

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 665**

51 Int. Cl.:

C09J 11/08 (2006.01)

C09J 167/03 (2006.01)

B65D 63/10 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2011** **PCT/AT2011/000280**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011** **WO11160154**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2011** **E 11743763 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **29.11.2023** **EP 2585535**

54 Título: **Elemento de empaquetado**

30 Prioridad:

25.06.2010 AT 10832010

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
27.06.2024

73 Titular/es:

TEUFELBERGER GESELLSCHAFT M.B.H.
(100.0%)
Vogelweiderstraße 50
4600 Wels, AT

72 Inventor/es:

BRZEZOWSKY, KLAUS y
KRZIWANЕК, THOMAS

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

DESCRIPCIÓN

Elemento de empaquetado

5 La invención se refiere a un procedimiento para la inhibición de cortes y empalmes moleculares en un elemento de empaquetado en forma de cinta, en especial de un fleje para bandaje o un hilo para agavillar, a partir de una cinta plástica a base de poliéster, en donde se usa un PET como poliéster, estando compuesto el PET con al menos un polímero a base de estireno como inhibidor de empalme en el proceso de extrusión.

10 Los flejes para bandaje se fabrican habitualmente de poliéster o poliolefinas en el procedimiento de extrusión seguidos de estiramiento. A causa de la orientación de las moléculas en el proceso de estiramiento, estas tienden por ello a rajarse, es decir, a la formación de grietas en la dirección de la cinta. Debido a la fragilidad de plásticos a bajas temperaturas, especialmente por debajo de 5°C, la tendencia a rajarse se intensifica aún más. Para la disminución de la tendencia a los cortes y empalmes moleculares se añaden normalmente inhibidores de cortes y empalmes moleculares a las composiciones para la fabricación de flejes para bandaje. Los inhibidores de cortes y empalmes moleculares utilizados hasta ahora no ayudan en una magnitud suficiente contra la fragilidad a bajas temperaturas.

15 Del documento US 2005/238897 A1 se conoce una cinta de empaquetado que se compone en más de un 92% en peso de un poliéster y en menos de un total del 8% en peso, de un aditivo a base de poliolefina y otros aditivos, siendo el porcentaje en aditivo de poliolefina menor al 3% en peso. Como aditivos adicionales se citan, entre otros, elastómeros a base de poliestireno, con un porcentaje entre el 0,5% en peso y el 2% en peso. Mediante la adición de poliolefina debe reducirse la tendencia a los cortes y empalmes moleculares longitudinal. Igualmente los elastómeros de estireno deben contribuir a la reducción de esta tendencia a los cortes y empalmes moleculares.

20 La utilización de caucho de estireno-butadieno en porcentajes de hasta un 25% en peso en una cinta de polietileno se conoce también del documento DE 2037398 A1, aunque en este documento no se indique el objetivo de la adición.

25 El documento de 27 27 356 A1 describe una cinta de atar que está formada por una resina termoendurecible y una termoplástica, derivándose las resinas de los mismos monómeros, de modo que ambas resinas tienen una afinidad química entre sí, y siendo la resina termoendurecible una resina de poliéster con enlaces transversales de estireno insaturada. La resina termoplástica puede ser un polimerizado mixto acrilonitrilo-butadieno-estireno o un polimerizado mixto acrilonitrilo-estireno. Con ello debe proporcionarse una cinta de atar de resistencia suficiente, comparable con una cinta de acero que muestre una alta resistencia a la tracción y una baja deformación, así como un escaso comportamiento plástico y que pueda unirse fácilmente y firmemente entre sí por los extremos. Para ello la resina termoplástica forma la capa externa de la cinta de atar y, la resina termoendurecible, el núcleo

30 El objetivo de la presente invención consiste en conseguir un elemento de empaquetado en forma de cinta que presente una baja formación de cortes y empalmes moleculares también a bajas temperaturas.

