones de envasado flexible, tales como bolsas de cereales, envases de aperitivos, tubos de galletas y bolsas de preparados para pasteles, la resistencia del sellado deseada está generalmente en el intervalo de 18-161 kg/m (1-9 libras por pulgada). Por ejemplo, para revestimientos de cajas de cereales de fácil apertura, se especifica comúnmente una resistencia del sellado en el intervalo de 36-54 kg/m (2-3 libras por pulgada), aunque los objetivos específicos varían de acuerdo con los requisitos de las manufacturas individuales. Además de la aplicación en envases flexibles, también se puede utilizar una película sellable y desprendible en aplicaciones de envases rígidos, tales como tapas para artículos de conveniencia (por ejemplo, aperitivos tales como pudines) y dispositivos médicos. Los envases rígidos típicos tienen una resistencia del sellado de 18-89 kg/m (1-5 libras por pulgada). La capa de sellado puede estar en la tapa o en el envase o en ambos.

40 Las características deseadas adicionales para una película termosellable y desprendible incluyen un bajo coeficiente de fricción y una buena resistencia al abuso. Un bajo coeficiente de fricción asegura que la capa sellante se pueda procesar de manera suave y eficiente en equipos de fabricación y envasado y es particularmente importante para el envasado de relleno y sellado en forma vertical. Se desea buenas resistencias al abuso y tenacidad, por ejemplo, en revestimientos de bolsas de cereales para resistir rasgaduras y punciones de cereales rígidos de forma irregular. Las características adicionales incluyen el comportamiento del sabor y el olor y las propiedades de barrera o transmisión.

55 Algunos precintos desprendibles son re-sellables, lo que significa que una vez que el envase ha sido desprecintado, se pueden volver a precintar. En algunas aplicaciones, es importante poder identificar cuándo el envase ha sido desprecintado, ya que, por ejemplo, puede indicar cuándo un envase ha sido objeto de manipulación indebida.

Las películas termosellables y desprendibles se fabrican generalmente a partir de una o más resinas poliméricas. Las características resultantes de una película termosellable y desprendible dependen en gran medida del tipo de resinas utilizadas para formar la película. Por ejemplo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y de etileno-acrilato de metilo (EMA) proporcionan excelentes propiedades de termosellado. Sin embargo, los precintos  
 5 producidos con estos copolímeros son tales que la separación usualmente no se puede lograr sin dañar la película. Para aliviar este problema, el polibutileno se mezcla con un polímero de EVA para producir una película termosellable y desprendible. Aunque se mejora la capacidad de desprendimiento de la película, dicha película termosellable y desprendible tiene olor algo desagradable debido a la presencia de EVA. Además de usar polibutileno, algunos ionómeros, tales como SURLYN®, se mezclan con EVA para producir una película  
 10 termosellable y desprendible. Aunque la película sea desprendible, provoca filamentosidad o "cabello de ángel" al separar la película. Además, los ionómeros son generalmente caros y pueden tener también olor.

La patente de EE.UU. No. 6.590.034 describe precintos desprendibles fabricados a partir de una mezcla de dos polímeros inmiscibles que forman una fase continua y una fase discontinua en la que el valor absoluto de la diferencia de viscosidad por cizallamiento de los dos polímeros es menor que 100 por cien. Aunque muchos  
 15 materiales potenciales están cubiertos, esta referencia se centra en el uso de homopolímero de polipropileno como la fase discontinua.

La solicitud EP-A-765742 describe una película multicapa para envasado que comprende una capa de sellado que comprende un polímero de propileno elastomérico y un segundo polímero.

La solicitud US-A-2002/013415 describe composiciones de poliolefinas para películas sellables desprendibles, que comprenden (porcentaje en peso): A) de 20 a 50% de HDPE, LDPE o EVA con MFR superior a 0,3 g/10 min; B) de  
 20 30 a 80% de un copolímero aleatorio de propileno con etileno y/o una  $\alpha$ -olefina de C4-C8, o de una composición de poliolefinas que comprende no menos de 20% de dicho copolímero aleatorio de propileno; y C) de 0 a 20% de un polímero olefínico elastomérico o termoplástico elastomérico.

La solicitud JP-A-2003-105164 describe una composición de resina que comprende: (A) 70-98% en peso de copolímero de bloques de propileno- $\alpha$ -olefina, (B) 1-15% en peso de copolímero de propileno- $\alpha$ -olefina blando y (C)  
 25 1-15% en peso de copolímero elastómero a base de etileno.

La solicitud EP-A-258527 describe un estratificado termosellable para envasado que comprende: (a) una capa superficial termoplástica y termosellable, compuesta de una mezcla fundida que comprende entre 55 y 95% en peso de una poliolefina sustancialmente lineal y entre 5 y 45% en peso de un elastómero termoplástico poliolefínico; y (b)  
 30 una segunda capa termoestable que es estructuralmente estable durante el termosellado a temperaturas de 177°C (350°F) o mayor y que tiene un espesor suficiente para proporcionar estabilidad estructural durante el termosellado.

