

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 979 217**

51 Int. Cl.:

B65D 75/00 (2006.01)

B65D 75/58 (2006.01)

B65D 47/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2016** **PCT/US2016/052903**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.04.2017** **WO17058613**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2016** **E 16778574 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024** **EP 3356247**

54 Título: **Accesorio con válvula y copolímero multibloque de etileno/ -olefina**

30 Prioridad:

30.09.2015 US 201514871129

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

24.09.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FRANCA, MARCOS, P. y
PEREIRA, BRUNO, R.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 979 217 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

Accesorio con válvula y copolímero multibloque de etileno/ -olefina

5 **Antecedentes**

La presente descripción se refiere a accesorios para recipientes flexibles.

10 El documento US-6.273.307 se refiere a un accesorio para sellar a una bolsa plegable. El documento EP 1.716.190 se refiere a interpolímeros de bloque de etileno/α-olefina y a productos fabricados a partir de los interpolímeros de bloque.

Se conocen bolsas flexibles con accesorios. Un accesorio es una boquilla de vertido rígida para el suministro de material fluido desde un recipiente flexible o una bolsa flexible. Dichas bolsas a menudo reciben el nombre de "bolsas de vertido".

15 Se conocen recipientes flexibles que tienen accesorios con válvulas de control de flujo. Son comunes los accesorios rígidos con una válvula de control de flujo hecha de una membrana elastomérica reticulada, tal como silicona o caucho de butilo, por ejemplo. La membrana elastomérica de la válvula debe fabricarse independientemente del accesorio y posteriormente instalarse y ensamblarse en el accesorio rígido. La multiplicidad de piezas aumenta los costes de material. Los costes de producción y los recursos también aumentan debido a los numerosos pasos de montaje necesarios para estos accesorios de múltiples piezas. Por lo tanto, los accesorios rígidos convencionales con válvula de control de flujo son caros, lo que a menudo hace que el accesorio sea más caro que el resto del envasado y su contenido. Estas restricciones limitan el número de aplicaciones de envasado para este tipo de accesorio.

20 Por lo tanto, existe la necesidad de un accesorio para recipientes flexibles con una válvula de control de flujo que tenga pocas piezas y pocas etapas de producción. Además, existe la necesidad de un accesorio con válvula de control de flujo para su uso en aplicaciones de envasado flexible de bajo coste.

Resumen

30 La presente descripción proporciona un accesorio con una válvula flexible compuesta de copolímero multibloque de etileno/α-olefina. El copolímero multibloque de etileno/α-olefina tiene suficiente elasticidad para proporcionar una válvula de control de flujo con un rendimiento similar, o un rendimiento mejorado, en comparación con la válvula elastomérica reticulada convencional (membranas) tales como la silicona y/o el caucho de butilo.

35 La presente descripción proporciona un accesorio. En una realización, se proporciona un accesorio e incluye una parte superior, una base y un canal que se extiende a través de la parte superior y la base para el paso de un material fluido. El accesorio incluye una válvula flexible que se extiende a través del canal. La válvula flexible incluye una hendidura que se abre para permitir el flujo a través de la misma. La válvula flexible está compuesta por un copolímero multibloque de etileno/α-olefina. La válvula flexible forma parte integral del accesorio. La base comprende un par de paredes laterales opuestas, extendiéndose las paredes laterales alrededor del canal, estando las paredes laterales unidas entre sí en extremos opuestos y al menos una nervadura de sellado que se extiende a lo largo de las paredes laterales.

40 La presente descripción proporciona un recipiente flexible. En una realización, se proporciona un recipiente flexible e incluye una primera película multicapa y una segunda película multicapa. Cada película multicapa incluye una capa de sellado. Las películas multicapa están dispuestas de tal manera que las capas de sellado se oponen entre sí y la segunda película multicapa se superpone a la primera película multicapa. El recipiente flexible incluye un accesorio intercalado entre la primera película multicapa y la segunda película multicapa. El accesorio incluye una parte superior, una base y un canal que se extiende a través de la parte superior y la base. El canal permite el paso de un material fluido a través de la parte superior y la base. El accesorio incluye una válvula flexible que se extiende a través del canal. La válvula flexible tiene una hendidura que se abre para permitir el flujo a través de ella. La válvula flexible está compuesta por un copolímero multibloque de etileno/α-olefina. La base se sella a la primera película multicapa y a la segunda película multicapa. La válvula flexible forma parte integral del accesorio. La base comprende un par de paredes laterales opuestas, extendiéndose las paredes laterales alrededor del canal, estando las paredes laterales unidas entre sí en extremos opuestos y al menos una nervadura de sellado que se extiende a lo largo de las paredes laterales.

55 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una vista en perspectiva superior de un accesorio según una realización de la presente descripción.

60 La Figura 2 es una vista en perspectiva del accesorio de la Figura 1.

La Figura 3 es una vista en planta inferior del accesorio de la Figura 1.

La Figura 4 es una vista en perspectiva superior de un accesorio según una realización de la presente descripción.

65 La Figura 5 es una vista en perspectiva del accesorio de la Figura 4.

La Figura 6 es una vista en planta inferior del accesorio de la Figura 4.

La Figura 7 es una vista en perspectiva de un recipiente flexible con un accesorio según una realización de la presente descripción.

La Figura 8 es una vista en perspectiva de un recipiente flexible con un accesorio según una realización de la presente descripción.

Definiciones

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente descripción se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. Asimismo, cualquier referencia a un Grupo o Grupos se hará a los Grupos o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema de la IUPAC para la numeración de grupos. Salvo que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todos los componentes y porcentajes se basan en el peso.

Los intervalos numéricos descritos en la presente descripción incluyen todos los valores desde, e incluyendo, el valor inferior y el valor superior. Para los intervalos que contienen valores explícitos (por ejemplo, 1 o 2, o 3 a 5, o 6, o 7) se incluye cualquier subintervalo entre dos valores explícitos cualesquiera (por ejemplo, de 1 a 2; de 2 a 6; de 5 a 7; de 3 a 7; de 5 a 6; etc.).

Salvo que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todos los componentes y porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de prueba están actualizados a la fecha de presentación de la presente descripción.

El término “composición”, como se usa en la presente descripción, se refiere a una mezcla de materiales que comprende la composición, así como a productos de reacción y a productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

Los términos “que comprende/n”, “que incluye/n”, “que tiene/n” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión “que comprende/n” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, salvo que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión “que consiste/n esencialmente en” excluye del alcance de cualquier enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión “que consiste/n en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delimitado o enumerado.

La densidad se mide según la norma ASTM D 792.

La recuperación elástica se mide de la siguiente manera. Se mide el comportamiento de tensión-deformación en tensión uniaxial utilizando una máquina de prueba universal Instron™ a una velocidad de deformación del 300 % min⁻¹ a 21 °C. La recuperación elástica para el 300 % se determina a partir de una carga seguida de un ciclo de descarga hasta una tensión del 300 %, utilizando muestras de microtracción ASTM D 1708. El porcentaje de recuperación para todos los experimentos se calcula después del ciclo de descarga utilizando la tensión a la que la carga regresó a la línea de base. El porcentaje de recuperación se define como:

$$\% \text{ de recuperación} = 100 * (E_f - E_s) / E_f$$

donde E_f es la deformación tomada para la carga cíclica y E_s es la deformación donde la carga vuelve a la línea de base después del ciclo de descarga.

Un “polímero a base de etileno”, como se usa en la presente descripción, es un polímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

El Melt flow rate (caudal de fusión - MFR) se mide según la norma ASTM D 1238, Condición a 280 °C/2,16 kg (g/10 minutos).

El índice de fluidez (MI) se mide según ASTM D 1238, Condición a 190 °C/2,16 kg (g/10 minutos).

La dureza Shore A se mide según ASTM D 2240.

T_m o “punto de fusión” como se usa en la presente descripción (también denominado pico de fusión en referencia a la forma de la curva de DSC trazada) se mide típicamente mediante la técnica de DSC (calorimetría diferencial de barrido) para medir los puntos de fusión o picos de poliolefinas como se describe en USP 5.783.638. Cabe señalar

que muchas mezclas que comprenden dos o más poliolefinas tendrán más de un punto de fusión o pico, muchas poliolefinas individuales comprenderán solo un punto de fusión o pico.

5 Un “polímero a base de olefina”, como se usa en la presente descripción, es un polímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de olefina polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero. Los ejemplos de polímero a base de olefina incluyen polímero a base de etileno y polímero a base de propileno.

10 Un “polímero” es un compuesto preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de otro tipo, que en forma polimerizada proporcionan las “unidades” o “unidades mer” múltiples y/o repetitivas que constituyen un polímero. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero, usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término copolímero, usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de al menos dos tipos de monómeros. Este también abarca todas las formas de copolímero, por ejemplo, aleatorio, en bloque, etc. Las expresiones “polímero de etileno/α-olefina” y “polímero de propileno/α-olefina” son indicativas del copolímero, como se ha descrito anteriormente, preparado a partir de la polimerización de etileno o propileno, respectivamente, y uno o más monómeros de α-olefina polimerizables adicionales. Se observa que aunque a menudo se hace referencia a un polímero como “hecho de” uno o más monómeros especificados, “basado en” un monómero o tipo de monómero especificado, “que contiene” un contenido de monómero especificado, en este contexto se entiende que el término “monómero” se refiere al remanente polimerizado del monómero especificado y no a la especie no polimerizada. En general, en la presente descripción se hace referencia a polímeros basados en “unidades” que son la forma polimerizada de un monómero correspondiente.

25 Un “polímero a base de propileno” es un polímero que contiene más del 50 por ciento en moles de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonómero.

Descripción detallada

30 La presente descripción proporciona un accesorio. En una realización, se proporciona un accesorio e incluye (i) una parte superior y (ii) una base. Un canal se extiende a través de la parte superior y la base para el paso de un material fluido. El accesorio incluye además (iii) una válvula flexible que se extiende a través del canal. La válvula flexible tiene una hendidura que se abre para permitir el flujo a través de ella. La válvula flexible está compuesta por un copolímero multibloque de etileno/α-olefina.