35 Este objetivo se soluciona por una parte a través del procedimiento nombrado al comienzo, añadiéndose como inhibidor de cortes y empalmes moleculares un polímero termoplástico, no elastomérico, a base de estireno, y la composición se trata a una temperatura entre 250°C y 310°C, de modo que el inhibidor de cortes y empalmes moleculares se presenta en la cinta plástica sin unir, así como independientemente de esto, a través de la utilización de un polímero no elastomérico a base de estireno en un proceso de extrusión como inhibidor de cortes y empalmes moleculares para un fleje para bandaje o hilo para agavillar a base de poliéster, siendo el poliéster PET.

40 De manera sorprendente se comprobó que a través de la utilización de polímeros termoplásticos de estireno, es decir, polímeros no elastómeros, como inhibidores de la fragilidad para la reducción de la sensibilidad al corte y empalme molecular en cintas de empaquetado, en especial de flejes para bandaje o hilos para agavillar, no solo se reduce esta propiedad, sino que con ello también se mejora su utilización a bajas temperaturas de aplicación, a través de la reducción de la tendencia a la rotura frágil del elemento de empaquetado en forma de cinta. Bajo el concepto de "bajas temperaturas de aplicación se entiende con ello una temperatura de por debajo de 5°C, estableciéndose un límite de manera natural a temperaturas bajas, condicionado por el material.

45 Como inhibidor de cortes y empalmes moleculares se han destacado a este respecto como especialmente apropiados polímeros o bien polimerizados mixtos, que se eligen de un grupo que comprende o se compone de homopolímero de poliestireno, copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero metilo-metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímero de estireno-anhídrido de ácido maleico (SMA), metilo-metacrilato-butadieno-estireno (MBS), así como mezclas de los mismos. El motivo para su especial adecuación solo ha podido hasta ahora verificarse mediante experimentos. Todavía no existe una explicación a nivel molecular.

55 Preferentemente, el porcentaje de polímero a base de poliestireno en la cinta plástica se elige de un intervalo con un límite inferior del 0,2% en peso y un límite superior del 20% en peso, especialmente, 5% en peso. Por debajo de 0,2 % en peso la reducción de cortes y empalmes moleculares es demasiado escasa. Por encima del 20% en peso se reduce tanto el porcentaje del polímero base, que la cinta de empaquetado presenta peores propiedades respecto a la resistencia a la tracción.

De acuerdo con una variante de realización del procedimiento está previsto que este esté completamente libre de poliolefina o contenga menos del 0,2% en peso. Se evita igualmente con ello una reducción de la resistencia a la tracción y la dureza de la cinta plástica.

Se puede prever también que el elemento de empaquetado, junto al inhibidor de cortes y empalmes moleculares a base de estireno, por lo menos contenga un inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional diferente a este en la cinta plástica, que en especial esté seleccionado de un grupo que comprenda o se componga de copolímeros de olefina-acrilato, polímeros termoplásticos (TPE), polietileno de baja densidad (LDPE), LDPE lineal (LLDPE), polietileno, polipropileno, caucho de butadieno (BR), así como mezclas de los mismos. Con ello puede determinarse mejor y más finamente el perfil de propiedades del elemento de empaquetado en un ámbito de aplicación correspondiente.

Con ello se ha demostrado como ventajoso, que el inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional esté contenido en un porcentaje que se selecciona de la relación de cantidades del inhibidor de cortes y empalmes moleculares a base de estireno respecto al inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional de un intervalo de 80:20 a 20:80, en especial de 60:40 a 40:60. Con ello se evita una reducción del efecto del inhibidor de cortes y empalmes moleculares a base de estireno con gran seguridad, lo que en especial, tiene significación en cuanto al procedimiento de acabado del elemento de empaquetado en forma de cinta en condiciones cambiantes de producción.