Aunque se han empleado varios sistemas de resinas para fabricar una película termosellable y desprendible, sigue existiendo la necesidad de una película termosellable, desprendible, rentable y mejora, con la resistencia de sellado deseada durante el procesamiento y el transporte, así como durante la apertura del envase por el consumidor final.  
 35 Es deseable que el sistema de resina usado para producir la película termosellable y desprendible tenga una temperatura de iniciación del sellado relativamente más baja y una ventana de termosellado relativamente ancha. También es deseable que la película termosellable y desprendible sea relativamente resistente al envejecimiento y tenga un coeficiente de fricción relativamente bajo y buenas resistencia al abuso y tenacidad.

La presente invención se refiere a un precinto desprendible según las reivindicaciones 1 a 18, que comprende: a. de aproximadamente 5 a aproximadamente 98 por ciento en peso de un plastómero o elastómero basado en propileno (PBPE) de calidad reactor que tiene una distribución de pesos moleculares de menos de 3,5; b. de aproximadamente 2 a aproximadamente 95 por ciento en peso de un segundo polímero seleccionado del grupo que  
 40 consiste en polietileno, polibutileno y polímero estirénico y sus mezclas, en el que el precinto desprendible tiene una temperatura de iniciación del termosellado inferior a 120°C cuando se sella a una presión de barra de 0,28 MPa (40 psi) con un tiempo de permanencia de 0,5 segundos.

En algunas realizaciones de la presente invención, los precintos desprendibles de esta invención envejecen con la resistencia del sellado, de manera que las bolsas se pueden sellar de forma segura cuando se forma el envase pero son fáciles de abrir cuando llegan al consumidor.

La Fig. 1 es un gráfico que muestra las resistencias del termosellado en un intervalo de temperaturas de sellado para el Ejemplo 1;  
 50

La Fig. 2 es un gráfico que muestra las resistencias de termosellado en un intervalo de temperaturas de sellado para el Ejemplo 2;

La Fig. 3 es un gráfico que muestra las resistencias de termosellado en un intervalo de temperaturas de sellado para el Ejemplo 3.

El término "polímero", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un compuesto polimérico preparado por polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico  
 55

polímero abarca el término "homopolímero", usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, así como "copolímero" que se refiere a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes.

5 El término "polietileno de baja densidad" también puede denominarse "LDPE", "polímero de etileno de alta presión" o "polietileno altamente ramificado" y se define como el polímero que está homopolimerizado o copolimerizado parcial o totalmente en autoclaves o reactores tubulares a presiones superiores a 100 MPa (14.500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase por ejemplo la patente de EE.UU. 4.599.392)..

10 El término distribución de pesos moleculares o "MWD" se define como la relación entre el peso molecular medio ponderal y el peso molecular medio numérico ( $M_w/M_n$ ).  $M_w$  y  $M_n$  se determinan según métodos conocidos en la técnica usando cromatografía de gases (CG) convencional.

15 Se define la relación  $M_w$  (absoluto)/ $M_w$  (CG) en la que  $M_w$  (absoluto) es el peso molecular medio ponderal derivado del área de dispersión de la luz en un ángulo bajo (tal como 15 grados) y la masa inyectada de polímero y el  $M_w$  (CG) es el peso molecular medio ponderal obtenido de la calibración por CG. El detector de dispersión de luz se calibra para producir el peso molecular medio ponderal equivalente como el instrumento de CG para un patrón de homopolímero de polietileno lineal, tal como NBS 1475.

20 La "resistencia a la fusión", que también se denomina en la técnica relevante como "tensión en estado fundido", se define y cuantifica en la presente memoria como la tensión o fuerza (aplicada por un tambor enrollador equipado con una célula de deformación) requerida para extraer un extruido fundido a una velocidad de arrastre en la que la resistencia a la fusión se estabiliza antes de la velocidad de rotura por encima de su punto de fusión a medida que pasa a través de la hilera de un plastómetro estándar, tal como el descrito en ASTM D1238-E. Los valores de la resistencia a la fusión, que se describen en la presente memoria en centi-Newtons (cN), se determinan usando un Gottfert Rheotens a 190°C.

La presente invención se refiere a una mezcla de al menos dos componentes, cuyas mezclas son particularmente adecuadas para su uso como precinto desprendible.

25 El primer componente de las mezclas de la presente invención son los PBPE de calidad reactor que tienen una MWD inferior a 3,5. Se pretende que el término "calidad reactor" sea como se define en la patente de EE.UU 6.010.588 y en general se refiere a una resina de poliolefina cuya distribución de pesos moleculares (MWD) o polidispersidad no se ha alterado sustancialmente después de la polimerización. El PBPE preferido tendrá un calor de fusión (según se determina usando el método DSC descrito en la solicitud US 60/709688) menor que aproximadamente 90 julios/g, preferiblemente menor que aproximadamente 70 julios/g, más preferiblemente menor que aproximadamente 50 julios/g. Cuando se usa etileno como comonómero, el PBPE tiene de 3 a 15 por ciento de etileno, o de 5 a 14 por ciento de etileno, o 7 a 12 por ciento de etileno, en peso del elastómero o plastómero basado en propileno.

35 Aunque las unidades restantes del copolímero de propileno se derivan de al menos un comonómero, tal como etileno, una  $\alpha$ -olefina de  $C_{4-20}$ , un dieno de  $C_{4-20}$ , un compuesto estirénico y similares, preferiblemente el comonómero es al menos uno de etileno y una  $\alpha$ -olefina de  $C_{4-12}$ , tal como 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, las unidades restantes del copolímero se derivan solamente de etileno.