35 1. Accesorio

40 En una realización, se proporciona un accesorio 10 como se muestra en las Figuras 1-3. El accesorio 10 tiene una parte superior 12 y una base 14. El accesorio 10 está compuesto por uno o más (es decir, una mezcla) de materiales poliméricos. Los ejemplos de materiales poliméricos adecuados incluyen polímero a base de etileno, polímero a base de propileno y combinaciones de los mismos. La base 14 está estructurada para ser colocada entre películas flexibles opuestas y sellada para formar un recipiente flexible como se explicará en detalle a continuación. La parte superior 12 puede incluir roscas 16, u otra estructura, para asegurar un cierre a la parte superior.

45 La base 14 incluye un par de paredes laterales opuestas. Los ejemplos de formas adecuadas formadas por las paredes laterales (cuando el accesorio se ve desde la vista en planta inferior) incluyen círculo, elipse, polígono y polígono regular (triángulo, cuadrado, pentágono, hexágono, heptágono, octágono, etc.).

50 Un canal 18 se extiende a través de la parte superior 12 y la base 14. El canal 18 permite que un material fluido pase, o fluya de otro modo, a través del accesorio 10. Una válvula flexible 19 se extiende a través del canal 18. La válvula flexible 19 puede ubicarse en cualquier lugar a lo largo de la longitud del canal 18.

55 En una realización, la válvula flexible 19 está ubicada en la parte superior 12. Alternativamente, la válvula flexible 19 se encuentra en la base 14.

La válvula flexible 19 controla el flujo de un material fluido a través del canal 18 como se explicará en detalle a continuación. La forma de la válvula flexible 19 puede ser plana, convexa o cóncava. La válvula flexible 19 tiene un espesor de 0,1 mm, o 0,2 mm, o 0,3 mm, o 0,4 mm, o 0,5 mm a 0,6 mm, o 0,7 mm, o 0,8 mm, o 0,9 mm, o menos de 1,0 mm, o 1,0 mm.

60 La válvula flexible 19 incluye una hendidura 21 que se abre para permitir el flujo a través de la misma. Aunque las Figuras 1 y 3 muestran la hendidura 21 con cuatro solapas 23a-23d, se entiende que la hendidura 21 puede tener de 2, o 3, o 4, o 5 a 6, o 7, u 8, o 9, o 10, o más solapas.

65 La válvula flexible 19 se compone de, o de cualquier otra manera se forma a partir de, un copolímero multibloque de etileno/α-olefina.

El término “copolímero multibloque de etileno/α-olefina” es un copolímero que incluye etileno y uno o más comonómeros de α-olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades químicas o físicas. El término “copolímero multibloque de etileno/α-olefina” incluye copolímero de bloque con dos bloques (dibloque) y más de dos bloques (multibloque). Los términos “interpolímero” y “copolímero” se usan indistintamente en la presente descripción. Cuando se hace referencia a cantidades de “etileno” o “comonómero” en el copolímero, se entiende que esto significa unidades polimerizadas del mismo. En algunas realizaciones, el copolímero multibloque de etileno/α-olefina se puede representar mediante la siguiente fórmula:



Donde n es al menos 1, preferiblemente un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 o mayor, “A” representa un bloque o segmento duro y “B” representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente, As y Bs están unidos, o unidos covalentemente, de una manera sustancialmente lineal, o de una manera lineal, y no de una manera sustancialmente ramificada o sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, los bloques A y los bloques B se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica. En otras palabras, los copolímeros de bloques normalmente no tienen una estructura como la siguiente:



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

Preferiblemente, el etileno comprende la fracción molar mayoritaria de todo el copolímero de bloques, es decir, el etileno comprende al menos 50 por ciento en moles de todo el polímero. Más preferiblemente, el etileno comprende al menos 60 por ciento en moles, al menos 70 por ciento en moles, o al menos 80 por ciento en moles, comprendiendo el resto sustancial del polímero completo al menos otro comonómero que es preferiblemente una α-olefina que tiene 3 o más átomos de carbono, o 4 o más átomos de carbono. En algunas realizaciones, el copolímero multibloque de etileno/α-olefina puede comprender del 50 % en moles al 90 % en moles de etileno, o del 60 % en moles al 85 % en moles de etileno, o del 65 % en moles al 80 % en moles de etileno. Para muchos copolímeros multibloque de etileno/octeno, la composición comprende un contenido de etileno mayor que 80 por ciento en moles del polímero total y un contenido de octeno de 10 a 15, o de 15 a 20 por ciento en moles del polímero total.

El copolímero multibloque de etileno/α-olefina incluye diversas cantidades de segmentos “duros” y segmentos “blandos”. Los segmentos “duros” son bloques de unidades polimerizadas en los que el etileno está presente en una cantidad mayor que 90 por ciento en peso, o 95 por ciento en peso, o mayor que 95 por ciento en peso, o mayor que 98 por ciento en peso basado en el peso del polímero, hasta 100 por ciento en peso. En otras palabras, el contenido de comonómero (contenido de monómeros distintos de etileno) en los segmentos duros es inferior al 10 por ciento en peso, o al 5 por ciento en peso, o inferior al 5 por ciento en peso, o inferior al 2 por ciento en peso basado en el peso del polímero, y puede ser de tan solo cero. En algunas realizaciones, los segmentos duros incluyen todas, o sustancialmente todas, las unidades derivadas de etileno. Los segmentos “blandos” son bloques de unidades polimerizadas en los que el contenido de comonómero (contenido de monómeros distintos de etileno) es mayor que 5 por ciento en peso, o mayor que 8 por ciento en peso, mayor que 10 por ciento en peso, o mayor que 15 por ciento en peso basado en el peso del polímero. En algunas realizaciones, el contenido de comonómero en los segmentos blandos puede ser mayor que 20 por ciento en peso, mayor que 25 por ciento en peso, mayor que 30 por ciento en peso, mayor que 35 por ciento en peso, mayor que 40 por ciento en peso, mayor que 45 por ciento en peso, mayor que 50 por ciento en peso, o mayor que 60 por ciento en peso y puede ser de hasta 100 por ciento en peso.

Los segmentos blandos pueden estar presentes en un copolímero multibloque de etileno/α-olefina de 1 por ciento en peso a 99 por ciento en peso del peso total del copolímero multibloque de etileno/α-olefina, o de 5 por ciento en peso a 95 por ciento en peso, de 10 por ciento en peso a 90 por ciento en peso, de 15 por ciento en peso a 85 por ciento en peso, de 20 por ciento en peso a 80 por ciento en peso, de 25 por ciento en peso a 75 por ciento en peso, de 30 por ciento en peso a 70 por ciento en peso, de 35 por ciento en peso a 65 por ciento en peso, de 40 por ciento en peso a 60 por ciento en peso, o de 45 por ciento en peso a 55 por ciento en peso del peso total del copolímero multibloque de etileno/α-olefina. Por el contrario, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje de peso de segmentos blandos y el porcentaje de peso de segmentos duros se pueden calcular en función de los datos obtenidos de DSC o NMR. Dichos métodos y cálculos se describen, por ejemplo, en la patente US-7.608.668, titulada “Ethylene/α-Olefin Block Interpolymers”, presentada el 15 de marzo de 2006, a nombre de Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al. y concedida a Dow Global Technologies Inc. En particular, los porcentajes en peso de segmentos duros y segmentos blandos y el contenido de comonómeros se pueden determinar como se describe en la columna 57 a la columna 63 de la patente US-7.608.668.

El copolímero multibloque de etileno/ α -olefina es un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados “bloques”) unidos preferiblemente (o unidos covalentemente) de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que se unen de extremo a extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de hacerlo de manera colgante o injertada. En una realización, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonómero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, tamaño de cristalito atribuible a un polímero de tal composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), regiorregularidad o regioirregularidad, cantidad de ramificación (incluida ramificación de cadena larga o hiperramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. En comparación con los interpolímeros de bloque del estado de la técnica, incluidos los interpolímeros producidos por adición secuencial de monómeros, catalizadores de flujo o técnicas de polimerización aniónica, el presente copolímero multibloque de etileno/ α -olefina se caracteriza por distribuciones únicas tanto de la polidispersidad del polímero (PDI o Mw/Mn o MWD), la distribución polidispersa de la longitud del bloque y/o la distribución polidispersa del número de bloques, debido, en una realización, al efecto del agente o agentes de transporte en combinación con múltiples catalizadores utilizados en su preparación.

En una realización, el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina se produce en un proceso continuo y posee un índice de polidispersidad (Mw/Mn) de 1,7 a 3,5, o de 1,8 a 3, o de 1,8 a 2,5, o de 1,8 a 2,2. Cuando se produce en un proceso discontinuo o semidiscontinuo, el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina posee un valor Mw/Mn de 1,0 a 3,5, o de 1,3 a 3, o de 1,4 a 2,5, o de 1,4 a 2.

Además, el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina posee un PDI (o Mw/Mn) que se ajusta a una distribución de Schultz-Flory en lugar de una distribución de Poisson. El presente copolímero multibloque de etileno/ α -olefina tiene tanto una distribución de bloque polidispersa como una distribución polidispersa de tamaños de bloque. Esto da como resultado la formación de productos poliméricos que tienen propiedades físicas distinguibles y mejoradas. Los beneficios teóricos de una distribución de bloques polidispersos se han modelado y discutido previamente en Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), págs. 6902-6912, y Dobrynin, J. Chem. Phys. (1997) 107 (21), págs. 9234-9238.

En una realización, el presente copolímero multibloque de etileno/ α -olefina posee una distribución de máxima probabilidad de longitudes de bloque.

