

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 073**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 7/00</b>	(2009.01) <b>B65D 65/42</b>	(2006.01)
<b>B32B 15/00</b>	(2006.01) <b>B32B 7/03</b>	(2009.01)
<b>B32B 15/08</b>	(2006.01) <b>B32B 27/20</b>	(2006.01)
<b>B32B 15/09</b>	(2006.01)	
<b>B32B 27/00</b>	(2006.01)	
<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)	
<b>B32B 27/18</b>	(2006.01)	
<b>B32B 27/22</b>	(2006.01)	
<b>B32B 27/36</b>	(2006.01)	
<b>B32B 1/02</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2015 PCT/EP2015/055614**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150073**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2015 E 15710199 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3126136**

54 Título: **Película de poliéster que tiene una estructura multicapa para laminar un sustrato metálico, sustrato metálico que tiene una película de poliéster y un contenedor que tiene un componente fabricado a partir de este sustrato metálico**

30 Prioridad:

**31.03.2014 EP 14162883**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.01.2021**

73 Titular/es:

**TATA STEEL IJMUIDEN B.V. (100.0%)**  
**Wenckebachstraat 1**  
**1951 JZ Velsen-Noord, NL**

72 Inventor/es:

**PENNING, JAN PAUL y**  
**PATTIASINA, HANS**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 803 073 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

- 5 Película de poliéster que tiene una estructura multicapa para laminar un sustrato metálico, sustrato metálico que tiene una película de poliéster y un contenedor que tiene un componente fabricado a partir de este sustrato metálico
- La presente invención está dirigida a una película de poliéster que tiene una estructura multicapa laminada sobre un sustrato metálico, un proceso de producción de dicho sustrato metálico que tiene tal película polimérica laminada en al menos una cara de la misma y una parte contenedora fabricada a partir de este sustrato metálico.
- 10 Es bien conocido en la técnica de fabricación de latas, recubrir o laminar una película polimérica delgada sobre un sustrato metálico, a partir del cual se forma una lata, por ejemplo, en un proceso DRD. La película polimérica puede servir para diversos fines, como proporcionar protección contra la corrosión al sustrato metálico, mantener el sabor y otras propiedades organolépticas del alimento contenido en la lata, ofreciendo facilidad para la impresión cuando se aplica como una capa externa (decorativa) y similares.
- 15 La película polimérica se produce típicamente como una red continua de película polimérica, que se enrolla en una bobina. El pobre desempeño del embobinado puede generar roturas de la red y otros defectos, como dobleces, arrugas y pliegues, en la película enrollada. Estas distorsiones pueden dañar la película así enrollada, pero también afectan las propiedades del producto final, como una lata que tiene un recubrimiento protector polimérico, que debe estar libre de defectos como burbujas de aire, ampollas, dobleces y pliegues.
- 20 Los problemas relacionados con el embobinado deficiente de películas delgadas y la aparición de defectos de la película durante el embobinado de películas delgadas a menudo se asocian con la fricción y/o la adherencia entre capas de película adyacentes. Estos problemas ocurren cuando la fricción y/o la adherencia entre las capas de película es demasiado alta. Los métodos para mejorar las propiedades del embobinado a menudo se basan en la reducción de la fricción y/o el aumento de la facilidad de deslizamiento entre las capas de película enrolladas una sobre otra.
- 25 Un método ampliamente conocido para reducir la fricción es aumentar la rugosidad superficial de las películas incorporando partículas que son insolubles en el material de matriz polimérica. Los ejemplos de estas partículas, también conocidas como agentes antibloqueo en esta área técnica, incluyen caolín, talco, sílice, titanía, alúmina, partículas poliméricas reticuladas (curadas) y similares.
- 30 Otro método bien conocido para reducir la fricción entre las capas de película se basa en el uso de los llamados aditivos de deslizamiento, que reducen el coeficiente de fricción. Sin embargo, típicamente se usan en combinación con los agentes antibloqueo anteriores.
- 35 El documento EP 696502 A1 ha descrito una película de poliéster sobre al menos un lado de la misma una capa de recubrimiento formada a partir de una mezcla que comprende principalmente una composición de copoliéster y cera oxidada y/o cera natural, composición que contiene un componente de polioxialquilenglicol en una cantidad de 1 % en peso o superior a menos del 40 % en peso. La cera oxidada es un éster constituido por un ácido graso superior y un monoalcohol superior, en donde se introduce un grupo que contiene oxígeno por la oxidación del grupo etileno de la cadena. Se dice que la cera oxidada o cera natural ofrece una mejora de la facilidad de deslizamiento y las propiedades antibloqueo. El contenido de la cera es 30-0,1 % en peso, preferentemente 15-1 % en peso. El grosor de la capa de la capa de recubrimiento es preferentemente de 0,001-1 micrómetro, con mayor preferencia de 0,01-0,2 micrómetro. De acuerdo con el documento EP 696502 esta película puede usarse para diversos fines, como una película base para materiales de grabación magnética y una película base para imprimir, incluido el tóner adherente.
- 40 El documento US 2010/0068355 A1 describe una película polimérica compuesta coextruida termosellable que comprende una capa de sustrato y sobre una superficie de la misma una capa termosellable, en donde la capa de sustrato y la capa termosellable se basan en diferentes materiales de copoliéster y la capa termosellable comprende uno o más ceras. La cantidad de cera está en el intervalo de 0,1-3 % en peso, preferentemente 0,5-3, con mayor preferencia no más de 2, y típicamente 1-2 % de la capa termosellable. La película puede usarse en empaques.
- 45 Del documento US 6652979 B1 se conoce una película de poliéster biaxialmente estirada para aplicarse como la cara interna de una lata de metal, que comprende una composición particular de poliéster que contiene 0,1-2 % en peso de una cera de carnauba o estearato de estearilo. Se dice que la película muestra excelentes propiedades de liberación (propiedades antiadherentes al contenido de la lata). Para mejorar la propiedad antiadherente, el manejo y la facilidad de procesamiento, es necesario emplear partículas inorgánicas internas o partículas orgánicas en una cantidad de 0,005 a 10 % en peso, preferentemente 0,2-5 % en peso, con mayor preferencia 0,3-4 % en peso.
- 50 El documento US 2006/0210817 A1 describe una lámina de metal laminado con una película de resina para la fabricación de latas. La película de resina para formar la cara interna de la lata comprende un poliéster como componente principal y cera al 0,1-2,0 % en vista de la propiedad de liberación.
- 55
- 60

El documento US 2008/0261063 A1 describe una lámina de metal recubierta de resina que comprende una lámina de metal, una capa inferior de resina de poliéster y una capa superior de resina de poliéster, que contiene 0,1-5,0 % en peso de cera de olefina para propiedades de liberación y capacidad de formación de latas.

