

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 768**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/30** (2006.01)

**B65D 65/22** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.07.2011 PCT/US2011/042950**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12003510**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2011 E 11743395 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2588319**

54 Título: **Cubiertas elásticas fabricadas con formulaciones ricas en ULDPE**

30 Prioridad:  
**02.07.2010 WO PCT/ES2010/070457**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.12.2018**

73 Titular/es:  
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:  
**BENSASON, SELIM;  
MAYER, ANDREAS y  
MANRIQUE, ANTONIO**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 693 768 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

Cubiertas elásticas fabricadas con formulaciones ricas en ULDPE

**Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

- 5 Esta invención está relacionada con cubiertas elásticas. En un aspecto, la invención está relacionada con cubiertas elásticas multicapa, mientras que en otro aspecto la invención está relacionada con cubiertas elásticas en las que cada una de las capas es rica en polietileno de ultra baja densidad (ULDPE).

**Descripción de la técnica relacionada**

- 10 Las formulaciones de película de poliolefina utilizadas en aplicaciones industriales de embalaje tipo cubierta elástica requieren un compromiso adecuado entre la recuperación elástica durante el embalaje y la estabilidad de la carga durante el transporte y almacenamiento. La recuperación elástica en términos de diseño con resina está relacionada con resinas de cristalinidad baja o más baja, mientras que la estabilidad de la carga está relacionada con resinas de cristalinidad alta o más alta.

- 15 Las estructuras de película de embalaje industrial tipo cubierta elástica se han utilizado comercialmente durante muchos años y típicamente están basadas en formulaciones de película ricas en etilenvinilacetato (EVA), es decir, formulaciones en las que más del 50 por ciento en peso (% en peso) es EVA. El diseño típico de película hoy en día es una estructura coextrusionada de 3 capas basada en una capa central de EVA (que más comúnmente comprende un EVA con un contenido de unidades derivadas del acetato de vinilo (VA) de 7,5 a 18% en peso), y capas externas basadas en mezclas ricas en polietileno lineal de baja densidad catalizado con metaloceno (mLLDPE). Este tipo de estructura de película tiene un buen rendimiento en líneas de embalaje, pero a expensas del rendimiento en almacenamiento y transporte. Específicamente, la elasticidad residual de estas películas después del proceso de estiramiento y aplicación sigue siendo alta y, por lo tanto, el rendimiento en estabilidad de la carga es limitado, y las resinas EVA son débiles en cuanto a sus propiedades de protección como película sobre pálet, como perforación, propagación de rasgaduras y rendimiento en la prueba de impacto por caída de dardo.

- 25 El documento WO 2009/109367 enseña estructuras de película coextrusionada fabricadas utilizando 10 a 95% en peso de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con un alto índice de fluidez (MIR) en la capa central de una estructura multicapa de película soplada extrusionada para brindar un procesamiento fácil y películas fuertes y altamente transparentes. El LLDPE se caracteriza por tener, entre otras propiedades, una densidad de 0,91 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fluidez (I<sub>2</sub>) de 0,05 a 1 gramo por cada 10 minutos (g/10 min), y un MIR (I<sub>21</sub>/I<sub>2</sub>) de más de 35. Las capas externas de la estructura de la película multicapa comprenden al menos el 85% en peso de polietileno (PE) lineal, del cual al menos el 75% en peso es un LLDPE con un índice de fluidez (MI) de menos de 35 y no menos del 15% en peso es un polietileno de alta presión (HPPE).

- 35 El documento US 2005/0037219 enseña un tubo coextrusionado de película soplada para usar como película de cubierta elástica, en el cual la capa central de la película comprende EVA o un polímero que comprende unidades derivadas de etileno, y el polímero tiene (1) un MI de 0,05 a 20 g/10 min, (2) al menos 10 por cada 1,000 átomos de C de ramificaciones de cadena corta que contienen 5 átomos de carbono o menos, (3) una densidad de 0,90 a 0,94 g/cm<sup>3</sup>, y (4) un tiempo de relajación de al menos 10 segundos. Las capas externas comprenden al menos 60% en peso de LLDPE con una densidad de 0,91 a 0,94 g/cm<sup>3</sup> y materiales extraíbles con hexano de menos del 1,5% en peso.