40 La cantidad de comonómero distinto del etileno en el elastómero o plastómero basado en propileno es una función de, al menos en parte, el comonómero y el calor deseado de fusión del copolímero. Si el comonómero es etileno, entonces típicamente las unidades derivadas de comonómero comprenden no más de aproximadamente 15% en peso del copolímero. La cantidad mínima de unidades derivadas de etileno es típicamente al menos aproximadamente 3, preferiblemente al menos aproximadamente 5 y más preferiblemente al menos aproximadamente 9, por ciento en peso basado en el peso del copolímero. Si el polímero comprende al menos otro comonómero distinto de etileno, entonces la composición preferida tendría un calor de fusión aproximadamente en el intervalo de un copolímero de propileno-etileno con 3 a 20% en peso de etileno. Aunque no se pretende estar limitado por la teoría, se cree que el logro de una cristalinidad y una morfología de cristales aproximadamente similares es beneficioso para lograr una funcionalidad similar a la de un precinto desprendible.

50 El plastómero o elastómero basado en propileno de esta invención puede fabricarse mediante cualquier procedimiento e incluye copolímeros fabricados por catálisis de Ziegler-Natta, con CGC (catalizador de geometría restringida), con metalocenosy no metalocenos, centrada en metales y con ligandos de heteroarilo,. Estos copolímeros incluyen copolímeros aleatorios de bloques y de injerto, aunque preferiblemente los copolímeros tienen una configuración aleatoria. Los copolímeros de propileno ilustrativos incluyen el polímero VISTAMAXX de Exxon-Mobil, y los elastómeros y plastómeros de propileno/etileno VERSIFY de The Dow Chemical Company.

55 La densidad de los elastómeros o plastómeros basados en propileno de esta invención es típicamente al menos aproximadamente 0,850, puede ser al menos aproximadamente 0,860 y también puede ser al menos aproximadamente 0,865 gramos por centímetro cúbico (g/cc) medida por la norma ASTM D-792. Preferiblemente, la densidad es menor que aproximadamente 0,89 g/cc.

El peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) de los elastómeros o plastómeros basados en propileno de esta invención puede variar ampliamente, pero típicamente está entre 10.000 y 1.000.000 (entendiéndose que el único límite sobre el  $M_w$  mínimo o el máximo es el establecido por consideraciones prácticas). Para homopolímeros y copolímeros utilizados en la fabricación de precintos desprendibles, preferiblemente el  $M_w$  mínimo es aproximadamente 20.000, más preferiblemente aproximadamente 25.000.

La polidispersidad de los elastómeros o plastómeros basados en propileno de esta invención es típicamente inferior a 3,5.

"Polidispersidad estrecha", "distribución estrecha de pesos moleculares", "MWD estrecha" y términos similares significan una relación ( $M_w/M_n$ ) del peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) al peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) inferior a aproximadamente 3,5, puede ser inferior a aproximadamente 3,0, también puede ser inferior a aproximadamente 2,8, y también puede ser inferior a aproximadamente 2,5.

Los PBPE para uso en la presente invención tienen idealmente un MFR de 0,5 a 2000 g/10 min, preferiblemente de 1 a 1000, más preferiblemente de 2 a 500, aún más preferiblemente de 2 a 40. El MFR particular seleccionado dependerá en parte de los métodos de fabricación pretendidos, tales como procesos de película soplada, recubrimiento por extrusión, extrusión de láminas, moldeado por inyección o de película fundida. El MFR para copolímeros de propileno y etileno y/o uno o más  $\alpha$ -olefinas de  $C_4$ - $C_{20}$  se mide de acuerdo con ASTM D-1238, condición L (2,16 kg, 230°C). Se estimaron unos MFR superiores a aproximadamente 250 según la siguiente correlación:

$$MFR = 9 \times 10^{18} M_w^{-3.3584}$$

$M_w$  (en gramos por mol) se midió usando cromatografía de permeación por gel.

Las mezclas globales para uso en la presente invención comprenderán un segundo polímero. Los materiales adecuados para el segundo polímero pueden incluir polietileno (incluyendo polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de muy baja (o ultra baja) densidad, polietileno de densidad media y polietileno de alta densidad), polibutileno, poliestireno de uso general ("GPPS") y poliestireno de alto impacto ("HIPS"), polímero de etileno modificado por injerto, interpolímeros de etileno-estireno (ESI), interpolímero de etileno/acetato de vinilo, interpolímero de etileno/ácido acrílico, interpolímero de etileno/acrilato de etilo, interpolímero de etileno/ácido metacrílico, ionómero de etileno/ácido metacrílico, y similares, policarbonato, poliuretano termoplástico, poliamida, interpolímero de ácido poliláctico, polímeros de bloques termoplásticos (por ejemplo copolímero de estireno/butadieno, copolímero tribloque de estireno/butadieno/estireno, copolímero tribloque de estireno/etileno-butileno/estireno y similares), copolímero de bloques de poliéter (por ejemplo, PEBAX), polímero de copoliéster, polímeros de bloques de poliéster/poliéter (por ejemplo, HYTREL), interpolímero de etileno/monóxido de carbono (por ejemplo copolímero de etileno/monóxido de carbono (ECO), terpolímero de etileno/ácido acrílico/monóxido de carbono (EAACO), terpolímero de etileno/ácido metacrílico/monóxido de carbono (EMAACO), terpolímero de etileno/acetato de vinilo/monóxido de carbono (EVACO) y copolímero de estireno/monóxido de carbono (SCO)), poli(tereftalato de etileno (PET), polietileno clorado y similares y sus mezclas. Los materiales preferidos para el segundo polímero incluyen polietileno y los polímeros estirénicos. Los materiales de polietileno preferidos son LDPE y HDPE, siendo LDPE el más preferido para muchas aplicaciones. Los materiales estirénicos preferidos son GPPS y HIPS.