5 El documento JP2005178048 describe una película de poliéster estirada unidireccionalmente laminada en al menos una cara de un sustrato metálico, la película de poliéster tiene una estructura de tres capas que comprende un núcleo de poliéster y dos capas de recubrimiento de poliéster, en donde una de las capas de recubrimiento de poliéster comprende un aditivo antideslizante de cera de polietileno en una cantidad de 100 ppm a 1500 ppm.

10 El uso de agentes antibloqueo en forma de partículas insolubles, ya sea en las capas de recubrimiento o en toda la película, tiene algunos inconvenientes en la fabricación de latas, por ejemplo, que incluye una operación de extracción profunda. Las partículas contenidas en la película pueden acumularse en las herramientas de maquinaria del equipo de procesamiento y pueden causar daños y desgaste de las mismas. Las partículas también pueden generar huecos en la película y, por lo tanto, pueden afectar las propiedades funcionales del recubrimiento. Además, el tamaño de partícula, la distribución y la cantidad pueden variar si la película se fabrica por extrusión o colada y, además, por cualquier etapa de estiramiento.

15 Los aditivos deslizantes orgánicos son más caros que los agentes antibloqueo inorgánicos y, en la práctica, los aditivos deslizantes se acompañan típicamente de agentes antibloqueo en partículas para lograr las propiedades de embobinado deseadas de la película. Ejemplos del uso combinado de aditivos deslizantes y agentes antibloqueo, se describen, por ejemplo, en los documentos US 4 606 976 A, US 4 921 670 A y JP 2003 225981 A.

20 La presente invención tiene como objetivo mejorar el manejo y la facilidad de procesamiento de una película de poliéster para el laminado a un sustrato metálico, en particular para aplicarlo a un sustrato metálico para la fabricación de latas.

25 Un objetivo adicional de la invención es mejorar las propiedades de embobinado de una película de poliéster, mientras se mantiene su facilidad de obtención y sus propiedades de adherencia al metal.

30 De acuerdo con la invención, uno o más de los objetos anteriores se logran mediante un sustrato metálico que tiene una película de poliéster que tiene una estructura multicapa que comprende un núcleo de poliéster y dos capas de recubrimiento de poliéster laminadas sobre al menos una cara del sustrato metálico, en donde cada capa de recubrimiento de poliéster comprende un aditivo de deslizamiento orgánico y en donde las capas de recubrimiento de poliéster están esencialmente libres de partículas que son insolubles en la matriz de poliéster de la capa de recubrimiento respectiva. Para evitar malentendidos, el sustrato metálico con la película laminada de poliéster sobre al menos una cara del sustrato metálico se denomina laminado.

35 La película de poliéster de acuerdo con la invención tiene una estructura que comprende al menos tres capas (véase la Figura 1), es decir, dos capas de recubrimiento (A, C) que intercalan un núcleo (B). El núcleo comprende una o más capas de núcleo. Cada capa de recubrimiento comprende uno o más aditivos de deslizamiento orgánicos para reducir el coeficiente de fricción. Además, las capas de recubrimiento están esencialmente libres de partículas, específicamente partículas inorgánicas, que no son solubles en la matriz de poliéster respectiva. En otras palabras, las capas de recubrimiento no contienen ningún agente antibloqueo inorgánico particulado, comúnmente usado para aumentar la rugosidad de la superficie, en una cantidad efectiva, como partículas inorgánicas. Así, la invención evita los riesgos anteriores asociados con el uso de partículas permanentes en las capas de recubrimiento. Ventajosamente, el núcleo de poliéster está esencialmente libre de aditivos de deslizamiento, ya que las propiedades de mejora de la facilidad de deslizamiento solo se requieren en las capas de recubrimiento de poliéster. Por lo tanto, el núcleo o al menos una de las capas del núcleo, preferentemente todas las capas del núcleo, en el caso de un núcleo multicapa, no comprende los aditivos deslizantes relativamente caros en una cantidad efectiva para mejorar la facilidad de deslizamiento.

40 La invención resuelve el problema del pobre desempeño del embobinado y manejo de películas delgadas de poliéster. Cuando la película de poliéster se lamina subsecuentemente a un sustrato metálico (D en la Figura 1), se obtiene una lámina de metal recubierta de poliéster (es decir, un laminado), que tiene buena adhesión a la película, excelente facilidad de obtención y resistencia a la corrosión.

45 Sorprendentemente, los inventores también observaron que la adición de aditivos de deslizamiento en las capas externa e interna de recubrimiento a menudo produce un mejor rendimiento de las latas producidas a partir del laminado después de la esterilización. En muchos casos, las variantes probadas mostraron un rendimiento de corrosión mejorado para las latas hechas de un laminado de acuerdo con la invención en comparación con las latas hechas de un laminado donde no se agregan aditivos de deslizamiento a las capas de recubrimiento externa e interna.

50 Este sorprendente efecto de rendimiento mejorado se atribuye al efecto positivo del aditivo de deslizamiento sobre la limitación de las raspaduras y otros daños durante la fabricación y/o moldeado de latas, lo que resulta en una menor porosidad de la película. Se cree que esto es beneficioso para limitar la probabilidad de corrosión de la lata durante y después de la esterilización. Por lo tanto, la adición del aditivo antideslizante no solo mejora el embobinado y el rendimiento del manejo, sino que en estos casos también tiene una ventaja adicional.