En cuanto a la reducción de la rotura frágil el polímero a base de estireno se presenta en la cinta plástica sin unir, en especial en forma de dominios, prefiriéndose que los dominios estén configurados estirados por lo menos en una dirección del espacio y estos presenten en especial en por lo menos una dirección del espacio un corte transversal por lo menos aproximadamente elíptico. En especial, de acuerdo con una variante de realización, las fuerzas de unión entre los dominios y la matriz que los rodea son más débiles que las fuerzas de unión dentro de la matriz y dentro de los dominios. Al evitar la formación de la reticulación química del polímero base con las moléculas del inhibidor de cortes y empalmes moleculares, por lo que estas se presentan desunidas en el sentido de la invención, se evita una modificación en la resistencia a la tracción, actuando la realización en forma de dominios como zona en la que las grietas "terminan en nada". La configuración estirada, en especial por lo menos aproximadamente elíptica, de los dominios se demuestra positiva respecto al mantenimiento de las propiedades anisótropas de la cinta plástica. Bajo el concepto "dominios" se entiende a este respecto un intervalo discreto, limitado, en la cinta plástica.

Para una mejor comprensión de la invención esta se explicará más detalladamente por medio de las siguientes figuras.

Muestran:

- La Fig. 1 una fotografía de microscopio electrónico de barrido de un corte transversal a través de un fleje de bandaje a base de poliéster con un 2% en peso de poliestireno;
- la Fig. 2 una fotografía de microscopio electrónico de barrido de un corte transversal a través de un fleje de bandaje a base de poliéster sin la adición según la invención de un polímero de estireno termoplástico;
- la Fig. 3 una representación gráfica de la tendencia al corte y empalme molecular en diferentes flejes de bandaje a -5°C.
- la Fig. 4 una representación gráfica de la tendencia al corte y empalme molecular en diferentes flejes de bandaje a -15°C.

En la introducción se estableció que las características individuales o combinaciones de características de los distintos ejemplos de realización descritos, pueden representar en sí mismos soluciones independientes según la invención.

El elemento de empaquetado en forma de tira según la invención es una cinta plástica, y en especial, un fleje de bandaje o un hilo para agavillar

El elemento de empaquetado se fabrica preferentemente a base de poliéster. Con a base de poliéster quiere decirse según la invención que el fleje de bandaje o el hilo para agavillar, o bien el elemento de empaquetado, se compone de un material base o bien material matriz de al menos un poliéster, es decir, el poliéster está contenido como componente principal en un porcentaje de cantidad de por lo menos el 50% en peso en el elemento de empaquetado. Preferentemente el elemento de empaquetado en forma de cinta contiene un porcentaje de poliéster de por lo menos del 75% en peso, en especial por lo menos del 85% en peso, o bien por lo menos del 90% en peso.

El poliéster utilizado es tereftalato de polietileno (PET).

Junto al material base de poliéster el elemento de empaquetado puede contener además aditivos adicionales, como por ejemplo, colorante, como se conocen del estado de la técnica, y/o materiales de relleno inorgánicos, como por ejemplo, talco o tiza. En la realización preferida de la invención el elemento de empaquetado a base de poliéster junto con el poliéster, el polímero termoplástico a base de estireno así como un colorante, no contiene ningún ingrediente adicional, o bien aditivo.

Preferiblemente el elemento de empaquetado en forma de cinta a partir del material base de poliéster no contiene

ninguna poliolefina.

En las dos variantes de realización del elemento de empaquetado en forma de cinta como fleje de bandaje o bien como hilo para agavillar, el material base respectivo contiene al menos un polímero termoplástico a base de estireno como inhibidor de cortes y empalmes moleculares. Por un polímero a base de estireno se entiende en este caso que es, o bien un homopolímero, o un copolímero, o un polimerizado mixto, aunque se empleó en cualquier caso un monómero de estireno para su fabricación.

Preferentemente se utiliza como polímero a base de estireno un polímero que se selecciona de un grupo que comprende o se compone de homopolímero de poliestireno, copolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero metilo-metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímero de estireno-anhídrido de ácido maleico (SMA), copolímero de metilo-metacrilato-butadieno-estireno (MBS) así como mezclas de los mismos.

Se trata en este caso preferentemente del mismo modo que en los poliésteres y las poliolefinas así como en los ingredientes adicionales del elemento de empaquetado, de productos habituales en el comercio. El porcentaje del polímero a base de estireno en la cinta plástica se selecciona de un intervalo con un límite inferior del 0,2% en peso, preferentemente 0,5% en peso, y un límite superior del 20% en peso, preferentemente 15% en peso, en especial, 3,5% en peso.