Los materiales tales como el poliestireno son menos miscibles (o tienen un mayor grado de incompatibilidad), y por lo tanto se requeriría menos del segundo polímero para tener un precinto desprendible. Cuando se utiliza LDPE como el segundo polímero, por otra parte, normalmente es necesario relativamente más del segundo polímero. En una realización preferida, el LDPE comprende 20 a 40 por ciento en peso de la composición total.

Si se desea utilizar LDPE en la presente invención, se puede seleccionar cualquier LDPE. El LDPE preferido para uso en la presente invención tiene un índice de fluidez ( $I_2$ ) (determinado por ASTM D 1238, condición 190°C/2,16 kg), de 0,2 a 100 g/10 min. Más preferiblemente, el índice de fluidez es mayor que aproximadamente 0,2, lo más preferiblemente mayor que 0,5 g/10 min. El índice de fluidez es preferiblemente menor que aproximadamente 50, más preferiblemente menor que aproximadamente 20, y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 10 g/10 min. El LDPE preferido tendrá también una densidad (según se determina de acuerdo con ASTM D792) en el intervalo de 0,915 a 0,930 g/cc, preferiblemente 0,915 a 0,925 g/cc.

Dicho LDPE preferido se puede preparar en un reactor autoclave o tubular.

El segundo componente de la presente invención puede incluir también mezclas de LDPE/LDPE, por ejemplo, mezclas en las que una de las resinas de LDPE tiene un índice de fluidez relativamente mayor y la otra tiene un índice de fluidez menor y está más altamente ramificada. El componente con el mayor índice de fluidez se puede obtener a partir de un reactor tubular y un componente más ramificado con menor MI de la mezcla se puede añadir en una etapa de extrusión separada o utilizando un reactor tubular/autoclave paralelo en combinación con métodos especiales para controlar el índice de fluidez de cada reactor, tal como la recuperación de telómero en la corriente de reciclado o la adición de etileno de nueva aportación al reactor autoclave (AC), o cualquier otro método conocido en la técnica.