En una realización adicional, el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina de la presente descripción, especialmente los fabricados en un reactor de polimerización en solución continuo, posee una distribución de máxima probabilidad de longitudes de bloque. En una realización de esta descripción, los interpolímeros multibloque de etileno se definen por tener:

(A) un valor Mw/Mn de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, al menos un punto de fusión, T_m , en grados Celsius, y una densidad, d , en gramos/centímetro cúbico, donde en los valores numéricos de T_m y d corresponden a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2,$$

y/o

(B) un valor Mw/Mn de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, y se caracterizan por un calor de fusión, ΔH en J/g, y una cantidad delta, ΔT , en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre el pico de DSC más alto y el pico de fraccionamiento de análisis de cristalización (“CRYSTAF”) más alto, donde los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299 \Delta H + 62,81$$

para ΔH mayor que cero y hasta 130 J/g

$$\Delta T \geq 48 \text{ }^\circ\text{C}$$

para ΔH mayor que 130 J/g

donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos el 5 por ciento del polímero acumulativo, y si menos del 5 por ciento del polímero tiene un pico de CRYSTAF identificable, entonces la temperatura de CRYSTAF es de 30 $^\circ\text{C}$; y/o

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

$$Re > 1481 - 1629(d);$$

y/o

(D) tienen una fracción de peso molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se fracciona usando TREF, caracterizados por que la fracción tiene un contenido de comonomero en moles de al menos 5 por ciento mayor que el de una fracción de interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, donde dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el(los) mismo(s) comonomero(s) y tiene un índice de fluidez, densidad y contenido de comonomero en moles (basado en el polímero completo) dentro del 10 por ciento del interpolímero de etileno/α-olefina; y/o

(E) tienen un módulo de almacenamiento a 25 °C, G'(25 °C) y un módulo de almacenamiento a 100 °C, G'(100 °C), donde la relación de G'(25 °C) a G'(100 °C) está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 9:1.

El copolímero multibloque de etileno/α-olefina también puede tener:

(F) fracción molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se fracciona usando TREF, caracterizado por que la fracción tiene un índice de bloque de al menos 0,5 y hasta aproximadamente 1 y una distribución de peso molecular, Mw/Mn, mayor que aproximadamente 1,3; y/o

(G) índice de bloque medio mayor que cero y hasta aproximadamente 1,0 y una distribución de peso molecular, Mw/Mn mayor que aproximadamente 1,3.

Los monómeros adecuados para su uso en la preparación del presente copolímero multibloque de etileno/α-olefina incluyen etileno y uno o más monómeros polimerizables por adición distintos de etileno. Los ejemplos de comonomeros adecuados incluyen α-olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 30, o 3 a 20, o 4 a 12 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, o de 3 a 20, átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; dipoliolefinas y poliolefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidenenorborneno, norborneno de vinilo, diciticlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrino; y 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

En una realización, el comonomero se selecciona de buteno, hexeno y octeno.

El copolímero multibloque de etileno/α-olefina se puede producir mediante un proceso de transporte de cadena tal como se describe en la patente US-7.858.706. En particular, los agentes de transporte de cadena adecuados y la información relacionada se enumeran de col. 16, línea 39 a la col. 19, línea 44. Los catalizadores adecuados se describen de la col. 19, línea 45 a la col. 46, línea 19 y los cocatalizadores adecuados de la col. 46, línea 20 a la col. 51 línea 28. El proceso se describe a lo largo del documento, pero particularmente de la col. 51, línea 29 a la col. 54, línea 56. El proceso también se describe, por ejemplo, en los siguientes documentos: US-7.608.668; US-7.893.166; y US-7.947.793.

En una realización, el copolímero multibloque de etileno/α-olefina tiene segmentos duros y segmentos blandos y se define por tener:

un valor Mw/Mn de 1,7 a 3,5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados Celsius, y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde en los valores numéricos de Tm y d corresponden a la relación:

$$T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2,$$

donde d es de 0,86 g/cc, o 0,87 g/cc, o 0,88 g/cc a 0,89 g/cc;

y

la Tm es de 80 °C, u 85 °C, o 90 °C a 95 °C, o 99 °C, o 100 °C, o 105 °C a 110 °C, o 115 °C, o 120 °C, o 125 °C.

En una realización, el copolímero multibloque de etileno/α-olefina es un copolímero multibloque de etileno/octeno y tiene una, algunas, cualquier combinación de, o todas las propiedades (i)-(ix) siguientes:

(i) una temperatura de fusión (Tm) de 80 °C, u 85 °C, o 90 °C a 95, o 99 °C, o 100 °C, o 105 °C a 110 °C, o 115 °C, o 120 °C, o 125 °C;

(ii) una densidad de 0,86 g/cc, o 0,87 g/cc, o 0,88 g/cc a 0,89 g/cc;

(iii) 50-85 % en peso de segmento blando y 40-15 % en peso de segmento duro;

(iv) de 10 % en moles, o 13 % en moles, o 14 % en moles, o 15 % en moles a 16 % en moles, o 17 % en moles, o 18 % en moles, o 19 % en moles, o 20 % en moles de octeno en el segmento blando;

5 (v) de 0,5 % en moles, o 1,0 % en moles, o 2,0 % en moles, o 3,0 % en moles a 4,0 % en moles, o 5 % en moles, o 6 % en moles, o 7 % en moles, o 9 % en moles de octeno en el segmento duro;

(vi) un índice de fluidez (MI) de 1 g/10 min, o 2 g/10 min, o 5 g/10 min, o 7 g/10 min a 10 g/10 min, o 15 g/10 min, o 20 g/10 min, o 25 g/10 min, o 30 g/10 min;

10 (vii) una dureza Shore A de 65, o 70, o 71, o 72 a 73, o 74, o 75, o 77, o 79, de 80;

(viii) una recuperación elástica (Re) de 50 %, o 60 % a 70 %, u 80 %, o 90 %, a una tasa de deformación de 300 % min⁻¹ a 21 °C medida según ASTM D 1708; y

15 (ix) una distribución polidispersa de bloques y una distribución polidispersa de tamaños de bloque.

En una realización, el copolímero multibloque de etileno/α-olefina es un copolímero multibloque de etileno/octeno.

20 El presente copolímero multibloque de etileno/α-olefina puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente descripción.

El copolímero multibloque de etileno/α-olefina puede ser un único componente o puede mezclarse con otros polímeros basados en olefina. Los ejemplos de polímeros a base de olefina adecuados como componentes de mezcla incluyen polímero a base de propileno, LDPE, LLDPE, HDPE y combinaciones de los mismos.

25 En una realización, el copolímero multibloque de etileno/octeno se vende con el nombre comercial INFUSE™ y está disponible en The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, EE. UU. En una realización adicional, el copolímero multibloque de etileno/octeno es INFUSE™ 9817.

30 En una realización, el copolímero multibloque de etileno/octeno es INFUSE™ 9500.

En una realización, el copolímero multibloque de etileno/octeno es INFUSE™ 9507.

35 En una realización, la parte superior 12, la base 14 y la válvula flexible 19 forman un componente integral compuesto de copolímero multibloque de etileno/α-olefina. En una realización adicional, el componente integral de la parte superior 12, la base 14 y la válvula flexible 19 es una única pieza unitaria compuesta por un único copolímero multibloque de etileno/α-olefina.

40 En una realización, la base 14 incluye paredes laterales opuestas 20, 22 que definen una forma de canoa (cuando el accesorio se ve desde la vista en planta inferior) como se muestra en la Figura 3. Las paredes laterales 20, 22 se extienden alrededor de lados opuestos del canal 18 y se unen para formar extremos opuestos 24, 26. Cuando la base 14 del accesorio 10 se sella entre dos películas flexibles opuestas, la forma de las paredes laterales 20, 22 y la forma de los extremos 24, 26 permiten una transición gradual de películas flexibles opuestas a un centro diametral 28 de la base 14.

45 Al menos una nervadura 30 de sellado (en lo sucesivo, “nervadura(s) de sellado”) se extiende a lo largo de las paredes laterales 20, 22. La(s) nervadura(s) de sellado 30 incluye(n) un copolímero multibloque de etileno/α-olefina.

En una realización, la forma de la sección transversal de la(s) nervadura(s) de sellado se selecciona de semicircular, trapezoidal, semielíptica, poligonal y rectangular.

50 En una realización, una pluralidad de nervaduras 30 de sellado se extienden alrededor de las paredes laterales 20, 22 como se muestra en la Figura 1. Cada nervadura 30 de sellado incluye el copolímero multibloque de etileno/α-olefina.

55 En una realización, la base 14 contiene, o se forma de cualquier otra manera a partir de, un copolímero multibloque de etileno/α-olefina. El copolímero multibloque de etileno/α-olefina para la base 14 puede ser igual o diferente, que el copolímero multibloque de etileno/α-olefina para la(s) nervadura(s) de sellado.

60 En una realización, la base forma parte íntegra de la(s) nervadura(s) de sellado. La base y la(s) nervadura(s) de sellado están compuestas por el mismo copolímero multibloque de etileno/α-olefina. En una realización adicional, la base y las nervaduras de sellado están compuestas únicamente por un único copolímero multibloque de etileno/α-olefina.

65 En una realización, el accesorio 10 es un componente integral como se muestra en las Figuras 1-3. Todo el accesorio 10 está formado (total o parcialmente) a partir de copolímero multibloque de etileno/α-olefina. El copolímero multibloque de etileno/α-olefina en la parte superior 12, la base 14, la válvula flexible 19 y la(s) nervadura(s) de sellado 30 puede ser igual o diferente. En una realización adicional, la parte superior 12, la base 14, la válvula flexible 19 y la(s) nervadura(s) de sellado 30 se componen cada una del mismo copolímero multibloque de etileno/α-olefina. En

otra realización adicional, la parte superior 12, la base 14, la válvula flexible 19 y la(s) nervadura(s) de sellado 30 se componen cada una únicamente del mismo copolímero multibloque de etileno/ α -olefina que es un único copolímero multibloque de etileno/ α -olefina.

- 5 En una realización adicional, el accesorio 10 es un componente integral y la parte superior 12, la base 14, la válvula flexible 19 y la(s) nervadura(s) de sellado 30 se componen cada una únicamente de un único copolímero multibloque de etileno/ α -olefina.

- 10 En una realización, cada pared lateral 20, 22 tiene un espesor de pared A (Figura 3) de 0,2 mm, o 0,4 mm, o 0,6 mm, o 0,8 mm, o 1,0 mm, o 1,5 mm a 2,0 mm, o 2,5 mm, o 3,0 mm y cada nervadura 30 de sellado tiene un espesor (o altura de nervadura) que es de 1 % o 10 %, o 25 %, o 50 %, o 75 % a 100 %, o 110 %, o 125 %, o 150 %, o 175 %, o 200 % del espesor A.