Se observa que se usó un tratamiento térmico para cristalizar parcialmente el polímero de PET antes del llenado y la esterilización que consiste en calentar las latas a una temperatura entre 150 y 200 °C durante 1 a 3 minutos que tuvo, en muchos casos, un efecto positivo sobre el rendimiento de corrosión. Aunque desde el punto de vista de la simplificación de la película de poliéster, es ventajoso usar la misma composición y el mismo aditivo de deslizamiento tanto en la capa de recubrimiento externa como interna, se debe señalar que la composición y/o el tipo y/o cantidad del aditivo antideslizante puede ser diferente en las capas de recubrimiento externa e interna.

Los aditivos de deslizamiento orgánicos usados en la invención se seleccionan de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, amidas de ácido carboxílico, ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas de ácidos grasos, bis amidas grasas, ceras amídicas, ceras naturales, ceras olefinicas, ceras de parafina y cualquiera de sus combinaciones. Un ejemplo más específico de aditivos de deslizamiento orgánicos es la cera de Montana, un extracto de lignito y carbón. Generalmente, la cera de Montan se compone principalmente de ésteres no glicéridos de ácido carboxílico de cadena larga (aproximadamente 60-70 %), ácidos carboxílicos libres (aproximadamente 20-30 %) y el resto comprende compuestos como alcoholes de cadena larga, cetonas, hidrocarburos y resinas.

El aditivo de deslizamiento se proporciona en una cantidad que, por un lado, es adecuada para reducir los problemas de enrollamiento y, por otro lado, es adecuada para mantener la adhesión de la película de poliéster a una capa base de metal. La cantidad de aditivo de deslizamiento orgánico es superior a 0,15 % en peso e inferior a 1 % en peso (superior a 1500 ppm e inferior a 10 000 ppm). Esta cantidad de aditivo de deslizamiento orgánico es con respecto a la capa de recubrimiento respectiva. Se encontró que más abajo del límite inferior de 1500 ppm la calidad del embobinado era insuficiente. Una concentración de aditivo de deslizamiento por encima del límite superior de 10 000 ppm generalmente no muestra ninguna mejora adicional. Preferentemente, la cantidad del aditivo de deslizamiento orgánico está en el intervalo de 0,18-0,5 % en peso (1800-5000 ppm), con mayor preferencia 0,2-0,35 % en peso (2000-3500) ppm.

El poliéster de la película de poliéster de acuerdo con la invención no está restringido y es un polímero que tiene una pluralidad de enlaces éster en su cadena. Las capas de recubrimiento y/o el núcleo pueden variar con respecto al tipo y número de poliéster(es) y/o copoliéster(es) contenidos en el mismo. El poli(tereftalato de etileno) (PET) es un ejemplo preferido de poliéster base para las diversas capas de película. Alternativamente, la capa externa del recubrimiento puede comprender PBT y PET. Los poliésteres específicos usados en las diversas capas de película dependen, entre otras cosas, de la funcionalidad deseada en la aplicación posterior o final de la película.

La relación de grosor de la película, expresada como el grosor de la primera capa de recubrimiento: grosor del núcleo: el grosor de la segunda capa de recubrimiento está ventajosamente en el intervalo de 1: 2 - 8: 0,5 - 4.

La película, como es colada, tiene preferentemente un grosor total en el intervalo de 30-200 micrómetros; ver la explicación a continuación. Generalmente, la película como es colada se someterá a un estiramiento unidireccional en la dirección de la máquina (aquí también referido por su nombre común "película orientada a la dirección de la máquina" o película MDO). Típicamente, el factor de estiramiento está en el intervalo de 1:3 -1:5 en una sola pasada. Ventajosamente, el grosor de la película estirada está en el intervalo de 5-100 micrómetros, tal como 5 -50 micrómetros, preferentemente 10-40 micrómetros. Un grosor de película más abajo del límite inferior de 5 micrómetros puede causar problemas en el manejo y el procesamiento posterior. Además, las propiedades funcionales de una película muy delgada, por ejemplo, las propiedades de barrera pueden ser insuficientes. Por encima del límite superior, el grosor adicional no ofrece efectos adicionales. El grosor de las capas de recubrimiento está ventajosamente en el intervalo de 1-25 micrómetros. Como se dijo, la película de poliéster es una película orientada a la dirección de la máquina (MDO).

La película de poliéster se puede fabricar fundiendo una mezcla de los componentes respectivos de cada capa de poliéster en un extrusor y coextruyendo cada poliéster o mezcla fundida a través de un troquel de extrusión. La película así ensamblada se solidifica, por ejemplo, fundiéndola sobre un rodillo enfriado, o en caso de calandrado entre dos o más rodillos. Una película así fundida es típicamente una película esencialmente amorfa, que no está orientada. Después del moldeo, generalmente se recortan los bordes de la película. Luego, la película se enrolla en un carrete o se pasa directamente a un rollo de alimentación de una unidad de estiramiento.

En el proceso de estiramiento, la película sólida de poliéster se alimenta a través de una unidad de estiramiento apropiada. Esta unidad de estiramiento puede comprender una serie de rodillos. Primero, la película se calienta, por ejemplo, mediante uno o más rodillos de calentamiento, a una temperatura adecuada para el estiramiento. La película luego pasa a los rodillos de alimentación que establecen la velocidad de entrada ( $v_{\text{entrada}}$ ) para el proceso de estiramiento. Subsecuentemente, la película pasa a los rollos de estiramiento que se mueven a mayor velocidad ( $v_{\text{salida}}$ ) que los rollos de alimentación para lograr el proceso de estiramiento. La distancia entre los rodillos de alimentación y de estiramiento, el espacio de estiramiento, es un parámetro importante que se puede variar para lograr un proceso de estiramiento óptimo. Subsecuentemente, la película se pasa opcionalmente a uno o más rodillos de recocido y/o enfriamiento que se pueden usar para recocer y/o enfriar la película de una manera apropiada. Todas las etapas del proceso de estiramiento se llevan a cabo bajo niveles de tensión de película bien definidos, que pueden controlarse estableciendo velocidades, temperaturas, etc. apropiadas de los rollos individuales.