Un porcentaje de hasta el 80% en peso incluido, en especial 50% en peso, preferentemente 20% en peso de este polímero a base de estireno puede en todo caso también sustituirse por otro inhibidor de cortes y empalmes moleculares hasta ahora utilizado habitualmente como inhibidor de cortes y empalmes moleculares en elementos de empaquetado de este tipo en forma de cinta, que es diferente del inhibidor de cortes y empalmes moleculares a base de estireno. En especial este inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional se selecciona de un grupo que comprende o que se compone de copolímero de olefina-acrilato, polímeros termoplásticos (TPE), polietileno de baja densidad (LD-PE), LDPE lineal (LLDPE), polietileno, polipropileno, caucho de butadieno (BR), así como mezclas de los mismos. Preferentemente el inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional está contenido en un porcentaje, que se selecciona la relación de cantidades del inhibidor de cortes y empalmes moleculares a base de estireno respecto al inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional de un intervalo de 80:20 a 20:80, en especial, de 60:40 a 40:60.

Para fines experimentales se emplearon las siguientes composiciones en el procedimiento de extrusión para dar lugar a cintas, o bien hilos, presentando las cintas una anchura de cinta de 9 mm a 19 mm, y los hilos una longitud de recorrido de 400m/kg. Ya que se conoce en sí el procedimiento de fabricación de elementos de empaquetado de este tipo en forma de cinta del estado de la técnica, el experto en la materia puede remitirse a la bibliografía relevante.

En las tablas significan:

SP, polímero de estireno

Std-aditivo... un aditivo habitual, correspondiente al estado de la técnica, como se explicó preliminarmente.

[%]... % en peso

Experimento	Dimensión [mm]	Aditivo SP	Contenido SP [%]	Aditivo-Std [%]
Cinta	9x0,55	PS	2,5	0
Cinta	15x0,55	PS	0,5	0
Cinta	15x1	POS	0,01	0
Cinta	15x1	PS	0,02	0
Cinta	15x1	PS	0,04	0
Cinta	15x1	PS	1	0
Cinta	15x1	PS	2	0
Cinta	16x0,9	PS	2	0
Cinta	16x1,0	PS	2	0
Cinta	16x1,0	ABS	0,5	0
Cinta	16x1,0	ABS	1	0
Cinta	16x1,0	ABS	1,5	0
Experimento	Dimensión [mm]	Aditivo SP	Contenido SP [%]	Aditivo-Std [%]
Cinta	16x1,0	ABS	2	0
Cinta	16x1,0	ABS	2,5	0
Cinta	16x1,0	SAN	0,5	0
Cinta	16x1,0	SAN	1	0
Cinta	16x1,0	SAN	1,5	0
Cinta	16x1,0	SAN	2	0
Cinta	16x1,0	SAN	2,5	0
Cinta	19x1,0	PS	0,5	0

Cinta	19x1,0	PS	2	0
Cinta	19x1,27	PS	1	0
Cinta	19x1,27	PS	2	0
Cinta	19x1,27	PS	3,5	0
Cinta	19x1,27	PS	1	1
Cinta	19x1,27	PS	1,5	0,5
Cinta	19x1,27	PS	2,25	0,75
SP, polímero de estireno				
Std-aditivo... un aditivo habitual, correspondiente al estado de la técnica, como se explicó preliminarmente.				
[%]... % en peso				

Experimento	Metros de recorrido [m/kg]	Aditivo SP	Cantidad de SP [%]
Hilo	400	PS	1
Hilo	400	PS	2
Hilo	400	PS	5

Por lo menos un porcentaje del 90%, en especial 95%, preferentemente 99% del porcentaje total del inhibidor de cortes y empalmes moleculares a base de estireno, preferentemente por lo menos aproximadamente el 100%, se presenta en la cinta plástica sin unir, y según una variante de realización en forma de dominio, como puede verse en la Fig. 1 que muestra un fleje de bandaje con la composición 98% en peso PET y 2% en peso PS. Esto se consigue tratándose la composición para la fabricación del elemento de empaquetado a una temperatura entre 250°C y 310°C, en especial entre 270°C y 300°C.