- Las composiciones de polímero de etileno de alta presión adecuadas para usar en la preparación de la composición de extrusión de la invención incluyen polietileno de baja densidad (homopolímero), etileno copolimerizado con al menos una  $\alpha$ -olefina, por ejemplo buteno y etileno copolimerizado con al menos un comonomero  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo y acetato de vinilo. Una técnica adecuada para preparar composiciones útiles de copolímero de etileno de alta presión ha descrita por McKinney et al. en la patente de EE.UU 4.599.392.
- Si bien se cree que ambos homopolímeros y copolímeros de etileno de alta presión son útiles en la invención, generalmente se prefiere el polietileno homopolímero..
- Para algunas aplicaciones se pueden preferir materiales a base de poliestireno para ser usados como el segundo polímero. Los GPPS y HIPS han demostrado ser muy inmiscibles (es decir, tienen un alto grado de incompatibilidad) en los PBPE. Así, cantidades relativamente pequeñas, (por ejemplo 2 a 20 por ciento en peso) de estos polímeros pueden usarse con el PBPE y producir todavía un precinto desprendible. Cuando la transparencia es importante se prefiere usar menos materiales de poliestireno, por ejemplo 2-5 por ciento en peso.
- También se ha observado que cuando se usan materiales que tienen un alto grado de incompatibilidad con el PBPE, como los materiales a base de poliestireno, el blanqueamiento por tensión ocurre cuando se retira el precinto. Por lo tanto, estos materiales pueden usarse para proporcionar precintos desprendibles que ponen de manifiesto la manipulación indebida.
- Las composiciones de la presente invención comprenderán al menos un componente elastómero o plastómero basado en propileno y un segundo polímero, tal como poliestireno o polietileno. El segundo material polímero comprenderá de dos a 95 por ciento en peso del material total. Cuando se usa polietileno como segundo material polímero, el polietileno comprenderá al menos aproximadamente 20 por ciento en peso, más preferiblemente (por facilidad de procesabilidad por el convertidor) cincuenta por ciento en peso, aún más preferiblemente 60, aún más preferiblemente 75 por ciento en peso de la composición total. El componente de polietileno comprenderá preferiblemente menos de 95 por ciento, más preferiblemente menos de 85 por ciento y más preferiblemente menos de 80 por ciento en peso de la composición total.
- En el caso de que se desee una baja temperatura de iniciación del termosellado y/o una alta resistencia a la pegajosidad en caliente, puede preferirse que el polietileno comprenda menos de aproximadamente 60 por ciento, preferiblemente menos de 40 por ciento e incluso más preferiblemente menos de 30 por ciento de la composición total.
- Cuando se usa poliestireno como segundo polímero, el poliestireno preferiblemente comprenderá de 2 a 20 por ciento en peso de la composición total, más preferiblemente de 2 a 10 por ciento en peso y todavía más preferiblemente de 2 a 5 por ciento en peso. El PBPE comprenderá al menos 5 por ciento, preferiblemente más de aproximadamente 15 por ciento, más preferiblemente al menos aproximadamente 25 por ciento en peso de la composición total. El PBPE comprenderá menos de 98 por ciento en peso de la composición total.
- En una realización cuando se usa polímero estirénico como segundo polímero, el polímero estirénico puede comprender de 2 a 5 por ciento en peso de la composición y el precinto desprendible se caracteriza por tener una turbidez inferior al 15% para películas de 60  $\mu\text{m}$  (micrómetros) según se determina por ASTM 1003.
- Los precintos de la presente invención se pueden fabricar mediante cualquier proceso, tal como procesos de películas de soplado, recubrimiento por extrusión, extrusión de láminas, moldeo por inyección o de película fundida. La capa del precinto desprendible puede ser preparada con cualquier espesor deseado, por ejemplo desde 1  $\mu\text{m}$  (micrómetro) hasta 3 mm. La capa sellante se puede usar como una monocapa, pero más típicamente será una capa de una estructura multicapa, por ejemplo una capa sellante de 10  $\mu\text{m}$  (micrómetros) con una capa de soporte de 30  $\mu\text{m}$  (micrómetros).
- Cuando la capa sellante (particularmente una capa sellante que comprende una mayoría de PBPE) se coextruye sobre un sustrato que está basado en PP, entonces toda la estructura será reciclable.
- Los precintos desprendibles fabricados a partir de las mezclas de la presente invención tendrán una resistencia del sellado al envejecimiento de 9 a 125 kg/m (0,5 a 7 libras/pulgada), de 9 a 89 kg/m (0,5 a 5 libras/pulgada), preferiblemente de 9 a 36 kg/m (0,5 a 2 libras/pulgada), según se determina usando el aparato de ensayo Topwave HT con un tiempo de permanencia de 0,5 segundos y una presión de barra 0,28 MPa (40 psi) usando un aparato de ensayo Instron con una tracción de 25,4 cm/minuto (10 pulgadas/minuto) después de al menos 24 horas de termosellado. Un experto en la técnica debe entender que la resistencia del precinto puede ser típicamente algo menor para envases flexibles y algo mayor para envases rígidos.
- Los precintos desprendibles de la presente invención tendrán una temperatura de iniciación del termosellado inferior a 120°C, preferiblemente inferior a 110°C, más preferiblemente inferior a 100°C. La temperatura de iniciación del termosellado se define como la temperatura mínima a la que se obtiene la resistencia del precinto de 9 kg/m (0,5 libras/pulgada) utilizando el aparato de ensayo Topwave HT con un tiempo de permanencia de 0,5 segundos y con

una presión de barra de 0,28 MPa (40 psi) con una tracción en el aparato de ensayo Instron de 25,4 cm/minuto (10 pulgadas/minuto) después de 24 horas de termosellado.

5 También debe entenderse que la composición de la presente invención también puede contener varios aditivos como se conoce generalmente en la técnica. Ejemplos de tales aditivos incluyen antioxidantes, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes de deslizamiento, agentes anti-adherencia, pigmentos o colorantes, coadyuvantes de procesamiento (tales como fluoropolímeros), catalizadores de reticulación, retardantes de llama, cargas y agentes espumantes.

Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente la presente invención.

EJEMPLOS: En la Tabla 1 se presenta una descripción de todas las resinas utilizadas en los Ejemplos.

Resina	Descripción	Comonomero	Índice de fluidez* (g/10 min)	Densidad (g/cc)	MFR** (g /10 min)
A	LDPE de alta presión	Ninguno	1,9	0,922	
B	LDPE de alta presión	Ninguno	4,15	0,924	
C	LDPE de alta presión	Ninguno	0,7	0,922	
D	PBPE	5% de etileno		0,888	2
E	PBPE	9% de etileno		0,876	8
F	PBPE	5% de etileno		0,888	8
G	PBPE	12% de etileno		0,8665	8
H	PBPE	9% de etileno		0,876	2
I	Copolímero aleatorio de polipropileno	Etileno		0,9	2
J	Poliestireno	Ninguno		1,05	7,5

\* Determinado usando ASTM D-1238 (2,16 kg, 190°C)  
 \*\* Determinado usando ASTM D-1238 (2,16 kg, 230°C) excepto para la resina J (5 kg, 200°C)

10

Se prepara una serie de estructuras que utilizan estos materiales y se puede medir la resistencia del precinto.