Después de completar el estiramiento, los bordes de la película pueden recortarse nuevamente y la película se enrolla en un carrete. Entre el estiramiento y el enrollado, se puede realizar una o más inspecciones de defectos, medición de calibre, tratamiento de superficie (corona, llama, nebulización de aditivos o agentes (líquidos), etc.) y/o cortes en múltiples anchos.

5 La invención también se refiere a un sustrato metálico que tiene una película de poliéster de acuerdo con la invención, película que está laminada en al menos una cara del sustrato metálico. La película estirada se lamina sobre un sustrato metálico precalentado, preferentemente precalentado a una temperatura entre 200 y 240 °C, preferentemente entre 200 y 220 °C. A continuación, el laminado se calienta brevemente a una temperatura superior al punto de fusión de la película, seguido de enfriamiento y embobinado.

10 Como sustrato metálico, puede usarse un metal no recubierto como acero o aluminio o aleaciones de aluminio, o un metal recubierto de metal como hojalata o acero galvanizado. El sustrato metálico puede comprender una capa de conversión adicional o una capa de pasivación para mejorar aún más el rendimiento del producto y/o promover la adhesión entre el metal y la película de poliéster de la invención. Esta capa de conversión adicional o capa de pasivación puede, por ejemplo, estar basada en óxido de cromo, cromo/óxido de cromo, óxido de titanio, óxido de zirconio o fosfatos.

15 La invención también se refiere a un artículo, en particular, un contenedor, por ejemplo, una lata, que comprende al menos un componente tal como un cuerpo, un extremo, una copa, un anillo, una lengüeta y similares, que se fabrica a partir del sustrato metálico como se definió anteriormente de acuerdo con la invención. Los ejemplos del contenedor comprenden, por ejemplo, latas de comida, latas de bebidas y contenedores de aerosol. Los componentes de dichos contenedores, por ejemplo, un cuerpo, extremo, copa, anillo, lengüeta y similares, están hechos del sustrato metálico de acuerdo con la invención.

20 En lo sucesivo, la invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos de fabricación de una película de poliéster multicapa que comprende al menos una capa núcleo dispuesta entre dos capas de recubrimiento, en donde se agrega un aditivo de deslizamiento a ambas capas de recubrimiento de la película.

25 En los siguientes ejemplos no limitantes, se produce una película de poliéster en una línea de extrusión de película usando tres extrusores de tornillo único. Cada extrusor tiene un sistema de dosificación gravimétrica que puede alimentar una determinada composición de poliéster (como una mezcla seca de varios poliésteres y/o mezclas maestras a base de poliéster) en la garganta del extrusor. Luego, el poliéster se transporta a una configuración de un bloque de alimentación, una placa selectora y un troquel de extrusión plano que produce una película de tres capas de la estructura A/B/C. El grosor de cada capa individual dentro de la estructura de la película multicapa se establece por la salida de masa por unidad de tiempo de cada extrusor. La película de poliéster fundido que sale del troquel de extrusión se moldea en un rodillo de enfriamiento que gira a una velocidad determinada de manera que, en combinación con el flujo de masa combinado de todos los extrusores, se produce una película de fundición de un grosor de, por ejemplo, 50 - 120 µm. La película así fundida es esencialmente no orientada. La película fundida se pasa a una unidad de corte que recorta los bordes de la película para obtener una película que tiene un grosor uniforme en todo su ancho. Luego, la película se desplaza, dentro de la misma operación, hacia un dispositivo de estiramiento que consiste de una serie de rodillos calentados y enfriados. Aquí, la película se calienta a aproximadamente 70 a 90 °C (en dependencia de la composición de la película), subsecuentemente se estira en la dirección de la máquina por un factor en el intervalo 1:3 - 1:5 y se pasa sobre una serie de rodillos para enfriar la película. Este proceso de estiramiento se denomina orientación de dirección de la máquina o proceso MDO. Luego, la película se pasa a través de un dispositivo de medición de grosor en línea y una segunda unidad de corte para recortar la película a su ancho final deseado, y se enrolla en una bobina.

40 Las siguientes resinas de poliéster se usan en los ejemplos:

- PET1: copolímero de poli(tereftalato de etileno) en el que aproximadamente 3 % en moles de unidades de monómero de ácido tereftálico se han reemplazado con unidades de monómero de ácido isoftálico, que tienen una viscosidad intrínseca de 0,8 dl/g (disponible comercialmente como Ramapet N180 de Indorama);
- 50 • PET2: copolímero de poli(tereftalato de etileno) en el que aproximadamente el 30 % en moles de unidades de monómero de etilenglicol ha sido reemplazado por unidades de monómero de ciclohexanodimetanol, que tienen una viscosidad intrínseca de 0,8 dl/g (disponible como Eastar 6763 de Eastman);
- PET3: homopolímero de poli(tereftalato de butileno) (disponible como Valox 315 de Sabic Innovative Plastics);
- PET4: mezcla maestra basada en PET1, que está disponible en Sukano® y contiene 50 % en peso de TiO<sub>2</sub>
- 55 pigmento;
- El aditivo de deslizamiento se agrega en forma de mezcla maestra, que está disponible en Sukano®, y contiene una cera de Montana.

60 En los Ejemplos Comparativos 1 y 2, y en los Ejemplos inventivos 1 - 3 (de acuerdo con la invención), se produce una película de poliéster de tres capas, que consiste de una capa central B y dos capas de recubrimiento A y C, en una relación de grosor A:B:C = 1:3:1. La capa A consiste esencialmente en PET1. La capa B consiste en PET1. La capa C consiste esencialmente en una mezcla 30/70 (en peso) de PET1 y PET2, respectivamente.

65 En el Ejemplo Comparativo 1, la película de poliéster se produce como se describe anteriormente a una velocidad de fundición de 50 m/min y la película fundida se estira en una relación de 1:4 para obtener una película de MDO que se

enrolla a 200 m/min. La película MDO tiene un grosor total de 15  $\mu\text{m}$  (A/B/C = 3/9/3  $\mu\text{m}$ ). Aquí la capa de recubrimiento A está orientada hacia el diámetro exterior de la bobina de película, mientras que la capa C está orientada hacia el centro de la bobina. La capa A contiene 1500 ppm de un aditivo de deslizamiento. La calidad del embobinado es muy pobre.