2. Componente de sobremolde

- 15 En una realización, se proporciona un accesorio 50 como se muestra en las Figuras 4-6. El accesorio 50 incluye un componente rígido 51 y un componente 53 de sobremolde. El componente rígido 51 incluye una parte superior 52 y una base 54 que son integrales entre sí. La parte superior 52 y la base 54 están compuestas de, o formadas de cualquier otra manera a partir de, un material polimérico rígido. Los ejemplos de material adecuado para el material polimérico rígido incluyen polímero a base de propileno, polímero a base de etileno y combinaciones de los mismos.

- 20 En una realización, el componente rígido 51 está compuesto por, o está formado de otro modo por, un material polimérico seleccionado de polietileno de alta densidad (HDPE), homopolímero de propileno, copolímero de propileno/etileno (tal como el vendido con el nombre comercial VERSIFY), copolímero de impacto de propileno y combinaciones de los mismos.

- 25 El componente rígido 51 también incluye roscas 56 y un canal 58. Las paredes laterales 60, 62 se extienden alrededor de lados opuestos del canal 58 y se unen para formar extremos opuestos 64, 66. Desde una vista en planta inferior, las paredes laterales 60 y 62 forman una forma de canoa como se muestra en la Figura 6. El centro diametral 68 de la base 54 está en el canal 58.

- 30 El accesorio 50 incluye el componente 53 de sobremolde. El término “sobremoldeo” o “componente de sobremolde” se refiere a un componente formado por un proceso de moldeo en el que dos o más materiales se combinan para producir un solo componente. En el proceso de sobremoldeo típicamente se une un material polimérico rígido con un material elastomérico, aunque es posible sobremoldear otros materiales poliméricos. Un componente sobremoldeado comienza con el moldeo de un sustrato termoplástico rígido. A continuación se moldea un elastómero termoplástico (TPE) (es decir, “se sobremoldea”) sobre el sustrato termoplástico rígido, uniendo así el TPE al sustrato termoplástico rígido.

- 35 Los ejemplos de procesos adecuados para el sobremoldeo incluyen moldeo por inserción y moldeo por múltiples disparos. El moldeo por inserción es un proceso de dos pasos. En primer lugar, se moldea el sustrato rígido. A continuación se coloca en una cavidad de molde en otra máquina de moldeo por inyección y se dispara TPE directamente sobre el sustrato. Por el contrario, el moldeo de múltiples disparos se realiza en una prensa de moldeo por inyección que dispara múltiples materiales en una sola operación. Esto permite sobremoldear el TPE inmediatamente tras el moldeo del sustrato.

- 40 En una realización, uno o más copolímeros multibloque de etileno/ α -olefina se sobremoldean sobre el componente rígido 51. El componente rígido 51 está configurado para recibir (orificio(s) o agujeros, etc.) un copolímero multibloque de etileno/ α -olefina fundido. En el proceso de sobremoldeo se inyecta, o introduce de cualquier otra manera, el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina fundido en el componente rígido 51 para producir la válvula flexible 59. La válvula flexible sobremoldeada 59 se adhiere o se une de otro modo al componente rígido 51. Una vez inyectada, la válvula flexible sobremoldeada 59 se solidifica y se extiende a través del canal 58.

- 45 En una realización, el proceso de sobremoldeo se une a, o de otro modo se une, al copolímero multibloque de etileno/ α -olefina en la base 54 de una manera similar. El componente de sobremolde 53 incluye nervaduras 70 de sellado que se unen a las paredes laterales 60 y 62. Las nervaduras 70 de sellado se extienden radialmente hacia afuera desde la base 54. El componente 53 de sobremolde también incluye aletas 72 y 74 que son integrales a las nervaduras 70 de sellado. Las aletas 72 y 74 están compuestas por el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina y se unen a, o de otro modo se unen a, la base 54 en los extremos respectivos 64, 66.

- 50 En una realización, el componente rígido 51 excluye, o está exento de cualquier otra manera, del copolímero multibloque de etileno/ α -olefina. En una realización adicional, el componente 53 de sobremolde está compuesto únicamente de copolímero multibloque de etileno/ α -olefina. En otra realización adicional, el componente 53 de sobremolde está compuesto únicamente por un único copolímero multibloque de etileno/ α -olefina.

55

En una realización, cada pared lateral 60, 62 tiene un espesor de pared B (Figura 6) de 0,2 mm, o 0,4 mm, o 0,6 mm, o 0,8 mm, o 1,0 mm, o 1,5 mm a 2,0 mm, o 2,5 mm, o 3,0 mm; y cada nervadura 70 de sellado tiene un espesor (o altura de nervadura) de 0,4 mm, o 0,6 mm, o 0,8 mm, o 1,0 mm, o 1,2 mm o 1,4 mm, o 1,6 mm, o 1,8 mm a 2,0 mm, o 2,2 mm, o 2,4 mm, o 2,6 mm, o 2,8 mm, o 3,0 mm.

5 En una realización, cada pared lateral 60, 62 tiene un espesor de pared B de 0,2 mm, o 0,4 mm, o 0,6 mm, o 0,8 mm, o 1,0 mm, o 1,5 mm a 2,0 mm, o 2,5 mm, o 3,0 mm y cada nervadura 70 de sellado tiene un espesor (o altura de nervadura) que es de 1 %, o 10 %, o 25 %, o 50 %, o 75 % a 100 %, o 110 %, o 125 %, o 150 %, o 175 %, o 200 % del espesor B.

10 En una realización, el accesorio incluye un componente rígido con (i) una parte interna compuesta de un material seleccionado de HDPE y polímero a base de propileno y combinaciones de los mismos, y (ii) una parte externa compuesta de un copolímero multibloque de etileno/ α -olefina. El accesorio también incluye el componente de sobremolde compuesto únicamente de copolímero multibloque de etileno/ α -olefina.

15 El accesorio con el componente rígido y el componente de sobremolde proporciona ventajosamente un soporte firme por medio del componente rígido y un rendimiento de sellado mejorado del componente de sobremolde y reduce el grado de aparición de defectos durante el proceso de sellado de la película.

3. Recipiente flexible

20 La presente descripción proporciona un recipiente flexible. En una realización, se proporciona un recipiente flexible e incluye una primera película multicapa y una segunda película multicapa. Cada película multicapa incluye una capa de sellado. Las películas multicapa están dispuestas de tal manera que las capas de sellado se oponen entre sí y la segunda película multicapa se superpone a la primera película multicapa. El recipiente flexible incluye un accesorio
25 intercalado entre la primera película multicapa y la segunda película multicapa. El accesorio puede ser cualquier accesorio (accesorio 10, accesorio 50) como se ha descrito anteriormente en la presente descripción. El accesorio incluye (i) una parte superior y (ii) una base. Un canal se extiende a través de la parte superior y la base para el paso de un material fluido. El accesorio también incluye (iii) una válvula flexible que se extiende a través del canal. La válvula flexible incluye una hendidura que se abre para permitir el flujo a través de la misma. La válvula flexible está compuesta
30 por un copolímero multibloque de etileno/ α -olefina. La base del accesorio está sellada a la primera película multicapa y a la segunda película multicapa.

El presente recipiente flexible incluye una primera película multicapa y una segunda película multicapa. Se entiende que el recipiente flexible puede incluir dos, tres, cuatro, cinco o seis o más películas multicapa. Cada película multicapa
35 es flexible y tiene al menos dos o al menos tres capas. La película multicapa flexible es resiliente, flexible, deformable y maleable. La estructura y composición para cada película multicapa puede ser la misma o diferente. Por ejemplo, cada una de las dos películas multicapa opuestas puede estar hecha de una banda separada, teniendo cada banda una estructura única y/o una composición, acabado o impresión únicos. Alternativamente, cada película multicapa puede tener la misma estructura y la misma composición.

40 En una realización, cada película multicapa es una película multicapa flexible que tiene la misma estructura y la misma composición.

45 Cada película multicapa flexible puede ser (i) una estructura multicapa coextrudida o (ii) un laminado, o (iii) una combinación de (i) y (ii). En una realización, cada película multicapa flexible tiene al menos tres capas: una capa de sellado, una capa externa y una capa de unión entre ellas. La capa de unión une la capa de sello a la capa exterior. La película multicapa flexible puede incluir una o más capas interiores opcionales dispuestas entre la capa de sellado y la capa exterior.

50 En una realización, la película multicapa flexible es una película coextrudida que tiene al menos dos, o tres, o cuatro, o cinco, o seis, o siete a ocho, o nueve, o 10, u 11, o más capas. Algunos métodos, por ejemplo, utilizados para construir películas son por métodos de coextrusión moldeada o coextrusión soplado, laminación adhesiva, laminación por extrusión, laminación térmica y recubrimientos tales como deposición de vapor. También son posibles combinaciones de estos métodos. Las capas de película pueden comprender, además de los materiales poliméricos,
55 aditivos tales como estabilizadores, aditivos de deslizamiento, aditivos antibloqueo, adyuvantes de proceso, clarificadores, nucleadores, pigmentos o colorantes, cargas y agentes de refuerzo, como se usan comúnmente en la industria del envasado. Es particularmente útil elegir aditivos y materiales poliméricos que tengan propiedades organolépticas y ópticas adecuadas.

60 Los ejemplos de materiales poliméricos adecuados para la capa de sellado incluyen polímero a base de olefina (incluido cualquier copolímero de etileno/ α -olefina C_3 - C_{10} lineal o ramificado), polímero a base de propileno (incluido plastómero y elastómero, copolímero de propileno aleatorio, homopolímero de propileno y copolímero de impacto de propileno), polímero a base de etileno (incluido plastómero y elastómero, polietileno de alta densidad ("HDPE"), polietileno de baja densidad ("LDPE"), polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE"), polietileno de densidad media ("MDPE"), etileno-ácido acrílico o etileno-ácido metacrílico y sus ionómeros con sales de zinc, sodio, litio, potasio,
65 magnesio, copolímeros de acetato de vinil etileno y mezclas de los mismos.