A diferencia de ello la Fig. 2 muestra una fotografía de microscopio electrónico de barrido de una cinta PET sin adición de un inhibidor de cortes y empalmes moleculares termoplástico a base de estireno. Con ello debe resultar clara la diferencia con el elemento de empaquetado según la invención. Puede verse que en este caso concretamente también se forman dominios (puntos blancos) que en todo caso retroceden a zonas parcialmente cristalinas del PET.

Especialmente preferida es una realización en la que los dominios están configurados estirados en una dirección, como puede verse en la Fig. 1. Para ello se consiguió el estiramiento en por lo menos una dirección del espacio de la dominios a través de estiramiento mediante aparatos de estiramiento y horno de estiramiento. Preferentemente tiene lugar el estiramiento de los dominios en una dirección del espacio con respecto a un corte transversal por lo menos aproximadamente elíptico.

Para las representaciones en las Fig. 3 y 4 diferentes flejes de bandaje a base de poliéster con diferentes porcentajes de poliestireno, o bien sin inhibidor de cortes y empalmes moleculares en este tipo o bien con aditivos estándar habituales en el mercado (las indicaciones bajo las barras de la abscisa han de entenderse de nuevo como % en peso, significando las abreviaturas "Std" un aditivo estándar habitual en el mercado y "Sty" poliestireno), se provocó rajadura a través de carga a presión mecánica transversal a la dirección de la extensión a una temperatura de -5°C (Fig. 3) o bien -15°C (Fig. 4). Esto se llevó a cabo en cada cinta repetidamente (40-60 veces). El porcentaje de aquellos casos de carga en los que ha aparecido de hecho rajadura, se valoró como "malo".

En la Fig. 3 se añadieron al PET junto a los aditivos de una sola clase de cada tipo también combinaciones de inhibidores de cortes y empalmes moleculares habituales en el mercado y PS, en la Fig. 4 exclusivamente aditivos de una sola clase.

Como puede verse en la Fig. 3, una adición de 1% en peso PS provoca un efecto inhibidor de cortes y empalmes moleculares claramente mejor que la adición del 2% en peso del inhibidor de cortes y empalmes moleculares en el estado de la técnica. En las cintas con combinaciones de aditivo del estado de la técnica y PS aumenta la solidez frente a los cortes y empalmes moleculares en estas condiciones del entorno con cantidad de PS creciente.