5 El examen cualitativo de la calidad del embobinado se basa en tres factores principales: 1) comportamiento de procesamiento durante el embobinado, 2) la cantidad de arrugas en la superficie de la película del embobinado y 2) la "dureza" del enrollado de la película del embobinado. Los resultados se clasifican como

- "muy pobre" - muchas arrugas y una bobina muy suave; todo el proceso de fabricación de la película se vuelve inestable debido a problemas (bobina móvil, tensión de la película inestable) incluso cuando la película se está enrollando;
- 10 • "insuficiente": durante el embobinado, la bobina se ve razonablemente buena y el proceso de la película es estable; aun así, la película del embobinado contiene arrugas y la bobina es blanda y comienza a ceder (deja de ser redondo) durante el almacenamiento;
- "excelente": proceso de embobinado muy estable que da como resultado una superficie de película sin arrugas en forma de espejo y una bobina muy dura, estable en el tiempo.

15 En el Ejemplo Comparativo 2, la película de poliéster se produce a una velocidad de fundición de 50 m/min y la película fundida se estira en una relación de 1:4 para obtener una película de MDO que se enrolla a 200 m/min. La película MDO tiene un grosor total de 15  $\mu\text{m}$  (A/B/C = 3/9/3  $\mu\text{m}$ ). La capa A, que está enrollada en el exterior de la bobina de la película, contiene 3000 ppm de un aditivo de deslizamiento. La calidad del embobinado es muy pobre.

20 En el Ejemplo inventivo 1, la película de poliéster se produce a una velocidad de colada de 50 m/min y la película de colada se estira en una relación de 1:4 para obtener una película de MDO que se enrolla a 200 m/min. La película MDO tiene un grosor total de 20  $\mu\text{m}$  (A/B/C = 4/12/4  $\mu\text{m}$ ). Tanto la capa A como la capa C contienen 3000 ppm de un aditivo de deslizamiento. La calidad del embobinado es excelente. El ejemplo muestra que la calidad del embobinado mejora considerablemente al agregar el aditivo de deslizamiento a ambas capas de recubrimiento de la película, en lugar de a una capa de recubrimiento.

25 En el Ejemplo inventivo 2, la película de poliéster se produce a una velocidad de fundición de 35 m/min y la película de fundición se estira en una relación de 1:4 para obtener una película de MDO que se enrolla a 140 m/min. La película MDO tiene un grosor total de 30  $\mu\text{m}$  (A/B/C = 6/18/6  $\mu\text{m}$ ). Tanto la capa A como la capa C contienen 2250 ppm de un aditivo de deslizamiento. La calidad del embobinado es excelente.

30 En el Ejemplo inventivo 3, la película de poliéster se produce a una velocidad de colada de 50 m/min y la película fundida se enrolla directamente, sin estirar. La película tiene un grosor total de 60  $\mu\text{m}$  (A/B/C = 12/36/12  $\mu\text{m}$ ). Tanto la capa A como la capa C contienen 3000 ppm de un aditivo de deslizamiento. La calidad del embobinado es excelente.

35 La película enrollada se transporta luego a una instalación separada que consiste de una estación de desenrollado, una unidad de estiramiento MDO y una bobinadora. Después de 7 días de la producción de la película de fundición no orientada, la película se estira mediante el uso de esta unidad en una relación de estiramiento de 1:4 para dar una película de MDO de 15  $\mu\text{m}$  de grosor final. La calidad del embobinado es excelente.

40 Este ejemplo muestra que los efectos beneficiosos de la adición de aditivo de deslizamiento a ambas capas de recubrimiento (en las mismas cantidades que se usan en el Ejemplo Inventivo 1) tanto en la producción de una película de fundición no orientada como durante el estiramiento y embobinado de MDO en un proceso separado.

45 En los Ejemplos comparativos 3, 4 y 5 y el Ejemplo Inventivo 4, se produce una película de poliéster de tres capas, que consiste de una capa central B y dos capas de recubrimiento A y C, en una relación de grosor A:B:C = 1:3:1. Todas las capas consisten esencialmente en una mezcla 75/25 (en peso) de PET1 y PET3, respectivamente.

50 En el Ejemplo comparativo 3, la película de poliéster se produce a una velocidad de fundición de 50 m/min y la película de fundición se estira en una relación de 1:4 para obtener una película de MDO que se enrolla a 200 m/min. La película MDO tiene un grosor total de 15  $\mu\text{m}$  (A/B/C = 3/9/3  $\mu\text{m}$ ). No se agrega aditivo de deslizamiento a ninguna de las capas. La calidad del embobinado es muy pobre.

55 En el ejemplo comparativo 4, la película de poliéster se produce a una velocidad de colada de 50 m/min y la película de fundición se estira en una relación de 1:4 para obtener una película de MDO que se enrolla a 200 m/min. La película MDO tiene un grosor total de 15  $\mu\text{m}$  (A/B/C = 3/9/3  $\mu\text{m}$ ). La capa A, que está enrollada en el exterior de la bobina de la película, contiene 3000 ppm de un aditivo de deslizamiento. La calidad del embobinado es muy pobre.

60 En el Ejemplo Comparativo 5, la película de poliéster se produce a una velocidad de fundición de 50 m/min y la película de fundición se estira en una relación de 1:4 para obtener una película de MDO que se enrolla a 200 m/min. La película MDO tiene un grosor total de 15  $\mu\text{m}$  (A/B/C = 3/9/3  $\mu\text{m}$ ). Tanto la capa A como la capa C contienen 1500 ppm de un aditivo de deslizamiento. La calidad del embobinado es insuficiente.