Los ejemplos de material polimérico adecuado para la capa externa incluyen los utilizados para fabricar películas orientadas biaxial o monoaxialmente para laminación, así como películas coextrudidas. Algunos ejemplos de materiales poliméricos son el tereftalato de polietileno orientado biaxialmente (OPET), el nailon orientado monoaxialmente (MON), el nailon orientado biaxialmente (BON) y el polipropileno orientado biaxialmente (BOPP). Otros materiales poliméricos útiles en la construcción de capas de película para beneficio estructural son polipropilenos (tales como homopolímero de propileno, copolímero de propileno aleatorio, copolímero de impacto de propileno, polipropileno termoplástico (TPO), plastómeros basados en propileno (por ejemplo, VERSIFY™ o VISTAMAX™), poliamidas (tales como Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 6,66, Nylon 6,12, Nylon 12, etc.), polietileno norborneno, copolímeros de olefina cíclica, poliácronitrilo, poliésteres, copoliésteres (tales como PETG), ésteres de celulosa, polietileno y copolímeros de etileno (por ejemplo, LLDPE basado en copolímero de etileno octeno tal como DOWLEX™), mezclas de los mismos y combinaciones multicapa de los mismos.

Los ejemplos de materiales poliméricos adecuados para la capa de unión incluyen polímeros a base de etileno funcionalizados tales como etileno-acetato de vinilo ("EVA"), polímeros con anhídrido maleico injertado a poliolefinas tales como cualquier polietileno, copolímeros de etileno o polipropileno, y copolímeros de acrilato de etileno tales como etileno acrilato de metilo ("EMA"), copolímeros de etileno que contienen glicidilo, copolímeros de bloques de olefina a base de propileno y etileno (OBC) tales como INTUNE™ (PP-OBC) e INFUSE™ (PE-OBC), ambos comercializados por The Dow Chemical Company, y mezclas de los mismos.

La película multicapa flexible puede incluir capas adicionales que pueden contribuir a la integridad estructural o proporcionar propiedades específicas. Las capas adicionales pueden añadirse por medios directos o mediante el uso de capas de unión apropiadas a las capas de polímero adyacentes. Se pueden agregar a la estructura polímeros que pueden proporcionar un rendimiento mecánico/óptico adicional, tales como rigidez u opacidad, así como polímeros que pueden ofrecer propiedades de barrera a los gases o resistencia química.

Los ejemplos de material adecuado para la capa de barrera opcional incluyen copolímeros de cloruro de vinilideno y acrilato de metilo, metacrilato de metilo o cloruro de vinilo (por ejemplo, las resinas SARAN™ comercializadas por The Dow Chemical Company); alcohol viniletilenvinílico (EVOH), papel de metal (tal como papel de aluminio). Alternativamente, se pueden usar películas poliméricas modificadas tales como aluminio depositado en vapor u óxido de silicio en películas tales como BON, OPET u OPP, para obtener propiedades de barrera cuando se usan en películas multicapa laminadas.

En una realización, la película multicapa flexible incluye una capa de sellado seleccionada de LLDPE (vendida bajo el nombre comercial DOWLEX™ (The Dow Chemical Company)), LLDPE de sitio único (polímeros de olefina sustancialmente lineales o lineales, que incluyen polímeros vendidos bajo el nombre comercial AFFINITY™ o ELITE™ (The Dow Chemical Company), por ejemplo, acetato de viniletileno (EVA), acrilato de etileno (EEA), plastómeros o elastómeros a base de propileno tales como VERSIFY™ (The Dow Chemical Company), polímero a base de olefina injertado (injertado con MAH) y mezclas de estos. Una capa de unión opcional se selecciona de copolímero de bloque de olefina a base de etileno PE-OBC (vendido como INFUSE™) o copolímero de bloque de olefina a base de propileno PP-OBC (vendido como INTUNE™). La capa externa incluye más del 50 % en peso de resina o resinas que tienen un punto de fusión, T_m, que es de 25 °C a 30 °C, o 40 °C o superior al punto de fusión del polímero en la capa de sellado, donde el polímero de la capa externa se selecciona de resinas tales como AFFINITY™, LLDPE (DOWLEX™), VERSIFY™ o VISTAMAX, ELITE™, MDPE, HDPE o un polímero a base de propileno tal como homopolímero de propileno, copolímero de impacto de propileno o TPO.

En una realización, la película multicapa flexible se coextrude.

En una realización, la película multicapa flexible incluye una capa de sellado seleccionada de LLDPE (vendida bajo el nombre comercial DOWLEX™ (The Dow Chemical Company)), LLDPE de sitio único (polímeros de olefina sustancialmente lineales o lineales, que incluyen polímeros vendidos bajo el nombre comercial AFFINITY™ o ELITE™ (The Dow Chemical Company), por ejemplo, plastómeros o elastómeros a base de propileno tales como VERSIFY™ (The Dow Chemical Company), polímero a base de olefina injertado (injertado con MAH) y mezclas de los mismos. La película multicapa flexible también incluye una capa exterior que es una poliamida.

En una realización, la película multicapa flexible es una película coextrudida y/o laminada, la capa de sellado está compuesta por un polímero a base de etileno, tal como un polímero lineal o sustancialmente lineal, o un polímero de etileno lineal o sustancialmente lineal catalizado en un solo sitio y un monómero de alfa-olefina tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, que tiene una T_m de 55 °C a 115 °C y una densidad de 0,865 a 0,925 g/cm³, o de 0,875 a 0,910 g/cm³, o de 0,888 a 0,900 g/cm³. La capa externa está compuesta por un material seleccionado de LLDPE, OPET, OPP (polipropileno orientado), BOPP, poliamida y combinaciones de los mismos.

En una realización, la película multicapa flexible es una película coextrudida y/o laminada que tiene al menos cinco capas, teniendo la película coextrudida una capa de sellado compuesta por un polímero a base de etileno, tal como un polímero lineal o sustancialmente lineal, o un polímero de etileno lineal o sustancialmente lineal catalizado en un solo sitio y un comonómero de alfa-olefina tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, teniendo el polímero a base de

etileno una T_m de 55 °C a 115 °C y una densidad de 0,865 a 0,925 g/cm³, o de 0,875 a 0,910 g/cm³, o de 0,888 a 0,900 g/cm³ y una capa más externa compuesta por un material seleccionado de LLDPE, OPET, OPP (polipropileno orientado), BOPP, poliamida y combinaciones de los mismos.

5 En una realización, la película multicapa flexible es una película coextruida y/o laminada que tiene al menos siete capas. La capa de sellado está compuesta por un polímero a base de etileno, tal como un polímero lineal o sustancialmente lineal, o un polímero de etileno lineal o sustancialmente lineal catalizado en un solo sitio y un comonomero de alfa-olefina tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, teniendo el polímero a base de etileno una T_m de 55 °C a 115 °C y una densidad de 0,865 a 0,925 g/cm³ o de 0,875 a 0,910 g/cm³, o de 0,888 a 0,900 g/cm³. La capa
10 externa está compuesta por un material seleccionado de LLDPE, OPET, OPP (polipropileno orientado), BOPP, poliamida y combinaciones de los mismos.

En una realización, la película multicapa flexible es una película de cinco capas coextruida (o laminada), o una película de siete capas coextruida (o laminada) que tiene al menos dos capas que contienen un polímero a base de etileno. El polímero a base de etileno puede ser igual o diferente en cada capa.

En una realización, la película multicapa flexible es una película de cinco capas coextruida y/o laminada, o una película de siete capas coextruida (o laminada) que tiene al menos una capa que contiene un material seleccionado de LLDPE, OPET, OPP (polipropileno orientado), BOPP y poliamida.

20 En una realización, la película multicapa flexible es una película de cinco capas coextruida y/o laminada, o una película de siete capas coextruida (o laminada) que tiene al menos una capa que contiene OPET u OPP.

En una realización, la película multicapa flexible es una película de cinco capas coextruida (o laminada), o una película de siete capas coextruida (o laminada) que tiene al menos una capa que contiene poliamida.

En una realización, la película multicapa flexible es una película coextruida (o laminada) de siete capas con una capa de sellado compuesta por un polímero a base de etileno, o un polímero lineal o sustancialmente lineal, o un polímero de etileno lineal o sustancialmente lineal catalizado en un solo sitio y un monómero de alfa-olefina tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno, que tiene una T_m de 90 °C a 106 °C. La capa externa es una poliamida que tiene una T_m de 170 °C a 270 °C. La película tiene un ΔT_m ($\Delta T_m = T_{m_o} - T_{m_i}$) de 40 °C a 200 °C. La película tiene una capa interior (primera capa interior) compuesta por un segundo polímero a base de etileno, diferente del polímero a base de etileno en la capa de sellado. La película tiene una capa interior (segunda capa interior) compuesta por una poliamida igual o diferente a la poliamida en la capa exterior. La película de siete capas tiene un espesor de 100 micrómetros a 250 micrómetros.

En una realización, se proporciona un recipiente flexible 90 como se muestra en las Figuras 7 y 8. El recipiente flexible 90 incluye un accesorio 92 que está intercalado, o colocado de otro modo entre, dos películas multicapa opuestas. Las películas multicapa pueden ser cualquier película multicapa flexible como se ha descrito anteriormente en la presente descripción. El accesorio 92 puede ser el accesorio 10 o el accesorio 50 como se ha descrito anteriormente
40 en la presente descripción, donde el accesorio 92 incluye la base 94 y al menos una nervadura de sellado 96 compuesta de copolímero multibloque de etileno/α-olefina. La base 94 está intercalada entre, o colocada de cualquier otra manera entre, las respectivas capas de sellado de las películas multicapa opuestas. Aunque las Figuras 7-8 muestran el recipiente flexible 90 con la primera película multicapa 98a (capa frontal), la segunda película multicapa 98b (capa posterior) y el panel de refuerzo 98c, se entiende que el recipiente flexible 90 puede tener diferentes estructuras y diferentes configuraciones. La segunda película multicapa 98b se superpone a la primera película multicapa. Cada película multicapa tiene una capa de sellado respectiva que contiene un polímero a base de olefina. Las respectivas capas de sellado entran en contacto con la base 94.

Las películas multicapa opuestas (con la base del accesorio entre ellas) se sellan alrededor de un borde periférico común 100. El recipiente flexible 90 incluye un sello 102 de accesorio ubicado a lo largo de al menos una parte del borde periférico 100. El sello 102 del accesorio incluye la base 94 intercalada entre la película multicapa frontal 98a y la película multicapa posterior 98b.