- 40 El documento EP 1 332 868 B1 enseña una película multicapa que se puede utilizar en aplicaciones de cubierta elástica, comprendiendo la película una capa central (B) que comprende (1) 10-90% en peso de LLDPE con una densidad menor a 0,920 kg/m<sup>3</sup> y 90-10% en peso de un copolímero de propileno que comprende 0,3-18% en peso de unidades derivadas de etileno y/o al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> y 82-97,7% en peso de unidades derivadas del propileno, o bien (2) 60-90% en peso de LLDPE con una densidad menor a 0,920 kg/m<sup>3</sup> y 40-10% en peso de un EVA que comprende 5-35% en peso unidades derivadas de VA y 65-95% en peso unidades derivadas del etileno. Una capa externa (A) comprende polietileno de baja densidad (LDPE) con una densidad de 910 a 940 kg/m<sup>3</sup>, un punto de fusión de 106 a 125°C, y un índice de fluidez (190°C/2,16 kg, MFR) de 0,1 a 1 g/10 min. La otra capa externa (C) comprende una composición de uno o más copolímeros de propileno/etileno, propileno/buteno y propileno/etileno/ $\alpha$ -olefina, donde la composición tiene un MFR de 0,5 a 10 g/10 min y una temperatura de fusión de 128 a 145°C.

- 50 El documento WO 00/37543 enseña una película de tres capas que utiliza una mezcla de copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina de baja densidad producido con metaloceno y una cantidad predominante de EVA con un alto contenido de VA en la capa central, y una mezcla de copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina y una cantidad predominante de EVA con un bajo contenido de VA en las capas externas. Las capas externas también comprenden dióxido de silicón como un modificador de fricción antibloqueo.

- 55 Las películas de embalaje industriales tipo cubierta elástica que exhiben buen rendimiento en materia de embalaje y de almacenamiento y transporte son de interés continuo.

**Compendio de la invención**

En una realización, la invención es una estructura de película multicapa basada en formulaciones ricas en ULDPE. Estas resinas, que incluyen grados comerciales europeos actuales, como ATTANE SL 4100 y 4102 disponibles en The Dow Chemical Company, ofrecen mejores propiedades mecánicas que las resinas de EVA de incumbencia; por ejemplo, ofrecen una ventaja de rendimiento significativa desde un punto de vista de almacenamiento y transporte de cargas. Este potencial de mejor rendimiento en protección también se puede combinar con un rendimiento adecuado en elasticidad y velocidad de recuperación en máquinas de embalaje.

Resulta importante para el éxito de un rendimiento adecuado de la máquina de embalaje la cristalinidad general de la película expresada en densidades de capa y de película, donde los polímeros de alta densidad exhiben un carácter más cristalino y los polímeros de menor densidad exhiben un carácter más amorfo. Con respecto a las películas comerciales de incumbencia, la invención está basada en capas centrales ricas en ULDPE que comprenden una mezcla que comprende, en porcentaje en peso, predominantemente ULDPE en combinación con EVA. Esto tiene como resultado una capa central de cristalinidad más alta, que luego se puede compensar con una composición de capa externa de menor cristalinidad. En lugar de las capas externas ricas en mLLDPE de la película de embalaje tipo cubierta elástica de incumbencia, las capas externas de las películas de la invención tienen una cristalinidad reducida a causa de sus formulaciones ricas en ULDPE.

En una realización, la invención es una película de embalaje multicapa tipo cubierta elástica con una densidad general que no supera los 0,920 g/cc y que comprende:

A. Una capa central que comprende:

1. Al menos 50% en peso de ULDPE con una densidad de 0,903 a 0,913 g/cm<sup>3</sup>; y EVA con un contenido de VA de 5 a 20% en peso presente en una cantidad que no supere el 50% en peso de la capa; y

B. Dos capas externas, cada una de las cuales comprende:

1. Al menos 75% en peso de ULDPE con una densidad de 0,903 a 0,913 g/cm<sup>3</sup>; y

2. LDPE con una densidad de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> y que está presente en una cantidad no superior al 25% en peso,

en donde el ULDPE es un interpolímero de etileno/alfa-olefina, en donde la alfa-olefina es una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> lineal, ramificada o cíclica.

En una realización, la película comprende tres capas de película. En una realización de película de tres capas, la película comprende una capa central y dos capas externas.

En una realización, la película comprende más de tres capas de película. En una realización con más de tres capas, la película comprende varias capas centrales y dos capas externas. En una realización con más de tres capas, cada capa central tiene la misma composición que las otras capas centrales. En una realización con más de tres capas, al menos una capa central es distinta de las otras capas centrales. En una realización con más de tres capas, cada capa externa tiene la misma composición que la otra capa externa. En una realización, cada capa externa tiene una composición diferente de la otra capa externa. En una realización con más de tres capas, la película comprende al menos una capa que no es ni una capa de película central ni una capa de película externa.