## ES 2 803 073 T3

En el Ejemplo Inventivo 4, la película de poliéster se produce a una velocidad de fundición de 50 m/min y la película de fundición se estira en una relación de 1:4 para obtener una película de MDO que se enrolla a 200 m/min. La película MDO tiene un grosor total de 15  $\mu\text{m}$  ( $A/B/C = 3/9/3 \mu\text{m}$ ). Tanto la capa A como la capa C contienen 3000 ppm de un aditivo de deslizamiento. La calidad del embobinado es excelente.

5

En el Ejemplo Comparativo 6, se produce una película de poliéster de tres capas, que consta de una capa central B y dos capas de recubrimiento A y C, en una relación de grosor A:B:C = 1:3:1. Las capas de recubrimiento A y C consisten esencialmente de PET1. La capa central consiste en una mezcla 67/33 (en peso) de PET1 y PET4, respectivamente. La película de poliéster se produce a una velocidad de fundición de 50 m/min y la película de fundición se estira en una relación de 1:4 para obtener una película de MDO que se enrolla a 200 m/min. La película MDO tiene un grosor total de 18  $\mu\text{m}$ . La capa A, que está enrollada en el exterior de la bobina de la película, contiene 7500 ppm de un aditivo de deslizamiento. La calidad del embobinado es razonable y se puede producir una bobina de varios kilómetros de longitud. Sin embargo, directamente después de la producción, la bobina comienza a combarse y se torna de forma irregular. No se puede usar para su posterior procesamiento. Por lo tanto, la calidad general del proceso de embobinado y la bobina resultante se considera insuficiente.

10

15

En la Tabla 1 más abajo, se resumen los ejemplos anteriores que especifican la estructura de la capa de película y la cantidad de aditivo de deslizamiento y la calidad del embobinado.

20 Tabla 1. Descripción general de los Ejemplos Comparativos 1-6 y los Ejemplos Inventivos 1-4

Ejemplo	Grosor de la capa ( $\mu\text{m}$ )			Cantidad de aditivo de deslizamiento (ppm)			Calidad de embobinado
	A	B	C	A	B	C	
(Capa)							
C.E. 1	3	9	3	1500	0	0	Muy pobre
C.E. 2	3	9	3	3000	0	0	Muy pobre
Inv. Ejemplo 1	4	12	4	3000	0	3000	Excelente
Inv. Ejemplo 2	6	18	6	2250	0	2250	Excelente
Inv. Ejemplo 3a	12	36	12	3000	0	3000	Excelente
Inv. Ejemplo 3b	3	9	3	3000	0	3000	Excelente
C.E. 3	3	9	3	0	0	0	Muy pobre
C.E. 4	3	9	3	3000	0	0	Muy pobre
C.E. 5	3	9	3	1500	0	1500	Insuficiente
Inv. Ejemplo 4	3	9	3	3000	0	3000	Excelente
C.E. 6	3,6	10,8	3,6	7500	0	0	Insuficiente
C.E. = Ejemplo comparativo Inv. Ejemplo = Ejemplo de acuerdo con la invención							

25

30

35

40

45

50

En los siguientes ejemplos no limitantes, se demuestra el buen rendimiento del producto de los laminados de acuerdo con la presente invención. Se han producido varias películas que tienen una estructura de tres capas que consiste de una capa central B y dos capas de recubrimiento A y C. Las capas A y B consisten esencialmente de PET1. La capa C consiste esencialmente en una mezcla 30/70 (en peso) de PET1 y PET2, respectivamente.

55

En el Ejemplo Inventivo 5, la película tiene un grosor total de 20  $\mu\text{m}$  y grosores de capa individuales de A:B:C = 4:12:4  $\mu\text{m}$ . La película se produce de acuerdo con el proceso integrado de película fundida/MDO y tiene 3000 ppm de aditivo de deslizamiento en ambas capas de recubrimiento A y C. La película se denomina Película II.

60

En el Ejemplo Inventivo 6, la película tiene un grosor total de 30  $\mu\text{m}$  y grosores de capa individuales de A:B:C = 4:22:4  $\mu\text{m}$ . La película se produce de acuerdo con el proceso integrado de película fundida/MDO y tiene 3000 ppm de aditivo de deslizamiento en ambas capas de recubrimiento A y C. La película se denomina Película IV.

65

En el Ejemplo Comparativo 7, la película tiene un grosor total de 20  $\mu\text{m}$  y grosores de capa individuales de A:B:C = 4:12:4  $\mu\text{m}$ . La película no contiene ningún aditivo de deslizamiento en ninguna capa. Se produce mediante el método de dos

pasos de fundición de película separada y estiramiento MDO similar a la descripción en el Ejemplo Inventivo 3. La película se denomina Película I.

En el Ejemplo Comparativo 8, la película tiene un grosor total de 30  $\mu\text{m}$  y grosores de capa individuales de A:B:C = 6:18:6  $\mu\text{m}$ . La película no contiene ningún aditivo de deslizamiento en ninguna capa. Se produce mediante el método de dos pasos de fundición de película separada y estiramiento MDO similar a la descripción en el Ejemplo inventivo 3. La película se denota Película III.

Ejemplo	Película	Grosor de la capa ( $\mu\text{m}$ )			Cantidad de aditivo de deslizamiento (ppm)		
		A	B	C	A	B	C
Inv. Ejemplo 5	Película II	4	12	4	3000	0	3000
Inv. Ejemplo 6	Película IV	4	22	4	3000	0	3000
C. E. 7	Película I	4	12	4	0	0	0
C. E. 8	Película III	6	18	6	0	0	0

Para estudiar el rendimiento de las películas como recubrimientos sobre acero, las películas se laminaron sobre una tira de acero libre de estaño, precalentada a una temperatura entre 200 y 240  $^{\circ}\text{C}$ , preferentemente a una temperatura entre 200 y 220  $^{\circ}\text{C}$ . El proceso de laminado se lleva a cabo como se describe generalmente en WO 2012/146654 A1. Después de la etapa de laminado, la lámina de acero recubierta de poliéster se calienta brevemente a una temperatura superior al punto de fusión de la película, subsecuentemente se enfría y se enrolla. Todas las películas están laminadas de tal manera que la capa C de la película es la capa en contacto con el sustrato metálico (ver Figura 1). Se debe señalar que ambas caras de la lámina de acero están recubiertas con una película de poliéster, donde la composición de la película en el lado opuesto de la tira de la película a analizar no es relevante para la presente prueba.