El sello 102 del accesorio se forma mediante un proceso de sellado térmico. El término “proceso de sellado térmico” o “sellado térmico”, como se usa en la presente descripción, es el acto de colocar dos o más películas de material polimérico entre barras de sello térmico opuestas, las barras de sello térmico se mueven una hacia la otra, intercalando las películas, para aplicar calor y presión a las películas de modo que las superficies interiores opuestas (capas de sellado) de las películas entren en contacto, se fundan y formen un sello térmico, o soldadura, para unir las películas entre sí. El sello térmico incluye una estructura y un mecanismo adecuados para acercar y alejar las barras de sellado entre sí con el fin de realizar el procedimiento de sello térmico.

El sello 102 del accesorio se compone de, o se forma de cualquier otra manera a partir de, (i) el copolímero multibloque de etileno/α-olefina (de la(s) nervadura(s) de sellado), (ii) el polímero a base de olefina (de la capa de sello), o (iii) una combinación de (i) y (ii). Sorprendentemente, el solicitante descubrió que el presente accesorio 92 (ya sea el accesorio 10 o el accesorio 50) que tiene una o más nervaduras de sellado compuestas por el presente copolímero multibloque de etileno/α-olefina se deforma durante el proceso de sello térmico y se recupera (retrocede) después de completar el

proceso de sello térmico para mejorar el sellado entre la base y las películas. El presente accesorio reduce la incidencia de fugas en el sello 102 del accesorio.

En una realización, el sello 102 del accesorio es un sello hermético.

En una realización, el sello 102 del accesorio es un sello duro. Un “sello duro”, como se usa en la presente descripción, es un sello térmico que no se puede separar manualmente sin la destrucción de la película. Un sello duro es diferente a un sello frangible. Un “sello frangible”, como se usa en la presente descripción, es un sello térmico que se puede separar (o pelar) manualmente sin destrucción de la película. En general, un sello frangible está diseñado de modo que se puede separar o abrir con la aplicación de presión con los dedos o presión manual al sello. Un sello duro está diseñado para permanecer intacto con la aplicación de presión con los dedos o la presión de la mano al sello.

El recipiente flexible 90 incluye un accesorio 92. El accesorio 92 puede ser cualquier accesorio (accesorio 10 o accesorio 50) como se ha descrito anteriormente en la presente descripción. En una realización, el accesorio 92 incluye una válvula flexible 104 y una hendidura 106 como se muestra en las Figuras 7 y 8. La hendidura 106 permanece cerrada, a menos que se aplique una presión interna umbral a la válvula flexible 104. Cuando se aplica una presión al recipiente flexible que supera la presión umbral, tal como la compresión realizada por la mano de una persona, por ejemplo, el contenido fluido (es decir, el material fluido) en el recipiente flexible fuerza a abrir la hendidura 106, permitiendo así que el contenido de material fluido salga del interior del recipiente a través del accesorio 92.

De esta manera, la válvula flexible 104 mantiene el contenido de material fluido dentro del recipiente flexible 90, incluso cuando el recipiente flexible está en una posición invertida, tal como cuando el accesorio 92 apunta en una dirección hacia abajo, como se muestra en la Figura 7. Una fuerza de compresión aplicada por la mano 108 de una persona, por ejemplo (Figura 8), puede ser suficiente para transmitir la presión umbral requerida para abrir la hendidura 106 y descargar el material fluido 110 desde el interior del recipiente flexible 90.

En una realización, la válvula flexible está ubicada en la parte superior del accesorio 92. Con la válvula flexible en la parte superior del accesorio, se reduce o elimina el riesgo de daños a la válvula flexible durante el proceso de sello térmico.

El presente recipiente flexible 90 puede ser una bolsa de caja, una bolsa de almohada, una bolsa sellada en K con boquilla, una bolsa con fuelle lateral de boquilla o una bolsa erguida. La ubicación del accesorio instalado en el recipiente flexible puede estar en cualquier lugar donde exista un sello entre dos películas opuestas, es decir, en la parte superior, lateral o incluso en la parte inferior en el sello de un refuerzo inferior a un panel frontal, por ejemplo. En otras palabras, el sello 102 del accesorio puede ubicarse, o formarse de cualquier otra manera, en el recipiente flexible en cualquier lugar donde dos o más películas se encuentren y se sellen térmicamente entre sí. Los ejemplos de ubicaciones adecuadas para el sello 102 del accesorio incluyen las áreas superior, inferior, lateral, de esquina, de refuerzo del recipiente flexible.

El presente recipiente flexible se puede formar con asas o sin asas.

En una realización, el presente recipiente flexible 90 es una bolsa erguida (SUP). La bolsa erguida incluye un panel de refuerzo 98c. El panel de refuerzo 98c incluye un borde de refuerzo 112. El panel de refuerzo 98c está hecho de una película multicapa con la misma estructura y composición que las películas multicapa. El panel de refuerzo 98c proporciona (1) la integridad estructural para soportar el SUP y su contenido sin fugas, y (2) la estabilidad para que el SUP se mantenga erguido (es decir, basado en una superficie de soporte, tal como una superficie horizontal, o una superficie sustancialmente horizontal), sin volcarse. En este sentido, la bolsa es una bolsa “de pie”.

En una realización, el panel de refuerzo 98c es una extensión de una o ambas películas multicapa. Un procedimiento de plegado forma el panel de refuerzo a partir de una, o ambas, de las películas multicapa.

El borde de refuerzo 112 define una huella para el SUP. La huella puede tener una variedad de formas. Los ejemplos de formas adecuadas para la huella incluyen círculo, cuadrado, rectángulo, triángulo, óvalo, elipsoide, forma de ojo y lágrima. En una realización adicional, la forma de la huella es elipsoide.

En una realización, el presente recipiente flexible incluye un cierre. Aunque las Figuras 1-2, 4-5 y 7-8 muestran roscas para un cierre de tipo rosca (para su uso con una tapa roscada acoplada), se entiende que el accesorio 92 (es decir, el accesorio 10 o el accesorio 50) puede incorporar otros sistemas de cierre. Los ejemplos de cierres adecuados incluyen, tapa de rosca, tapa abatible, tapa a presión, accesorios dispensadores de líquidos o bebidas (llave de paso o émbolo para el pulgar), conector de accesorio más frío, boquilla de vertido a prueba de manipulaciones, tapa de torsión vertical, tapa de torsión horizontal, tapa aséptica, prensa vitop, grifo de presión, grifo de presión, tapa de palanca, conector de accesorio conro y otros tipos de cierres extraíbles (y opcionalmente elementos de cierre reutilizable). El cierre y/o el accesorio pueden incluir o no una junta.

En una realización, el recipiente flexible 90 tiene un volumen de 0,05 litros (L), o 0,1L, o 0,25L, o 0,5L, o 0,75L, o 1,0L, o 1,5L, o 2,5L, o 3L, o 3,5L, o 4,0L, o 4,5L, o 5,0L a 6,0L, o 7,0L, o 8,0L, o 9,0L, o 10,0L, o 20L, o 30L.

En una realización, el presente recipiente flexible está hecho de 90 % en peso a 100 % en peso de polímero a base de etileno. El porcentaje en peso se basa en el peso total del recipiente flexible (sin contenido). El recipiente flexible hecho de 90 % en peso a 100 % en peso de polímero a base de etileno es ventajoso ya que es fácilmente reciclable.

- 5 El presente recipiente flexible es adecuado para el almacenamiento de sustancias fluidas, incluidos comestibles líquidos (tal como bebidas), aceite, pintura, grasa, productos químicos, suspensiones de sólidos en líquido y partículas sólidas (polvos, granos, sólidos granulares). Los ejemplos de líquidos adecuados incluyen productos líquidos para la higiene personal tales como champú, acondicionador, jabón líquido, loción, gel, crema, bálsamo y protector solar. Otros líquidos adecuados incluyen productos para el cuidado/limpieza del hogar y productos para el cuidado del automóvil. Otros líquidos incluyen alimentos líquidos tales como condimentos (ketchup, mostaza, mayonesa) y alimentos para bebés.

- 15 El presente recipiente flexible es adecuado para el almacenamiento de sustancias fluidas con mayor viscosidad y que requieren la aplicación de una fuerza de compresión al recipiente para su descarga. Los ejemplos de dichas sustancias comprimibles y fluidas incluyen grasa, mantequilla, margarina, jabón, champú, alimentos para animales, salsas y alimentos para bebés.

A modo de ejemplo, se proporcionan ejemplos de la presente descripción.

20 Ejemplos

Ejemplo 1

- 25 Una lámina plana de copolímero multibloque de etileno/ α -olefina, Infuse™ 9817 (densidad 0,875 g/cc y MI 15 g/10 min (2,16 kg a 190 °C)), comercializada por The Dow Chemical Company, se fabrica prensando gránulos del copolímero multibloque de etileno/ α -olefina entre láminas antiadherentes a 200 °C durante 5 minutos a una presión de 3 bar. La lámina resultante tiene un espesor de 0,8 mm.

- 30 Se corta una sección circular con un diámetro de 12 mm de la lámina para formar la válvula flexible. Se corta una hendidura en la sección para formar solapas para la válvula flexible. La válvula flexible se inserta a continuación en el canal de un accesorio preformado estándar que tiene una base en forma de canoa. La válvula flexible se inserta en el canal del accesorio y se une con un adhesivo.

- 35 La base del accesorio (base en forma de canoa) se une mediante sello térmico a una bolsa flexible de polietileno flexible de 500 ml. La bolsa flexible se llena al máximo con agua y se cuelga boca abajo. Solo unas pocas gotas de agua pasan a través de la válvula flexible después de aproximadamente un minuto, lo que demuestra que la válvula flexible es capaz de retener el fluido si no se aplica presión al paquete.

- 40 Al aplicar presión manual a la bolsa flexible, todo el contenido líquido de la bolsa flexible se libera a través de la válvula flexible.