La Fig. 4 muestra que a la temperatura muy baja para esta aplicación de -15°C con 2% en peso de PS puede reducirse claramente la tendencia a rajarse. El aditivo según el estado de la técnica no muestra por el contrario en estas condiciones ningún tipo de efecto.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la inhibición de cortes y empalmes moleculares en un elemento de empaquetado en forma de cinta, en especial de un fleje para bandaje o de un hilo para agavillar, a partir de una cinta plástica a base de poliéster, en el que se usa un PET como poliéster, estando compuesto el PET por lo menos de un polímero a base de estireno como inhibidor de cortes y empalmes moleculares, **caracterizado porque** como inhibidor de cortes y empalmes moleculares se añade un polímero termoplástico, no elastomérico, a base de estireno, y la composición se trata a una temperatura de entre 250 °C y 310 °C, de modo que el inhibidor de cortes y empalmes moleculares en la cinta plástica se presenta desunido.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el inhibidor de cortes y empalmes moleculares se selecciona de un grupo que comprende o se compone de homopolímero de poliestireno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de metil-metacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímero de estireno-anhídrido del ácido maleico (SMA), acrilonitrilo-cloruro de polietileno-estireno (ACS), metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS), así como mezclas de los mismos.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el porcentaje del polímero a base de estireno en la cinta plástica se selecciona de un intervalo con un límite inferior del 0,2 % en peso y un límite superior del 20% en peso, en especial del 5% en peso.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la cinta plástica se fabrica a base de poliéster completamente libre de poliolefina o con menos del 0,2 % en peso de poliolefina(s).
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la cinta plástica se fabrica con un porcentaje de poliéster de al menos el 50% en peso.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque**, junto al inhibidor de cortes y empalmes moleculares a base de estireno se añade por lo menos otro inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional diferente.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional se selecciona de un grupo que comprende o se compone de copolímeros de olefina-acrilato, polímeros termoplásticos (TPE), polietileno de baja densidad (LDPE), LDPE lineal (LLDPE), polietileno, polipropileno, butadieno, caucho (BR), así como mezclas de los mismos.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, **caracterizado porque** el inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional se añade contenido en un porcentaje que se selecciona de la relación de cantidades del inhibidor de cortes y empalmes moleculares a base de estireno con respecto al inhibidor de cortes y empalmes moleculares adicional en un intervalo de 80 : 20 a 20 : 80.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el polímero a base de estireno está configurado en forma de dominio.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** las fuerzas de unión entre los dominios y la matriz que los rodea son más débiles que las fuerzas de unión dentro de la matriz y dentro de los dominios.
11. Procedimiento según la reivindicación 9 o 10, **caracterizado porque** los dominios se configuran estirados por lo menos en una dirección espacial.
- 40 12. Procedimiento según la reivindicación 9 a 11, **caracterizado porque** los dominios se fabrican con por lo menos una dirección espacial con un corte transversal por lo menos aproximadamente elíptico.
13. Utilización de un polímero a base de estireno no elastomérico en un proceso de extrusión como inhibidor de cortes y empalmes moleculares para un fleje de bandaje o un hilo para agavillar a base de poliéster, en el que el poliéster es un PET.
- 45 14. Utilización según la reivindicación 13, **caracterizada porque** el polímero a base de estireno se selecciona de un grupo que comprende o se compone de homopolímero de poliestireno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímero de metilmetacrilato-acrilonitrilo-butadieno-estireno (MABS), copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero de acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA), copolímero de estireno-anhídrido del ácido maleico (SMA), metilmetacrilato-butadieno-estireno (MBS) así como mezclas de los mismos.