**Descripción detallada de la realización preferida****Definiciones**

A menos que se indique lo contrario, que quede implícito en el contexto, o que sea costumbre en la técnica, todas las partes y los porcentajes están basados en peso y todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación de esta descripción.

Los rangos numéricos en esta descripción son aproximados y, por lo tanto, podrían incluir valores que se encuentran fuera del rango a menos que se indique lo contrario. Los rangos numéricos incluyen todos los valores, valores inferiores y superiores inclusive, en incrementos de una unidad, siempre y cuando exista una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Por ejemplo, si una propiedad física, de composición, u otra, como, por ejemplo, el peso molecular, etc., va de 100 a 1.000, entonces todos los valores individuales, como 100, 101, 102, etc., y subrangos, como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., se enumeran expresamente. Para los rangos que contienen valores menores de uno o que contienen números fraccionarios mayores a uno (por ejemplo, 1,1; 1,5; etc.), se considera que una unidad es 0,0001; 0,001; 0,01 o 0,1, según corresponda. Para los rangos que contienen números de un solo dígito menores de diez (por ejemplo, 1 al 5), típicamente se considera que una unidad es 0,1. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados deben considerarse declaradas expresamente en esta descripción. Se proporcionan rangos numéricos en esta descripción para, entre otros, las cantidades proporcionales de capas centrales y externas y las cantidades proporcionales de diversas resinas en una capa.

Película "multicapa" y términos similares se refieren a una película que comprende dos o más capas de película.

Cada capa de película puede ser igual o diferente en cuanto a composición y espesor.

"Superficie de cara" y términos similares se utilizan para distinguir de la "superficie de borde". Por ejemplo, si es de forma o configuración rectangular, una capa, por ejemplo, una película, comprenderá dos superficies de cara opuestas unidas por cuatro superficies de borde (dos pares opuestos de superficies de borde, cada par cruzándose con el otro par en ángulos rectos). Si es de configuración circular, entonces la capa comprenderá dos superficies de cara opuestas unidas por una superficie de borde continua.

"Composición" y términos similares se refieren a una mezcla de dos o más componentes.

"Mezcla de polímeros" y términos similares se refieren a una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede o no ser miscible. Dicha mezcla puede o no estar separada en fases. Dicha mezcla puede o no contener una configuración de dominio o más, según lo determine una espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica.

El término "polímero" (y términos similares) es un compuesto macromolecular preparado mediante la reacción (es decir, la polimerización) de monómeros del mismo tipo o de tipos distintos. "Polímero" incluye homopolímeros e interpolímeros.

Un "interpolímero" es un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Este término genérico incluye copolímeros, que por lo general se utiliza para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes y polímeros preparados a partir de más de dos monómeros diferentes, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

"Polioléfina", "polímero con base de olefina" y términos similares se refieren a un polímero que contiene, en su forma polimerizada, un porcentaje de peso que es mayormente una olefina, por ejemplo etileno o propileno, basado en el peso total del polímero. Algunos ejemplos no taxativos de polímeros con base de olefina incluyen los polímeros con base de etileno y los polímeros con base de propileno.

"Rico en ULDPE" y términos similares se refieren a que una formulación, capa de película, etc. comprende más del 50% en peso de ULDPE.

"Cristalino" y términos similares, como se aplican a un polímero, se refieren a un polímero o segmento de un polímero que posee una transición de primer orden o punto de fusión cristalino ( $T_m$ ) determinado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) o una técnica equivalente. El término se puede utilizar de manera intercambiable con el término "semicristalino". Los cristales pueden existir como pilas de cristales laminares compactos, laminillas que forman los brazos de esferulitas, o como cristales micelares con hebras o laminares aislados.

"Amorfo" y términos similares, aplicados a un polímero, se refieren a un polímero que no tiene un punto de fusión cristalino determinado mediante DSC o una técnica equivalente.

#### ULDPE

Estos polímeros termoplásticos son interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina. Típicamente, la  $\alpha$ -olefina es una o más, preferiblemente una, de una  $\alpha$ -olefina  $C_{3-20}$  lineal, ramificada o cíclica. Algunos ejemplos de  $\alpha$ -olefinas  $C_{3-20}$  incluyen propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, y 1-octadeceno. Las  $\alpha$ -olefinas también pueden contener una estructura cíclica, como el ciclohexano o el ciclopentano, lo que tiene como resultado una  $\alpha$ -olefina como 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclohexano) y vinil ciclohexano. Si bien no son  $\alpha$ -olefinas en el sentido clásico del término, a los fines de esta invención, se considera que ciertas olefinas cíclicas, como el norborneno y olefinas relacionadas, son  $\alpha$ -olefinas y se pueden utilizar en lugar de algunas de las  $\alpha$ -olefinas descritas anteriormente, o todas ellas. A modo ilustrativo, los copolímeros de poliolefina incluyen etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, y similares. A modo ilustrativo, los terpolímeros incluyen etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno, y etileno/buteno/estireno.