REIVINDICACIONES

1. Un accesorio (10, 50) que comprende:
 - (i) una parte superior (12, 52);
 - (ii) una base (14, 54) y un canal (18, 58) que se extiende a través de la parte superior (12, 52) y la base (14, 54) para el paso de un material fluido (110); y
 - (iii) una válvula flexible (19, 59) que se extiende a través del canal (18, 58) y que tiene una hendidura (21) que se abre para permitir el flujo a través de la misma, **caracterizado por que** la válvula flexible (19, 59) está compuesta de un copolímero multibloque de etileno/ α -olefina; donde la válvula flexible (19, 59) forma parte integral del accesorio (10, 50); y donde la base (14, 54) comprende un par de paredes laterales opuestas (20, 22, 60, 62), extendiéndose las paredes laterales (20, 22, 60, 62) alrededor del canal (18, 58), estando las paredes laterales (20, 22, 60, 62) unidas en extremos opuestos (24, 26, 64, 66); y extendiéndose al menos una nervadura (30, 70) de sellado a lo largo de las paredes laterales (20, 22, 60, 62).
2. El accesorio (10, 50) de la reivindicación 1 donde la parte superior (12, 52), la base (14, 54) y la válvula flexible (19, 59) comprenden cada una el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina.
3. El accesorio (10, 50) de cualquiera de las reivindicaciones 1-2 donde la parte superior (12, 52), la base (14, 54), la válvula flexible (19, 59) y la al menos una nervadura (30, 70) de sellado comprenden cada una el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina.
4. El accesorio (10, 50) de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 donde las paredes laterales (20, 22, 60, 62) definen una forma de canoa desde una vista en planta inferior.
5. El accesorio (10, 50) de la reivindicación 1 que comprende un componente (53) de sobremolde y la válvula flexible (19, 59) es un elemento del componente (53) de sobremolde.
6. El accesorio (10, 50) de la reivindicación 5 donde
 - la base (14, 54) comprende un par de paredes laterales opuestas (20, 22, 60, 62), extendiéndose las paredes laterales (20, 22, 60, 62) alrededor del canal (18, 58), estando las paredes laterales (20, 22, 60, 62) unidas en extremos opuestos (24, 26, 64, 66); y
 - el componente (53) de sobremolde comprende además al menos una nervadura (30, 70) de sellado adherida a las paredes laterales (20, 22, 60, 62), comprendiendo la nervadura (30, 70) de sellado el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina.
7. El accesorio (10, 50) de la reivindicación 6 donde el componente de sobremolde (53) comprende además aletas opuestas (72, 74) que se extienden desde cada extremo respectivo (24, 26) de la pared lateral, comprendiendo las aletas (72, 74) el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina.
8. El accesorio (10, 50) de cualquiera de las reivindicaciones 5-7 que comprende un componente rígido (51) y la parte superior (12, 52) y la base (14, 54) son elementos del componente rígido (51).
9. Un recipiente flexible (90) que comprende:
 - una primera película multicapa (98a) y una segunda película multicapa (98b), comprendiendo cada película multicapa una capa de sellado, estando las películas multicapa (98a, 98b) dispuestas de manera que las capas de sellado se oponen entre sí y la segunda película multicapa (98b) se superpone a la primera película multicapa;
 - un accesorio (92) intercalado entre la primera película multicapa (98a) y la segunda película multicapa (98b), comprendiendo el accesorio (92)
 - (i) una parte superior (12, 52),
 - (ii) una base (94) y un canal (18, 58) que se extiende a través de la parte superior (12, 52) y la base (94) para el paso de un material fluido (110); y
 - (iii) una válvula flexible (104) que se extiende a través del canal (18, 58) y que tiene una hendidura (106) que se abre para permitir el flujo a través de la misma; y
 - la base (94) está sellada a la primera película multicapa (98a) y a la segunda película multicapa (98b); **caracterizado por que** la válvula flexible (104) está compuesta de un copolímero multibloque de etileno/ α -olefina;
 - donde la válvula flexible (104) forma parte integral del accesorio (92); y

donde la base (94) comprende un par de paredes laterales opuestas (20, 22, 60, 62), extendiéndose las paredes laterales (20, 22, 60, 62) alrededor del canal (18, 58), estando las paredes laterales (20, 22, 60, 62) unidas en extremos opuestos (24, 26, 64, 66); y al menos una nervadura de sellado (96) que se extiende a lo largo de las paredes laterales (20, 22, 60, 62).

- 5
10. El recipiente flexible (90) de la reivindicación 9 donde la hendidura (106) se abre para permitir el flujo en respuesta a un umbral de presión interna en el recipiente.
- 10 11. El recipiente flexible (90) de cualquiera de las reivindicaciones 9-10 donde la parte superior (12, 52), la base (94) y la válvula flexible (104) comprenden cada una el copolímero multibloque de etileno/ α -olefina.
12. El recipiente flexible (90) de cualquiera de las reivindicaciones 9-11 que comprende un componente (53) de sobremolde, y la válvula flexible (104) es un elemento del componente (53) de sobremolde.