15 Ejemplo 1. El primer conjunto de estructuras es una estructura A/B/C en la que la capa A comprende una capa de refuerzo de nylon de 17,8 µm (0,7 milésimas de pulgada), la capa B es una capa de unión de 17,8 µm (0,7 milésimas de pulgada) que consiste en 85 por ciento de polietileno de ultra baja densidad ATTANE 4202 (I<sub>2</sub> 3,2, densidad 0,913 g/cc) mezclado con el polímero funcional AMPLIFY GR205 (polietileno injertado con anhídrido maleico con una densidad 0,962, I<sub>2</sub> 2,0), y la capa C es una capa sellante de 53,3 µm (2,1 milésimas de pulgada), como se indica en la Figura 1. Las estructuras se sellan usando una presión de barra de 0,28 MPa (40 psi) y un tiempo de permanencia de medio segundo, a las temperaturas indicadas. La resistencia del sellado se mide utilizando un aparato de ensayo de tracción Instron, con tracción a un ángulo de 90° desde el precinto a una velocidad de la cruceta de 25,4 cm (10 pulgadas)/minuto después de 24 horas de termosellado.

25 Ejemplo 2. Se prepara una segunda serie de estructuras en una estructura A/B en la que la capa A es una capa de 43,2 µm (1,7 milésimas de pulgada) que comprende un HDPE en fase gaseosa que tiene una densidad de 0,961 y un I<sub>2</sub> de 0,85 y la capa B es una capa de 7,6 µm (0,3 milésimas de pulgada) del sellante como se indica en la Figura 2. La resistencia del sellado de estas estructuras se determina como antes en el intervalo de temperaturas de sellado indicado en la Fig. 2.

30 Ejemplo 3. Se prepara una tercera serie de estructuras y se mide la resistencia del sellado. Se prepara una estructura A/B en la que la capa A es una capa de soporte de 50 µm de RCP y la capa B es una capa de 10 micrómetros de espesor hecha de una mezcla de 95 por ciento en peso de resina F y 5 por ciento en peso de resina J. Se prepara una segunda estructura A/B de la misma manera excepto que la capa B es una mezcla de 95 por ciento de resina E y 5 por ciento de resina J. Las estructuras se sellan sobre una lámina de homopolímero de polipropileno de 750 µm utilizando una presión de 0,5 N/mm<sup>2</sup> y un tiempo de permanencia de 2 segundos a diferentes temperaturas como se indica en la Figura 3. La resistencia del sellado se mide utilizando un aparato de ensayo de tracción Instron con tracción a un ángulo de 90° desde el precinto a una velocidad de la cruceta de 100 mm/minuto después de al menos 24 horas de termosellado. Los resultados se muestran en la Figura 3. Los valores de resistencia del sellado típicos obtenidos están en el intervalo de 2 a 10 N/15 mm en el intervalo de temperatura de 120 a 160°C, que demuestran la utilidad de la presente invención. Por otra parte, al desprender el precinto, son evidentes los efectos de blanqueamiento por tensión en su superficie.

35

## REIVINDICACIONES

1. Un precinto desprendible que comprende:
  - a. de aproximadamente 5 a aproximadamente 98 por ciento en peso de un plastómero o elastómero basado en propileno de calidad reactor que tiene una distribución de pesos moleculares de menos de 3,5;
  - 5 b. de aproximadamente 2 a aproximadamente 95 por ciento en peso de un segundo polímero seleccionado del grupo que consiste en polietileno, polibutileno y polímero estirénico y sus mezclas en el que el precinto desprendible tiene una temperatura de iniciación del termosellado inferior a 120°C cuando se sella a una presión de barra de 0,28 MPa (40 psi) con un tiempo de permanencia de 0,5 segundos.
- 10 2. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el segundo polímero es un polietileno seleccionado del grupo que consiste en polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de ultra o muy baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, copolímeros de etileno/acetato de vinilo y sus mezclas.
- 15 3. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el segundo polímero es un polímero estirénico seleccionado del grupo que consiste en poliestireno de uso general ("GPPS") y poliestireno de alto impacto ("HIPS"), interpolímeros de etileno-estireno (ESI), polímero de bloques estirénicos y sus mezclas.
4. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el elastómero o plastómero basado en propileno contiene de aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso del elastómero o plastómero basado en propileno de unidades derivadas de etileno.
- 20 5. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el elastómero o plastómero basado en propileno tiene un calor de fusión inferior a 90 J/g como se determina por DSC.
6. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el elastómero o plastómero basado en propileno tiene un calor de fusión inferior a 70 J/g como se determina por DSC.
7. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el segundo polímero es un polietileno de baja densidad.
- 25 8. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el segundo polímero es un copolímero de etileno/acetato de vinilo.
9. El precinto desprendible de la reivindicación 1, que comprende además uno o más aditivos de un grupo que comprende antioxidantes, estabilizadores frente a la luz ultravioleta, estabilizadores térmicos, agentes deslizantes, agentes anti-adherencia, pigmentos o colorantes, coadyuvantes de procesamiento (tales como fluoropolímeros), catalizadores de reticulación, retardantes de llama, cargas y agentes espumantes.
- 30 10. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el precinto tiene una resistencia del sellado en el intervalo de 9 a 89 kg/m (0,5 a 5 libras/pulgada), medida de acuerdo con ASTM F88-94.
11. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el precinto tiene una resistencia de sellado en el intervalo de 27 a 54 kg/m (1,5 a 3 libras/pulgada), medida de acuerdo con ASTM F88-94.
- 35 12. El precinto desprendible de la reivindicación 7, en el que el LDPE comprende de 20 a 40 por ciento en peso de la composición total.
13. El precinto desprendible de la reivindicación 3, en el que el polímero estirénico comprende de 2 a 20 por ciento en peso de la composición total.
- 40 14.. El precinto de la reivindicación 13, en el que el polímero estirénico comprende de 2 al 5 por ciento en peso de la composición y el precinto desprendible se caracteriza por tener una turbidez inferior a 15% para películas de 60 µm (micrómetros) según se determina por ASTM 1003.
15. El precinto desprendible de la reivindicación 2, que comprende además polibutileno.
16. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el precinto tiene una resistencia del sellado en el intervalo de 9 a 125 kg/m (0,5 a 7 libras/pulgada), medida de acuerdo con ASTM F88-94.
- 45 17. El precinto desprendible de la reivindicación 7, en el que el LDPE comprende de 10 a 40 por ciento en peso de la composición total.
18. El precinto desprendible de la reivindicación 1, en el que el precinto desprendible tiene una temperatura de iniciación del termosellado inferior a 100°C.