El ULDPE utilizado en la práctica de esta invención tiene una densidad, medida por ASTM D792, de 0,903 a 0,913 g/cm<sup>3</sup>.

Algunos ejemplos específicos de ULDPE útiles en esta invención incluyen ATTANE® 4606G, 4647G, SL 4100G, SL 4101 G y SL 4102G; DOWLEX® 2103, 2045, 5056 y 4056; y copolímeros AFFINITY® 1880 de etileno/1-octeno o etileno/1-hexeno fabricados por The Dow Chemical Company).

#### LDPE

El LDPE utilizado en la práctica de esta invención se puede fabricar mediante procesos conocidos, o se puede obtener comercialmente. El LDPE se fabrica utilizando un proceso de polimerización por radicales libres a alta presión. De manera alternativa, el LDPE apto para su uso en la práctica de la presente invención se puede obtener comercialmente de diversos fabricantes. Por ejemplo, se puede comprar LDPE a The Dow Chemical Company como DOW® LDPE

150E, 303, 310, 421, 515, 535 y de muchos otros grados, y a LyondellBasell Industries bajo los nombres comerciales LUPOLEN® y PETROTHENE®. El LDPE apto para su uso en esta invención típicamente tiene un MI (índice de fluidez, ASTM D1238, Condición 190/2,16) de 4 a 15 gramos por 10 minutos (g/10 min) y una densidad de 0,915-0,925 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D792).

5 EVA

El etilenvinilacetato es un polímero conocido y de amplia disponibilidad comercial, por ejemplo, las resinas de EVA ELVAX® disponibles en DuPont. El contenido de acetato de vinilo de las resinas de EVA utilizadas en la práctica de esta invención puede variar en gran medida, pero típicamente el contenido mínimo de acetato de vinilo es de al menos 5% en peso. El contenido máximo de acetato de vinilo de las resinas de EVA utilizadas en la práctica de esta invención también puede variar en gran medida, pero típicamente no supera el 20% en peso.

10

Capa central

La capa central, o las capas centrales, de la película de embalaje multicapa tipo cubierta elástica de esta invención comprende en su mayoría ULDPE y una minoría de EVA. En una realización, la capa central comprende 90, 75 o 50% en peso o más de ULDPE, y el contenido de EVA comprende no más del 50, típicamente no más del 25, e incluso más típicamente, no más del 10% en peso de la capa. En una realización, la capa central comprende al menos 50% en peso de ULDPE con una densidad de 0,900 a 0,920 g/cm<sup>3</sup> y EVA con un contenido de VA de 5 a 20% en peso.

15

Las capas centrales de las películas de cubierta elástica de esta invención no necesariamente deben estar siempre situadas como una capa interior de la película. A modo de ejemplos no limitantes, si la película de cubierta elástica es una película de una sola capa o de dos capas, entonces la capa central de la película necesariamente constituirá una capa externa de la película de cubierta elástica.

20

Capas externas

Las capas externas de la película de embalaje multicapa tipo cubierta elástica de esta invención también comprenden en su mayoría ULDPE y una minoría de LDPE.

25

En una realización, una de las capas externas, o ambas, comprende 90 o 75% en peso o más de ULDPE, y el contenido de LDPE comprende no más del 25, e incluso más típicamente, no más del 10% en peso de una o ambas capas.

La composición de una capa externa puede ser igual o distinta de la composición de la otra capa externa.

Las capas externas de las películas de cubierta elástica de esta invención no necesariamente deben estar siempre situadas como una capa exterior de la película. A modo de ejemplo no limitante, si la película de cubierta elástica es una película multicapa que comprende una capa o más que no sean una capa central o externa, por ejemplo, una capa de película de barrera de humedad o de oxígeno, como una capa que comprende cloruro de polivinilideno o etileno alcohol vinílico, entonces la capa de película de barrera se puede situar como una capa externa o exterior. Preferiblemente, las capas de película externas de esta invención se sitúan en la capa de cubierta elástica como capas exteriores.