Para evaluar el rendimiento de la lámina recubierta de poliéster, las latas se producen a partir de la lámina recubierta de poliéster. Las latas están formadas de tal manera que la película a probar está en el interior de la lata.

En el Ejemplo Inventivo 5 y el Ejemplo Comparativo 7, las latas se producen mediante un proceso de embutición y reembutición (DRD). Para producir una lata, se corta una pieza en bruto circular de 180 mm de diámetro de la lámina de acero recubierta de poliéster y se forma una lata de 66 mm de diámetro y aproximadamente 90 mm de altura, primero embutiendo una taza y luego volviendo a embutirla hasta el final diámetro y altura de la lata en dos etapas sucesivas de reembutido.

La adhesión del recubrimiento en la lata DRD se prueba cortando tiras de 15 mm de ancho y 80 mm de longitud desde la pared de la lata, de tal manera que el lado largo del espécimen de prueba esté paralelo a la dirección de la altura de la lata. Luego, el recubrimiento se despega, comenzando desde la parte superior de la pared de la lata, en un ángulo de 180 $^{\circ}$  mediante el uso de un probador de tracción Instron, que funciona a una velocidad de cruceta de 25 mm/min. La fuerza de desprendimiento promedio que se produce entre 10 mm y 30 mm de extensión de desprendimiento se toma como la fuerza de desprendimiento.

Para las latas hechas de Película I, la fuerza de desprendimiento promedio, obtenida de cinco especímenes, es 4,8 N, con una desviación estándar de 0,4 N. Para las latas hechas de Película II, la fuerza de desprendimiento promedio, obtenida de cinco especímenes, es 4,4 N, con una desviación estándar de 0,3 N. Por lo tanto, no hay una diferencia significativa en la fuerza de desprendimiento (basada en el intervalo de confianza del 95%) entre las dos películas.

El rendimiento frente a la corrosión de los materiales recubiertos de poliéster se estudia por medio de la llamada prueba de esterilización salina, descrita en detalle por Boelen y otros en "Product performance of polymer coated packaging steel, study of the mechanism of defect growth in cans", Progress in Organic Coatings 50 (2004), 40-46. Las latas DRD (alrededor de 10 por variante) son llenadas con tres cuartos con agua del grifo que contiene 3,6 % en peso de NaCl. Después del cierre, las latas se esterilizan durante 60 minutos a 121  $^{\circ}\text{C}$ . Las latas se abren y se enjuagan con agua corriente inmediatamente después de la esterilización y se inspeccionan. La evaluación se realiza mediante inspección visual del recubrimiento y contando el número de defectos divididos en cuatro categorías:

- A: punto de corrosión
- B: punto de corrosión con frente de delaminación
- C: ampolla blanca
- D: ampolla marrón con corrosión, de menos de 3 cm de tamaño

Los datos se evalúan mediante el número Sa (número de solución salina), definido como:  $Sa = (1 \cdot \#A + 5 \cdot \#B + 20 \cdot \#C + 100 \cdot \#D) / \text{número total de latas evaluadas}$ , donde #A, #B, #C y #D son el número de todos los defectos A, B, C y D observados en las latas evaluadas. Los factores de pesaje reflejan la gravedad del defecto, una mancha de óxido (un

defecto) obviamente es mucho menos importante que una gran ampolla marrón (defecto D). Tenga en cuenta que cuando hay defectos D mayores de 3 cm, el grado de corrosión se expresa como el porcentaje de la pared de la lata que está corroída. En este caso, no se calcula ningún número Sa. Según la experiencia general del solicitante, el rendimiento de corrosión del recubrimiento es suficiente para aplicaciones generales de empaque de alimentos cuando Sa <20.

Los resultados para latas hechas en base a la Película I y la Película II se muestran a continuación. En ambos casos, se encuentra una cantidad muy baja de defectos después de las pruebas de esterilización con solución salina, y las puntuaciones de Sa están muy por debajo del valor crítico de Sa = 20. El rendimiento de esterilización de ambos recubrimientos es excelente.

Recubrimiento	#latas	#A	#B	#C	#D	Sa
Película I	10	3	0	0	0	0.3
Película II	10	1	2	0	0	1,1

En conclusión, no existe un efecto negativo del uso de un aditivo de deslizamiento en ambas capas de recubrimiento de un recubrimiento de tres capas, de acuerdo con la invención, sobre el rendimiento de la película como recubrimiento sobre acero para, por ejemplo, la aplicación de empaque como se demuestra por resultados experimentales sobre adherencia en seco y rendimiento de corrosión en este ensayo de esterilización.

En el Ejemplo Inventivo 6 y el Ejemplo Comparativo 8, las películas de poliéster se laminan sobre un sustrato de acero de un empaque de acero libre de estaño de 0,288 mm de grosor y temple TH340. Las latas se formaron mediante el llamado proceso de Embutición y Planchado de Pared (DWI) en latas de 73 mm de diámetro, caracterizadas por una reducción (adelgazamiento) del planchado de la pared del 50%. Las cuentas se forman en la pared de la lata. El rendimiento de corrosión de las latas se estudió mediante la prueba de esterilización salina descrita anteriormente. Las latas se llenaron con agua corriente que contiene 3,6 % en peso de NaCl y se esterilizaron durante 90 minutos a 121 °C. Las latas se abrieron y se enjuagaron con agua corriente inmediatamente después de la esterilización y se inspeccionaron. Según el grado de corrosión en las paredes de las latas con cuentas, las latas se dividen en latas "pobres", latas "mediocres" y latas "buenas". En latas pobres, más del 10 % de la superficie de la pared de la lata está corroída. En latas mediocres, la pared de la lata exhibe uno o más defectos aislados de tipo A, B, C o D, con no más de dos defectos de tipo D. La pared de la lata no muestra corrosión fuera de estos defectos aislados. En latas buenas, la pared de la lata exhibe solo defectos de tipo A, a una tasa de menos de 10 por lata. Los resultados se dan a continuación.