Figura 1

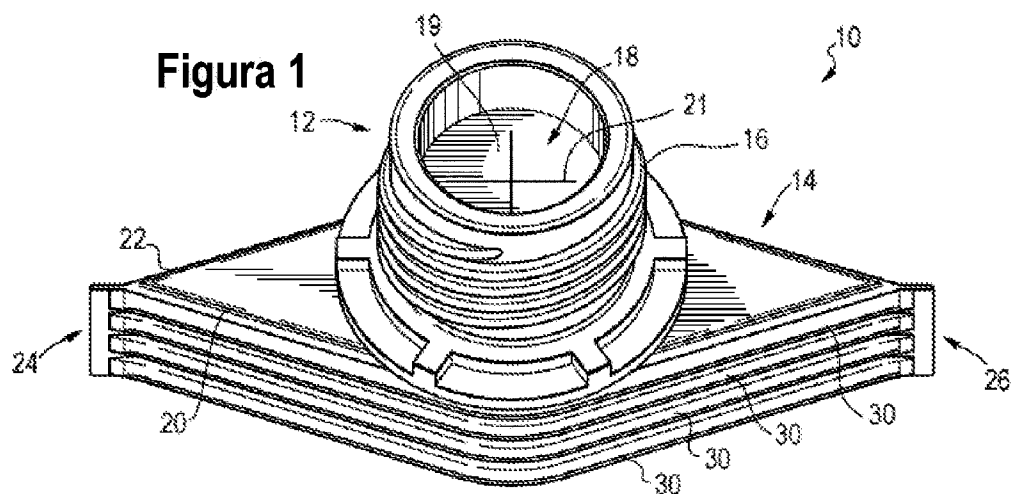


Figura 2

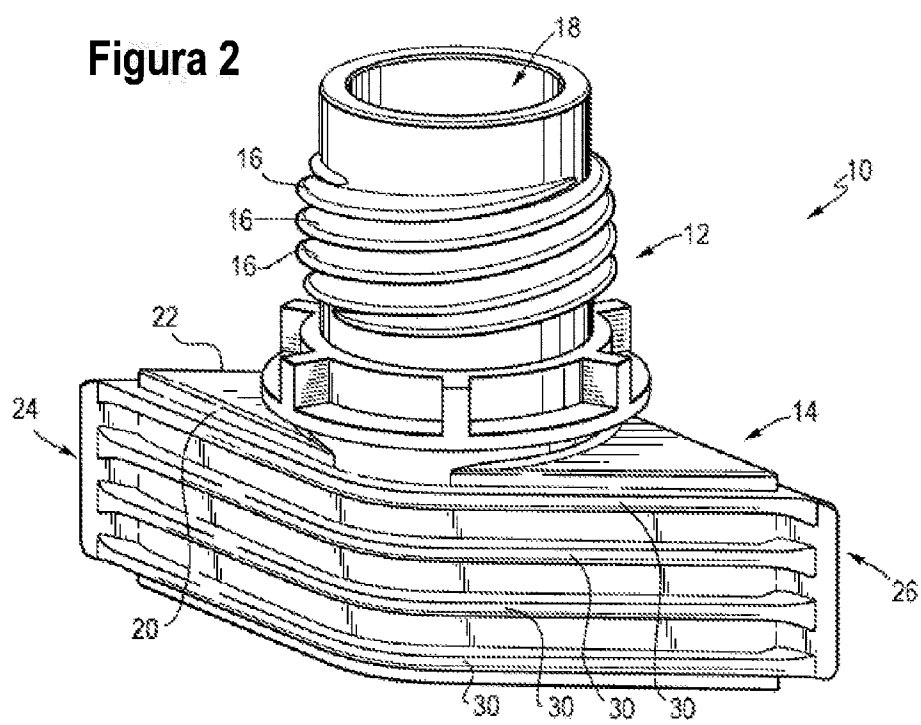


Figura 3

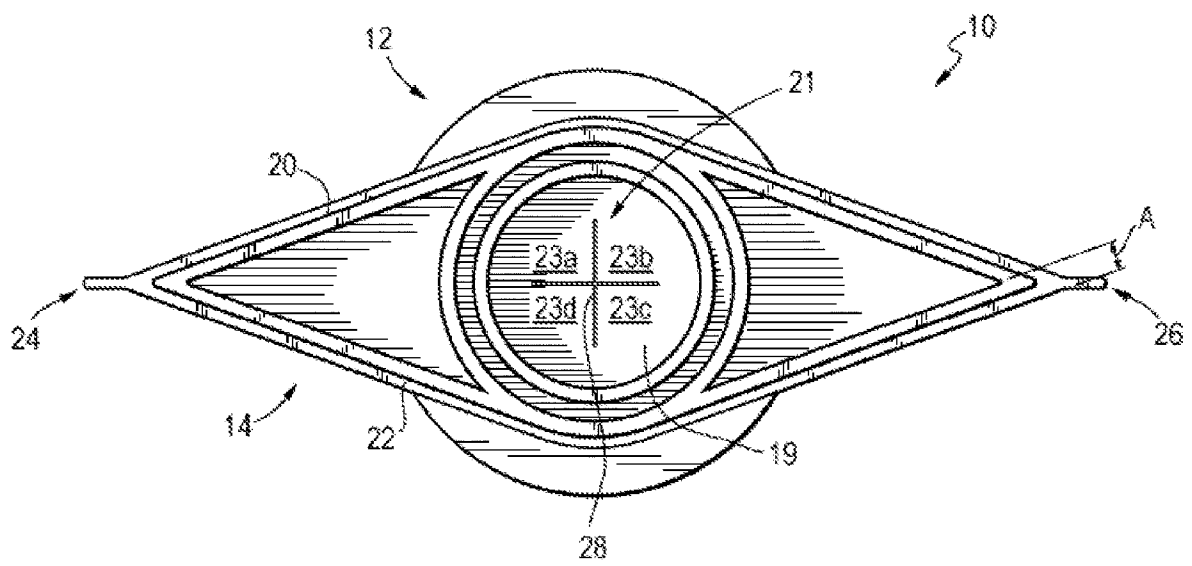


Figura 4

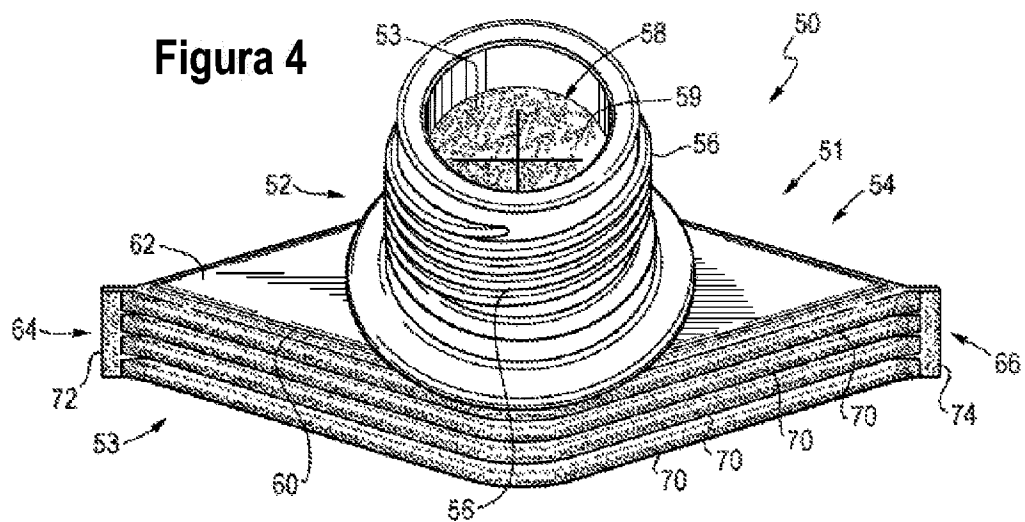


Figura 5

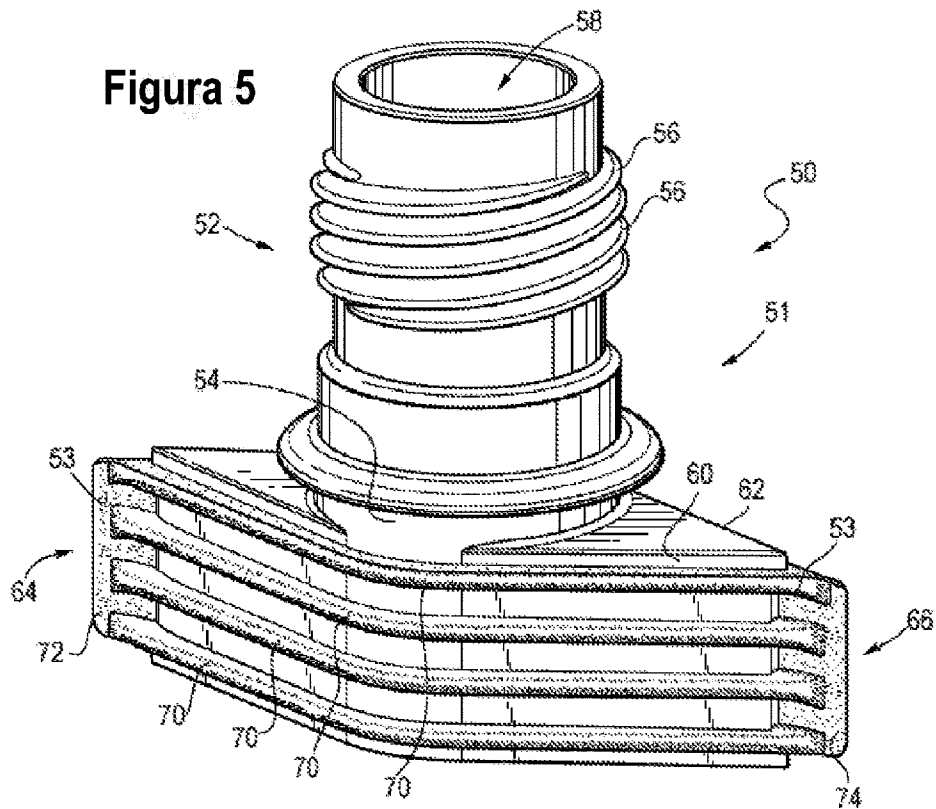
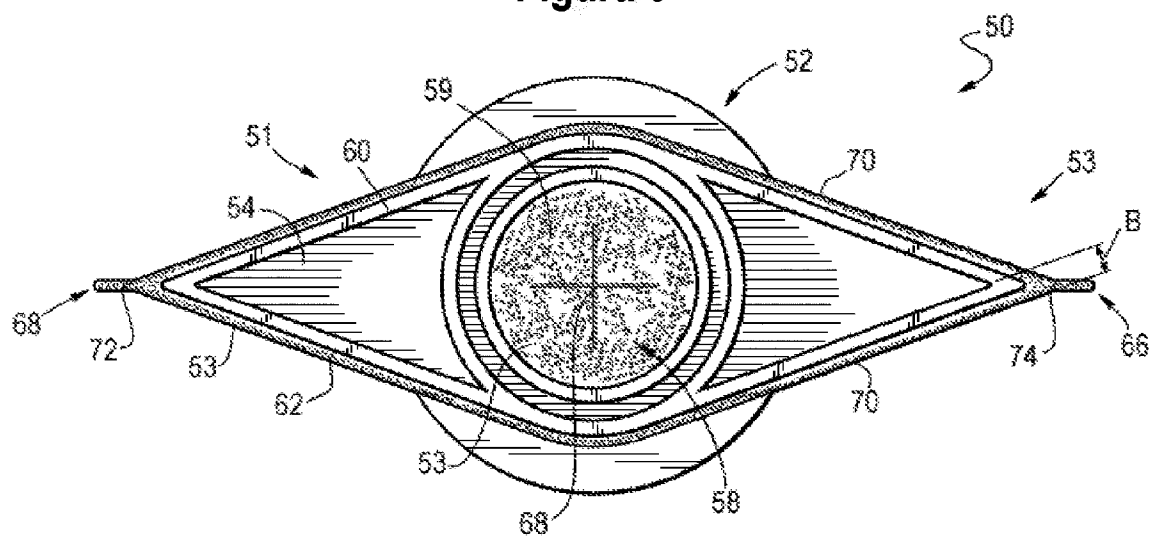


Figura 6



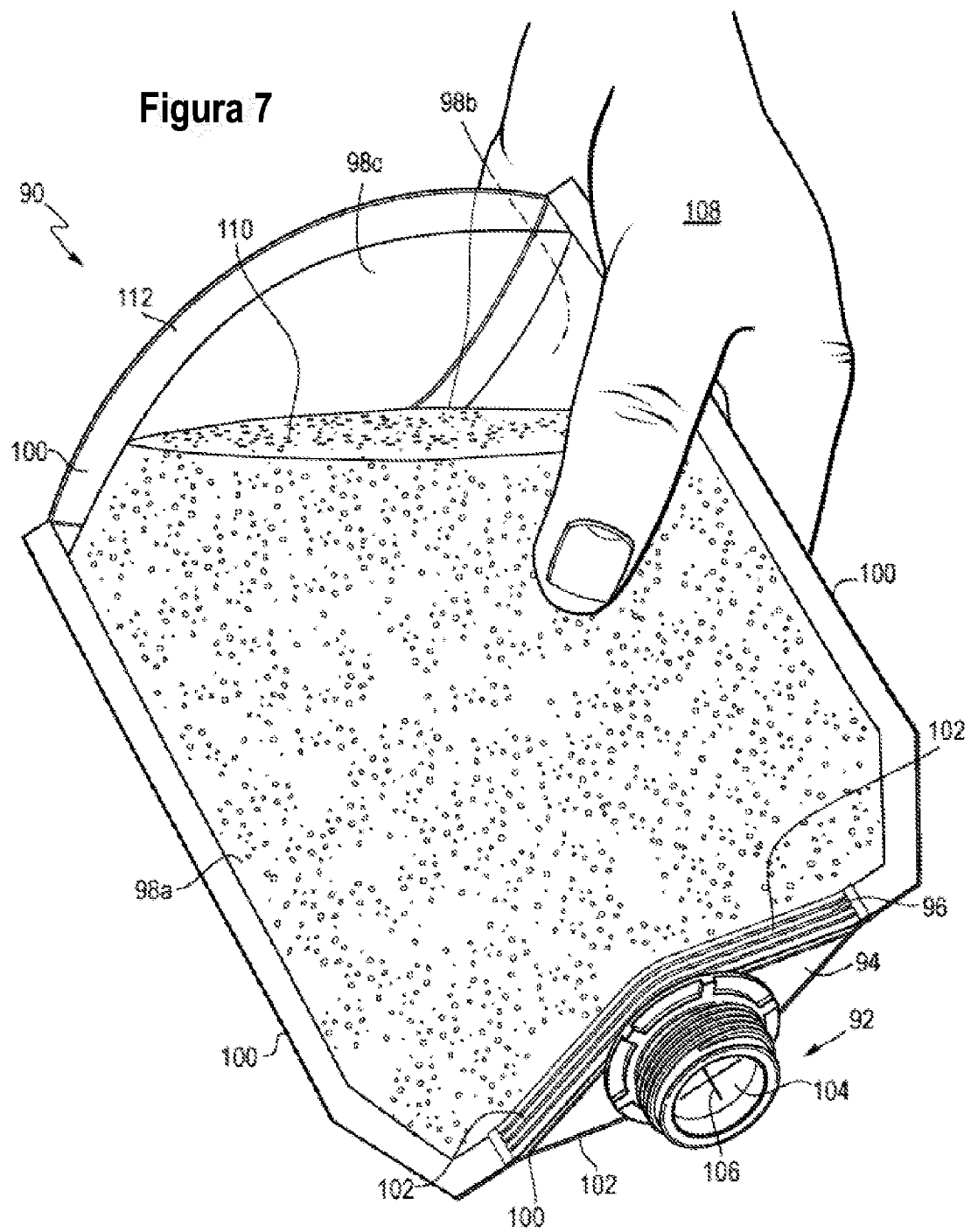


Figura 8