30

Capas de película que no son las capas centrales y externas

En una realización de la invención, una película de embalaje multicapa tipo cubierta elástica comprende al menos una de una capa central y una capa externa según se describe anteriormente y una o más capas de película adicionales. Estas capas de película adicionales se incorporan para varios fines, por ejemplo, barreras contra el agua y/o el oxígeno, fuerza mecánica, resistencia química, etc., y típicamente se incorporan como una capa interior de la película de embalaje. Estas capas se utilizan de maneras conocidas y en cantidades conocidas.

35

40 Película de embalaje multicapa tipo cubierta elástica

Las películas de esta invención comprenden al menos una capa central y dos capas externas. En una película de tres capas (A/B/C), una superficie de cara de una capa externa (A) está en contacto directo con una superficie de cara de la capa central (B), mientras que la otra superficie de cara de la capa central (B) se encuentra en contacto directo con una superficie de cara de la otra capa externa (C). Las capas externas A y C pueden ser iguales o diferentes. En estas estructuras de película de tres capas, la capa central típicamente comprende 50 o más por ciento de peso de la película entera, y el peso de las capas externas combinadas es menos de 50% en peso de la película completa, y típicamente cada capa externa comprende el mismo porcentaje de peso de la película completa. Por ejemplo, si la capa central comprende 60% en peso de la película, entonces cada capa externa comprende 20% en peso de la película (aunque cada capa externa puede comprender un porcentaje de peso distinto de la película, por ejemplo, 25 y 15% en peso).

45

Se pueden interponer capas entre la capa central y las capas externas por cualquier cantidad de razones, por ejemplo, rendimiento, economía, etc. En una realización, la estructura de película comprende 5, 7 o más capas. Si bien estas construcciones alternativas comprenden solamente dos capas externas, pueden comprender más de una capa central. Por ejemplo, una estructura de película de cinco capas puede comprender una capa central en contacto con dos capas adhesivas opuestas, cada una de las cuales está en contacto directo con una capa externa, por ejemplo, A/D/C/D/C,

50

5 donde la capa adhesiva está designada D. Las dos capas externas pueden ser iguales o diferentes, y las dos capas adhesivas pueden ser iguales o diferentes. En una construcción alternativa de cinco capas, las capas en contacto con las capas externas son una capa central, cada una de las cuales está en contacto con una capa de centro separadora, por ejemplo, A/B/D/B/C, donde la capa de centro se designa D. Aquí, también, cada capa externa (A, C) puede ser igual o distinta, y cada capa central (B) puede ser igual o distinta. En cada una de estas construcciones que comprende más de tres capas, la capa central, o combinación de capas centrales si es que tiene más de una, comprende al menos el 50% en peso del peso de la película.

10 La densidad de la película, en oposición con la densidad de las capas individuales, es no mayor que 0,920, típicamente no mayor que 0,917, e incluso más típicamente no mayor que 0,912 g/cc. La densidad promedio de un pedazo de película dada se puede medir cortando primero la película, con un cuchillo o unas tijeras, en pedazos pequeños o tiras de unos pocos milímetros, típicamente de un tamaño cercano a los pélets de materia prima, por ejemplo, de 5 a 10 mm. Luego, estos pedazos de película se moldean por compresión en placas con dimensiones de largo por ancho por espesor en milímetros de 32 por 32 por 2 según las normas internacionales ISO 293 e ISO 187. Las placas se cortan a un tamaño adecuado con un cuchillo, y se mide la densidad utilizando el procedimiento de ASTM D792-08. Se utiliza isopropanol como el líquido para el método de Arquímedes. Se toman tres muestras para una lectura de densidad promedio en g/cm<sup>3</sup>. La densidad a temperatura de recocido se mide entre 48 y 80 horas después de moldear la placa. La lectura de densidad rápida se mide entre 15 minutos y 1 hora después de moldear la placa.

20 El espesor de las películas es de 50 a 200, preferentemente 70 a 140µm (micrones), y el espesor típicamente lo determinan el uso previsto y las propiedades de la película. Típicamente, el espesor de cada capa de la película no supera el 30 a 80 por ciento del espesor total de la película, y el espesor de la capa central típicamente es mayor que el de cualquier capa externa individual.

Cada capa de la película puede comprender uno o más aditivos y/o cargas, tales como, pero sin limitarse a ellos, agentes antibloqueo o deslizantes, agentes de pegajosidad, antioxidantes, colorantes, estabilizadores UV y aditivos de procesamiento.