Fig.1

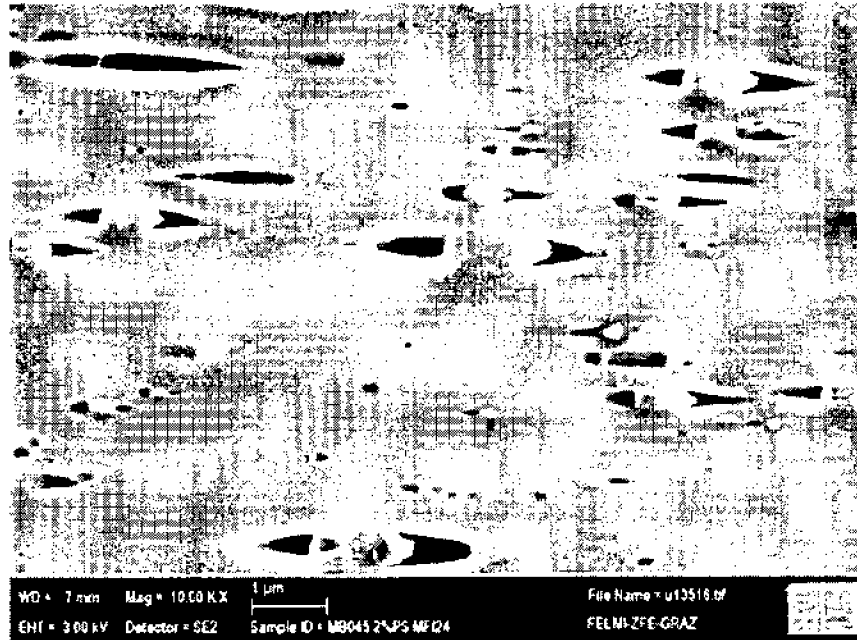


Fig.2

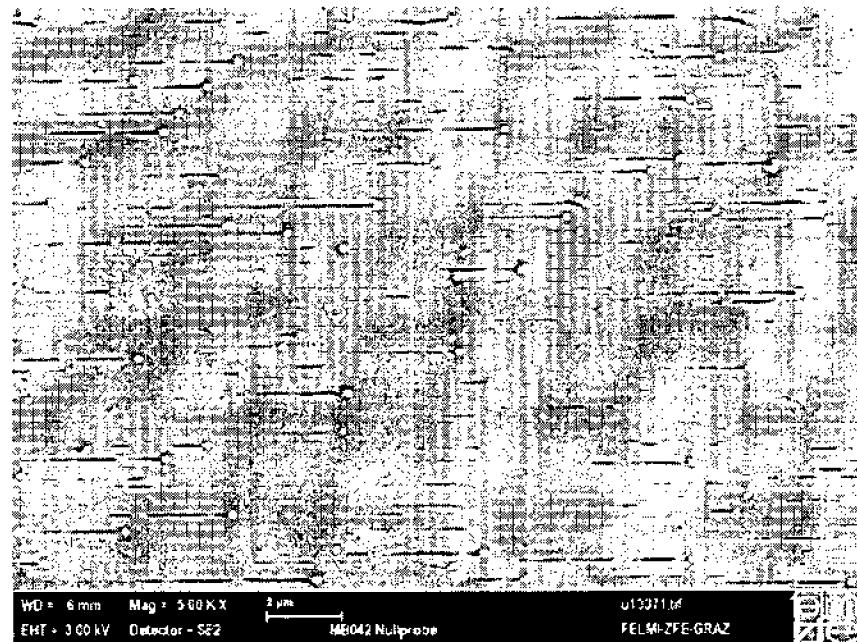
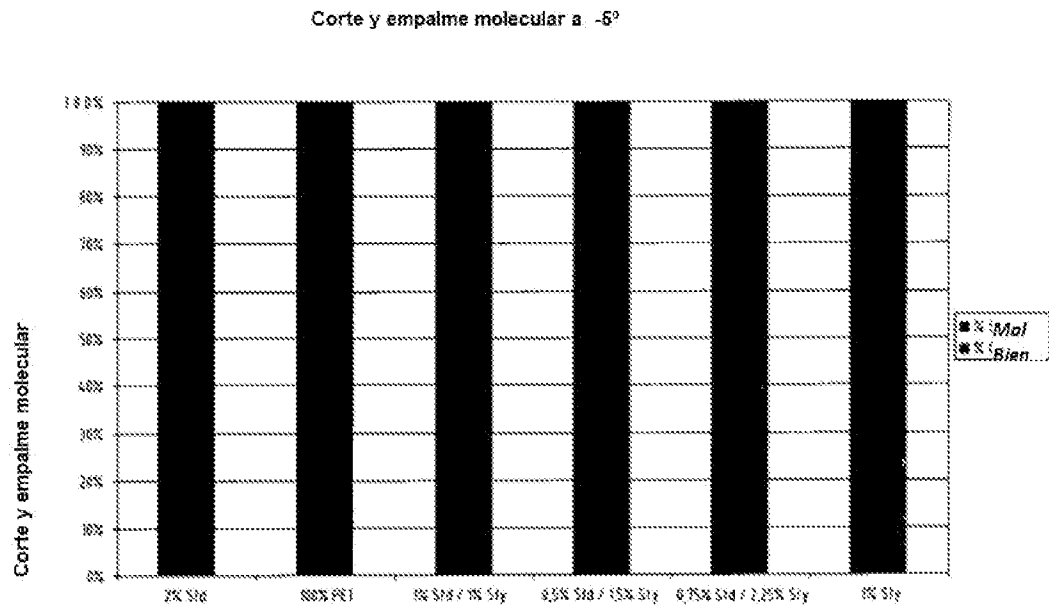


Fig.3



Std inhibidor de cortes y empalmes moleculares habitual en el mercado Sty Polímero de estireno

Fig.4