Fig. 1  
Curvas de resistencia del termosellado  
Precintos desprendibles

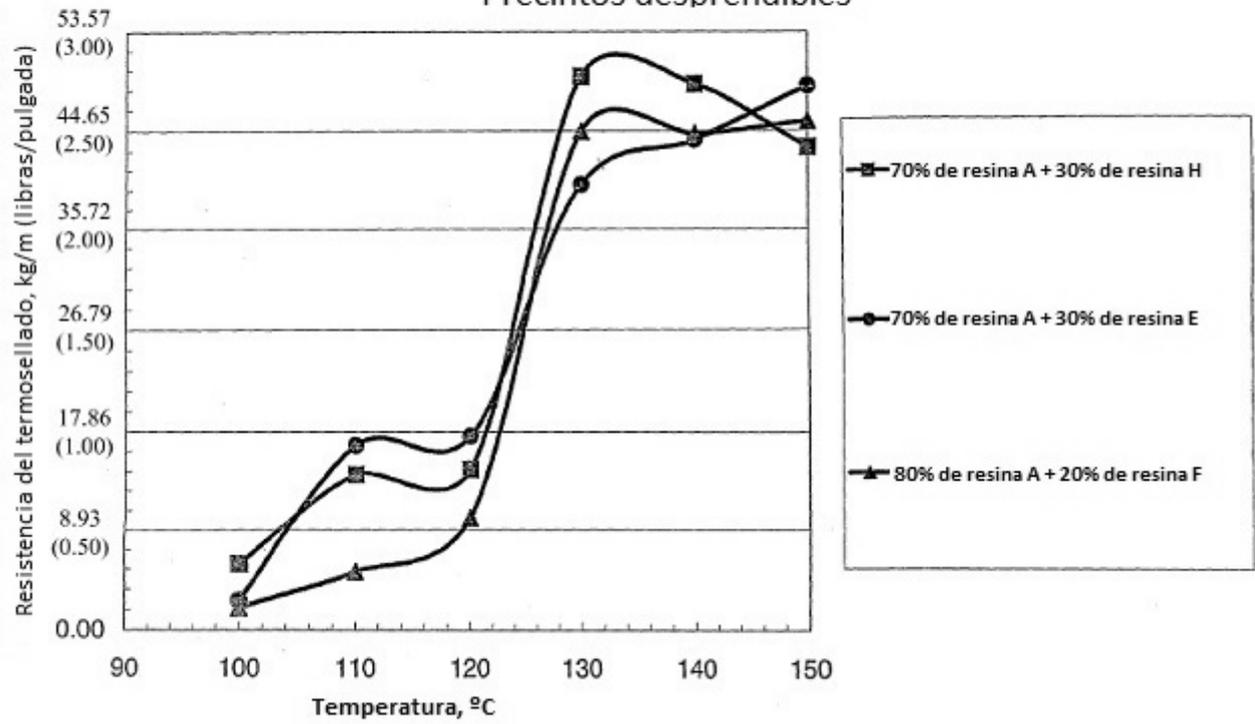


Fig. 2

Gráfico de termosellado (Precintos desprendibles)