25 Estos aditivos y cargas se utilizan en cantidades conocidas y de maneras conocidas.

Las películas se fabrican mediante métodos conocidos, por ejemplo, coextrusión o laminación, y se utilizan en aplicaciones conocidas.

Películas de embalaje tipo cubierta elástica representativas, incluyen, pero no se limitan a,

B. Una película de tres capas que comprende:

30 1. Dos capas externas, cada una de las cuales comprende:

a. 10-25% en peso de la película, y

b. 75% en peso o más de ULDPE con una densidad de 0,903 a 0,913 g/cm<sup>3</sup> y no más de 25% en peso de LDPE con una densidad de 0,915-0,925 g/cc, y

2. Una capa central que comprende:

35 a. 80-50% en peso de la película, y

b. al menos 50% en peso de ULDPE con una densidad de 0,903 a 0,913 g/cm<sup>3</sup> y hasta 50% en peso de EVA con un contenido de VA de 5 a 20% en peso; y

F. Una película de cinco capas que comprende:

1. Dos capas externas, cada una de las cuales comprende:

40 a. 10-25% en peso de la película, y

b. al menos 75% en peso de ULDPE con una densidad de 0,903 a 0,913 g/cm<sup>3</sup>, y no más del 25% en peso de LDPE con una densidad de 0,915 a -0,925 g/cm<sup>3</sup>;

2. Dos capas centrales, cada una de las cuales comprende:

a. 10-25% en peso de la película, y

45 b. al menos 50% en peso de ULDPE con una densidad de 0,903 a 0,913 g/cm<sup>3</sup>, y hasta 50% en peso de EVA que comprende 5-20% en peso de acetato de vinilo;

3. Una capa central que comprende:

a.70-25% en peso de la película, y

b.al menos 50% en peso de ULDPE con una densidad de 0,903 a 0,913 g/cm<sup>3</sup> y no más de 50% en peso de EVA que comprende 5-20% en peso de acetato de vinilo.

Realizaciones específicas

5 Evaluación de rendimiento de resinas clave

Se utilizan como grados de rendimiento de referencia resinas de EVA seleccionadas con un nivel de VA típico entre 5 y 18% en peso y como se conocen en el mercado para la producción de estructuras de película de cubierta elástica. Dichas resinas se utilizan típicamente en la(s) capa(s) central(es) de películas coextrusionadas de típicamente 3 a 5 o más capas a niveles de composición total de la película que típicamente superan el 30, e incluso más típicamente a niveles por encima del 50% en peso:

- 10 – Resina A: GREENFLEX® FD20 Copolímero de EVA con 5% en peso de VA, MI<sub>2</sub> de 0,5 g/10min (ASTM D1238)
- Resina B: NEXXSTAR\* 00111 Copolímero de EVA con 7,5% en peso de VA, MI<sub>2</sub> de 0,5 g/10min
- 15 – Resina C: GREENFLEX® FF45 Copolímero de EVA con 14% en peso de VA, MI<sub>2</sub> de 0,7 g/10min (IS01133)
- Resina D: GREENFLEX® FD53 Copolímero de EVA con 17% en peso de VA, MI<sub>2</sub> de 0,47 g/10min (ASTM D1238)

a compararse con estos grados de ULDPE:

- 20 – Resina E: ATTANE SL 4100G Copolímero de PE y octeno de ultra baja densidad con densidad de 0,912 g/cc y MI<sub>2</sub> de 1,0 g/10min
- Resina F: ATTANE SL 4102G Copolímero de PE y octeno de ultra baja densidad con densidad de 0,905 g/cc y MI<sub>2</sub> de 1,0 g/10min

GREENFLEX® es una marca registrada de POLIMERI EUROPA

NEXXSTAR\* es una marca registrada de ExxonMobil Chemical

25 Se producen estructuras de película monocapa a partir de estas resinas en una línea de coextrusión de película soplada Dr. Collin con un extrusor estándar de un solo tornillo de 30 mm de diámetro y un troquel monocapa de 60 mm de diámetro.

Espesor de película monocapa	60 µm
Salida de monocapa	7 kg/h
Índice de soplado	3:1
Diámetro del troquel	60 mm
Espacio de troquel	1,2 mm
Altura de línea de enfriamiento	~200 mm
Temperaturas de fusión	~210 °C

30 Dado que las resinas utilizadas en estos ejemplos tienen un grado de cristalinidad relativamente bajo, algunas de las películas desarrollan efectos de bloqueo bastante marcados durante la fabricación. No se agregan aditivos antibloqueo a las formulaciones de la película. En algunos casos en los que, después de colapsar una burbuja, no resulta posible separar las capas, el problema se soluciona colapsando películas con un espesor de pared de 30 µm e introduciendo láminas de separación en la enrolladora.