Ejemplo / tipo de película	# latas pobres	# latas mediocres	# latas buenas
C.E.8 / Película III	2/10 (10-20 % de la superficie corroída)	3/10 (defectos C, ≤2 defectos D)	5/10 (≤10 defectos A)
I.E. 6 / Película IV	0/10	0/10	10/10 (≤ 1 defectos A)

El laminado de acuerdo con la presente invención no muestra latas pobres o mediocres, solo latas buenas y, por lo tanto, muestra un rendimiento de corrosión mucho mejor que el laminado del Ejemplo Comparativo 8.

**REIVINDICACIONES**

1. Un sustrato metálico que tiene una película de poliéster laminada en al menos una cara del sustrato metálico para producir un laminado, en donde la película de poliéster es una película unidireccionalmente estirada y orientada en la dirección de la máquina, la película de poliéster que tiene una estructura multicapa que comprende un núcleo de poliéster (B) y dos capas de recubrimiento de poliéster (A, C), para laminar a un sustrato metálico (D), en donde las capas de recubrimiento de poliéster comprenden cada una un aditivo de deslizamiento orgánico y en donde las capas de recubrimiento de poliéster están libres de partículas inorgánicas, en donde la cantidad de aditivo de deslizamiento en cada capa de recubrimiento está por encima de 1500 ppm y por debajo de 10 000 ppm, en donde el aditivo de deslizamiento se selecciona del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, ésteres de ácido carboxílico, amidas de ácido carboxílico, ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas de ácidos grasos, bis amidas grasas, ceras amídicas, ceras naturales, ceras de olefina, ceras de parafina y cualquiera de sus combinaciones.
2. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el sustrato metálico es un acero libre de estaño o un metal recubierto de metal.
3. El laminado de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el aditivo de deslizamiento comprende cera de Montana.
4. El laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la cantidad y/o tipo de aditivo de deslizamiento en las capas externas del recubrimiento es diferente de la cantidad y/o tipo de aditivo de deslizamiento en las capas internas del recubrimiento.
5. El laminado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cantidad de aditivo de deslizamiento en ambas capas de recubrimiento está en el intervalo de 1800-5000 ppm, con mayor preferencia 2000-3500, con respecto a la capa de recubrimiento respectiva.
6. El laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación de grosor de la película, expresada como el grosor de la primera capa de recubrimiento : núcleo de grosor : grosor de la segunda capa de recubrimiento está en el intervalo de 1: 2-8: 0,5-4.
7. El laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el grosor de la película de fundición y antes del estiramiento está en el intervalo de 30 a 200 micrómetros.
8. El laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la película estirada tiene un grosor en el intervalo de 5-100 micrómetros, preferentemente 10-40 micrómetros.
9. El laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa externa del recubrimiento comprende PBT y PET.
10. Un proceso para producir un laminado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las etapas de:
  - Fabricar una película de poliéster fundiendo una mezcla de los componentes respectivos de cada capa de poliéster en un extrusor y coextruyendo cada poliéster o mezcla fundida a través de un troquel de extrusión;
  - Solidificar la película fundiéndola en un rodillo enfriado o calandrándola entre dos o más rodillos seguidos de:
    - a. enrollar la película, opcionalmente después de recortar los bordes de la película, desenrollar la película y pasar la película a un rollo de alimentación de una unidad de estiramiento unidireccional, estirar la película en la dirección de la máquina, enrollar la película, opcionalmente después de recortar los bordes de la película estirada o
    - b. pasar la película opcionalmente después de recortar los bordes de la película, directamente a un rodillo de alimentación de una unidad de estiramiento unidireccional, estirar la película en la dirección de la máquina, enrollar la película, opcionalmente después de recortar los bordes de la película estirada;
  - Laminar la película estirada sobre un sustrato metálico precalentado, preferentemente precalentado a una temperatura entre 200 y 240 °C
  - calentar brevemente el laminado a una temperatura superior al punto de fusión de la película, seguido de enfriamiento y embobinado.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el sustrato metálico precalentado se precalienta a una temperatura entre 200 y 220 °C.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en donde el factor de estiramiento está en el intervalo de 1:3 - 1:5 en una sola pasada, preferentemente en el que el grosor de la película estirada está en el intervalo de 5-100 micrómetros.
13. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el sustrato metálico es un acero libre de estaño o un metal recubierto de metal tal como hojalata o acero galvanizado.

14. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en donde la película entre el estiramiento y el enrollado se somete a una o más de inspección de defectos, medición de calibre, tratamiento de superficie (corona, llama, nebulización de aditivos o agentes (líquidos)) y/o corte. en múltiples anchos.
- 5 15. Un contenedor que comprende un componente hecho del laminado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

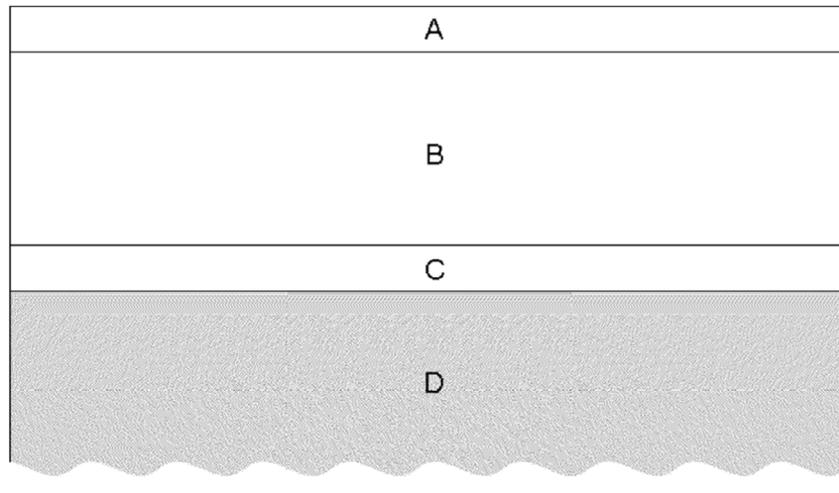


Figura 1