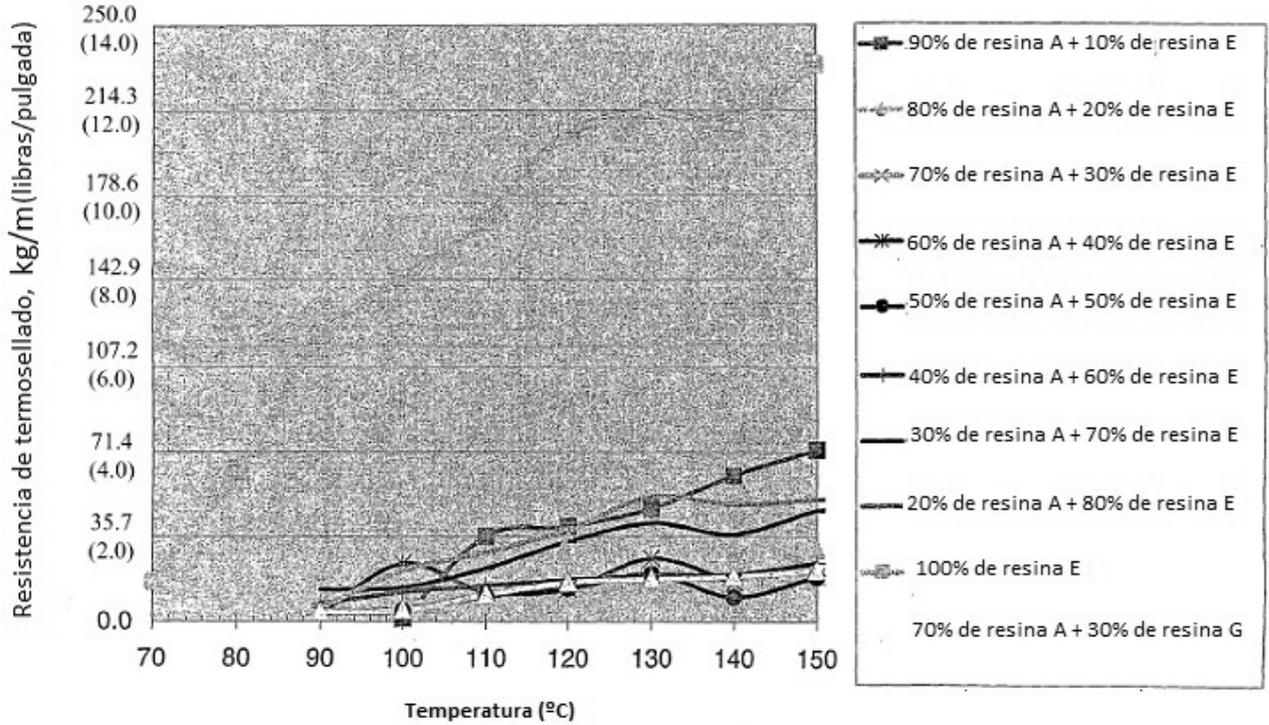


Fig. 2

Gráfico de termosellado (Precintos desprendibles)

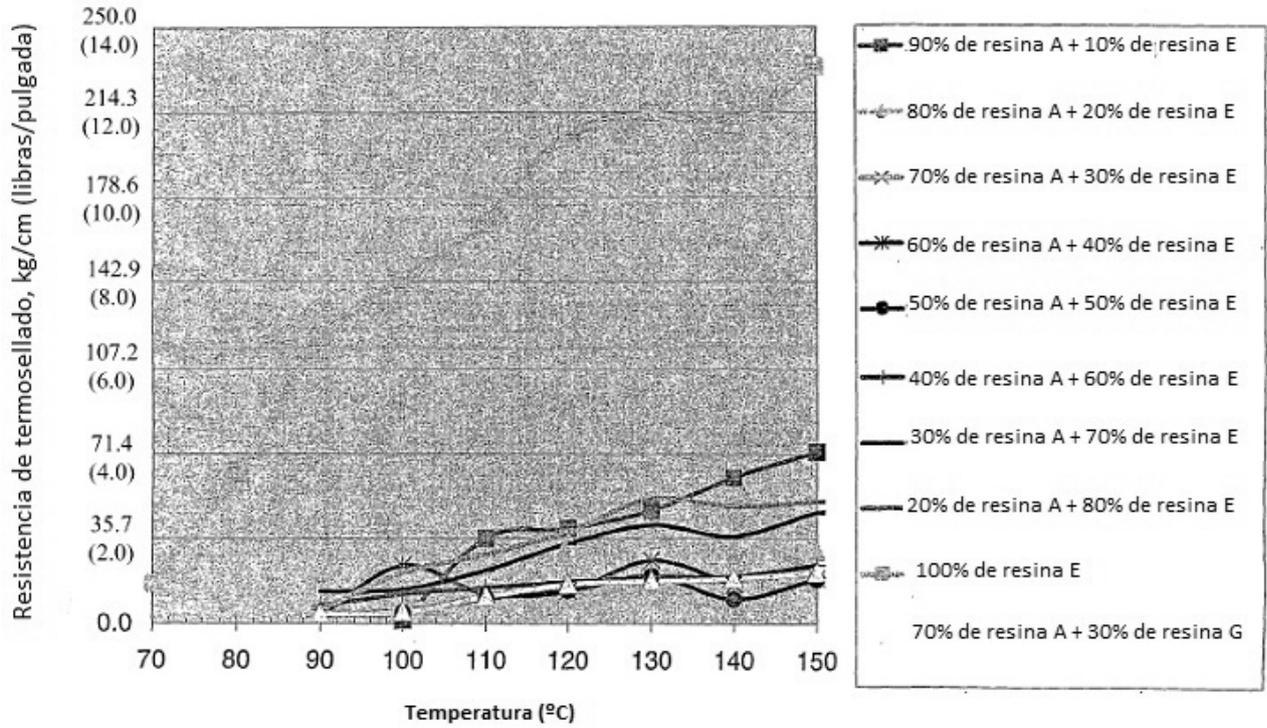


Fig. 3

Curvas de desprendimientos de una película sobre una lámina de polipropileno (PP)