35 La determinación de los niveles de recuperación elástica es un criterio clave para describir el rendimiento de la máquina de embalaje en condiciones de laboratorio. Se pueden generar datos según el ensayo estándar ASTM D5459-95. Las

## ES 2 693 768 T3

mediciones se realizan a niveles de esfuerzo del 50%. Detalles del ensayo: se corta una muestra de 127 x 15 mm de la película en dirección transversal y se coloca entre las abrazaderas a una separación de 127 mm. Luego, la muestra se estira a una velocidad de 127 mm/min hasta el 50% del esfuerzo final, y se mantiene así durante 60 segundos (s) para relajación. Luego, se devuelve la cruceta a la separación original de las abrazaderas y se mantiene la muestra así a 0% esfuerzo durante otro período de relajación de 180 s antes de comenzar con el segundo ciclo de elongación. Los valores de recuperación elástica se pueden determinar entonces según se describe en el estándar de ensayo. Los datos de las resinas y películas fabricadas a partir de ellas, seleccionadas se miden en dirección transversal a la película y muestran un rango de rendimiento comparable:

- 5
- Resina A: 88,5%
- 10
- Resina B: 89,1%
  - Resina C: 89,4%
  - Resina D: 89,9%
  - Resina E: 87,9%
  - Resina F: 89,2%
- 15
- Además de los valores de recuperación elástica, se eligen estos otros parámetros de película para describir comportamientos clave de rendimiento en embalaje:
- Impacto por caída de dardo — método A: ISO 7765-1
  - Propagación de rasgaduras Elmendorf (en dirección transversal = CD y en dirección de la máquina = MD): ASTM D792
- 20
- Resistencia a perforaciones: ASTM D-5748

Valores de impacto por caída de dardo de las resinas y películas fabricadas a partir de ellas, seleccionadas:

- Resina A: 454 g
  - Resina B: 697 g
  - Resina C: 1056 g
- 25
- Resina D: 1086 g
  - Resina E: 1679 g

Valores de propagación de rasgaduras Elmendorf (CD / MD) de las resinas y películas fabricadas a partir de ellas, seleccionadas:

- Resina A: 158 / 102 g
- 30
- Resina B: 98 / 62 g
  - Resina C: 113 / 73 g
  - Resina D: 118 / 74 g
  - Resina E: 1340 / 1180 g.
  - Resina F: 1140 / 1070 g

35 Resistencia a perforaciones de las resinas y películas fabricadas a partir de ellas, seleccionadas:

- Resina A: 6,4 J/cm<sup>3</sup>
  - Resina B: 7,7 J/cm<sup>3</sup>
  - Resina C: 14,5 J/cm<sup>3</sup>
  - Resina D: 17,5 J/cm<sup>3</sup>
- 40
- Resina E: 10,6 J/cm<sup>3</sup>

## ES 2 693 768 T3

- Resina F: 15,8 J/cm<sup>3</sup>

Evaluación comparativa de estructuras de películas de la industria

Se producen estructuras de película coextrusionada de tres capas en una línea de extrusión Hosokawa Alpine. Configuración de la línea de extrusión:

- 5
- Extrusores: 2 x 65 (posición de capas externas A y C) + 1 x 90 (posición de capa central B)/ mm, todas 30 L/D
  - Troquel: 300 (diámetro) x 1,5 (espacio) / mm
  - Temperaturas de fusión: aprox. 220 °C
  - Enfriamiento de burbuja: anillo de aire único elevado, IBC
- 10
- Unidad de arrastre: refuerzos laterales hasta 400 mm
- Velocidad de salida: total = 350 kg/h; 2 x 70 kg/h para las capas externas y 210 kg/h para la capa central 100 µm
  - Espesor de película:
  - Distribución de capas: A - B - C = 20 - 60 - 20%
- 15
- Resinas adicionales utilizadas:
- Resina G: ESCORENE\* FL 00014 Copolímero de EVA con 14% en peso de VA, MI<sub>2</sub> de 0,25 g/10min
  - Resina H: ESCORENE\* FL 00218 Copolímero de EVA con 18% en peso de VA, MI<sub>2</sub> de 1,7 g/10min
- ESCORENE\* es una marca registrada de ExxonMobil Chemical
- Resina I: Dow LDPE 150EPE de baja densidad con D de 0,920 g/cc y MI<sub>2</sub> de 0,25 g/10min
- 20
- Resina K: DOWLEX SL 2103 Copolímero de PE y octeno lineal de baja densidad con una densidad de 0,917 g/cc y MI<sub>2</sub> de 0,7 g/10min
  - Resina L: VERSIFY 2300 Elastómero de etileno-propileno con una densidad de 0,8665 g/cc y MI<sub>2</sub> de 2,0 (230°C)
- Parámetros de diseño de la película:
- 25
- Todas las películas: A-B-C = 20-60-20% división de capas
  - Película 1:1,1 (comparativa)
  - Capas externas A = C: mezcla de Resina K (79%) + Resina I (17%) + Mezclas madre (3% antibloqueo + 1% aditivo de procesamiento)
  - Capa central B: Resina G
- 30
- Película: 1,2 (comparativa)
  - Capas externas A = C: mezcla de Resina K (79%) + Resina I (17%) + Mezclas madre (3% antibloqueo + 1% aditivo de procesamiento)
  - Capa central B: Resina H
  - Película 3: (comparativa)
- 35
- Capas externas A = C: mezcla de Resina K (79%) + Resina I (16%) + Mezclas madre (3% antibloqueo + 1% deslizante + 1% aditivo de procesamiento)
  - Capa central B: mezcla de Resina F (70%) y Resina L (30%)
  - Película inventiva
- 40
- Capas externas A = C: mezcla de Resina F (79%) + Resina I (17%) + Mezclas madre (3% antibloqueo + 1% aditivo de procesamiento)

## ES 2 693 768 T3

- Capa central B: mezcla de Resina F (70%) y Resina L (30%)
- Película 4:(comparativa)
- Capas externas A = C: mezcla de Resina F (79%) + Resina I (17%) + Mezclas madre (3% antibloqueo + 1% aditivo de procesamiento)

- 5 ○ Capa central B: mezcla de Resina F (70%) y Resina I (30%)

Propiedades clave de todas las estructuras de película especificadas:

Recuperación elástica en MD y CD:

- Película comparativa 1: 73,8 / 76,5%
- Película comparativa 2: 74,5 / 76,2%
- 10 ○ Película comparativa 3: 67,8 / 70,1%
- Película inventiva: 73,8 / 75,5%
- Película comparativa 4: 67,1 / 70,4

Impacto por caída de dardo — nota importante = dardo largo tipo B:

- Película comparativa 1: 1452 g
- 15 ○ Película comparativa 2: 1194 g
- Película comparativa 3: 1905 g
- Película inventiva: 2384 g
- Película comparativa 4: 1212 g

Propagación de rasgaduras Elmendorf (en MD y CD):

- 20 ○ Película comparativa 1: 1050 / 1740 g
- Película comparativa 2: 532 / 836 g
- Película comparativa 3: 1390 / 2160 g
- Película inventiva: 1380 / 1990 g
- Película comparativa 4: 1240 / 1830 g

25 Resistencia a perforaciones - elongación:

- Película comparativa 1: 91 mm
- Película comparativa 2: 92 mm
- Película comparativa 3: 99 mm
- Película inventiva: 160 mm
- 30 ○ Película comparativa 4: 133 mm

**REIVINDICACIONES**

1. Una película de embalaje multicapa polimérica tipo cubierta elástica con una densidad general que no supera 0,920 g/cc y que comprende:

5 A. Una capa central que comprende ULDPE y EVA en donde el ULDPE tiene una densidad de 0,903 g/cm<sup>3</sup> a 0,913 g/cm<sup>3</sup> medida mediante ASTM D792 y está presente en una cantidad de al menos 50% en peso de la capa; y el EVA tiene un contenido de VA de 5 a 20% en peso y está presente en una cantidad que no supera el 50% en peso de la capa; y

B. Dos capas externas, cada una de las cuales comprende:

10 ULDPE y LDPE en donde el ULDPE tiene una densidad de 0,903 g/cm<sup>3</sup> a 0,913 g/cm<sup>3</sup> medida mediante ASTM D792 y está presente en una cantidad de 75% en peso o más; y el LDPE tiene una densidad de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup> medida mediante ASTM D792 y está presente en una cantidad no mayor a 25% en peso,

en donde el ULDPE es un interpolímero de etileno/alfa-olefina, en donde la alfa-olefina es una alfa-olefina C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> lineal, ramificada o cíclica.

2. La película de la reivindicación 1, en la cual el ULDPE comprende al menos 75% en peso de la capa central.

15 3. La película de la reivindicación 1, en la cual las capas externas son iguales.

4. La película de la reivindicación 1, en la cual las capas externas son diferentes.