

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 232**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2017 PCT/CN2017/087859**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2018 WO18227323**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2017 E 17914100 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3638506**

54 Título: **Mezclas de polímeros para usar en estratificados, laminados y artículos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.10.2024

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

72 Inventor/es:
**LIU, ANDONG;
MA, WANFU;
GUO, YUNLONG;
CHEN, HONGYU;
ZHANG, YI y
WALTHER, BRIAN W.**

74 Agente/Representante:
DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 982 232 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

Mezclas de polímeros para usar en estratificados, laminados y artículos

5 **Campo**

La presente invención se refiere a mezclas de polímeros que pueden usarse en estratificados, a estratificados que comprenden una o más capas formadas a partir de dichas mezclas de polímeros y a artículos que comprenden dichos estratificados.

10

Introducción

Las películas de adhesivo de fusión en caliente se utilizan para unir dos sustratos colocando la película adhesiva entre los dos sustratos y calentando el conjunto para licuar el adhesivo. La unión se forma cuando el adhesivo se enfría y solidifica. Las películas adhesivas termofusibles se formulan típicamente a partir de polímeros sintéticos. Dichas películas adhesivas están disponibles en una variedad de espesores, ya sea como banda aleatoria o película continua. Las películas adhesivas termofusibles se pueden suministrar con recubrimiento desprendible (antiadherente) y troqueladas para un ensamblaje preciso y automatizado en algunas aplicaciones.

15

20

El documento JP 2001 261906 A se refiere a una resina termoplástica.

El documento US 2002/035204 A1 se refiere a tiras de sellado, a métodos para fabricar y conectar tiras de sellado.

25

El documento US2010/269890 A1 se refiere a un encapsulante adaptado para su uso en un módulo fotovoltaico que incluye un terpolímero aleatorio y un copolímero aleatorio.

30

Las películas de tereftalato de polietileno ("PET") a veces se estratifican entre sí utilizando adhesivos termofusibles para formar un estratificado. Las películas de PET se utilizan ampliamente en envases, aplicaciones de automoción, electrónica, electrodomésticos, etc. debido a su alto brillo, alta claridad y rigidez. Lograr una buena adhesión entre la película de PET y la película de PET en un estratificado ha sido un desafío importante para las películas adhesivas termofusibles debido, por ejemplo, a la falta de grupos funcionales, polaridad y morfología única en el PET.

35

Sigue existiendo la necesidad de películas adhesivas que puedan proporcionar una adhesión deseable entre las capas de PET y, al mismo tiempo, minimizar los efectos indeseables.

Resumen

40

La presente invención proporciona mezclas de polímeros que, en algunos aspectos, proporcionan una adhesión significativamente mejorada cuando se usan para adherir películas de PET. Además, en algunos aspectos, la presente invención proporciona películas adhesivas termofusibles formadas a partir de mezclas de polímeros que pueden incorporarse en un estratificado u otra estructura multicapa.

45

En un aspecto, la presente invención proporciona una mezcla de polímeros que comprende (a) un terpolímero que comprende etileno, acrilato de alquilo y metacrilato de glicidilo, que tiene un contenido de acrilato de alquilo de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero y que tiene un contenido de metacrilato de glicidilo de 1 a 10 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero, en donde la cantidad de terpolímero (a) comprende de 10 a 50 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla, y en donde el acrilato de alquilo es acrilato de metilo o acrilato de butilo; y (b) un copolímero que comprende etileno y al menos uno de acrilato de metilo y acrilato de etilo que tiene un contenido de acrilato de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del copolímero, en donde la cantidad de copolímero (b) comprende de 50 a 90 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla, en donde la cantidad de terpolímero (a) y copolímero (b) es al menos el 80 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones, el acrilato de alquilo es acrilato de metilo.

50

55

En otro aspecto, la presente invención proporciona un estratificado que comprende al menos tres capas, teniendo cada capa superficies faciales opuestas, en donde la Capa A comprende tereftalato de polietileno; la Capa B comprende una mezcla de polímero según cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria, en donde una superficie facial superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa A; y la Capa C comprende tereftalato de polietileno, en donde una superficie facial superior de la Capa C está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa B.

60

En otro aspecto, la presente invención proporciona un artículo que comprende un estratificado según cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria.

65

Estas y otras realizaciones se describen con más detalle en la descripción detallada.

Descripción detallada

Salvo que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes se basan en el peso, todas las temperaturas están en °C, y todos los métodos de prueba están actualizados a la fecha de presentación de esta descripción.

5 El término “composición”, tal como se utiliza en la presente memoria, 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.

10 “Polímero” significa un compuesto polimérico preparado mediante polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de un tipo diferente. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de solo un tipo de monómero, entendiendo que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define a continuación. Las cantidades traza de impurezas (por ejemplo, residuos de catalizador) pueden incorporarse en el polímero y/o dentro del mismo.
15 Un polímero puede ser un polímero único, una combinación de polímeros o mezcla de polímeros.

El término “interpolímero”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye de este modo copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros),
20 y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

Los términos “polímero a base de olefina” o “poliolefina”, como se utiliza en la presente memoria, se refieren a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo, etileno o propileno (en función del peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

25 “Polipropileno” significa un polímero que tiene más de 50 % en peso de unidades derivadas de monómero de propileno.

El término “interpolímero de etileno/α-olefina”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (en función del peso del interpolímero) y una α-olefina.

El término “copolímero de etileno/α-olefina”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (en función del peso del copolímero) y una α-olefina, como los únicos dos tipos de monómero.

El término “terpolímero”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a un polímero preparado mediante la polimerización de tres tipos diferentes de monómeros.

40 La expresión “en contacto adherente” y términos similares significan que una superficie facial de una capa y una superficie facial de otra capa están en contacto físico y de unión entre sí de manera que una capa no puede ser retirada de la otra capa sin dañar las superficies de capa intermedia (es decir, las superficies faciales en contacto) de ambas capas.

45 Las expresiones “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.

55 “Polietileno” o “polímero a base de etileno” significará polímeros que comprenden más del 50 % en peso de unidades que se han derivado de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (que significa unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno de baja densidad lineal (LLDPE); polietileno de densidad ultrabaja

60 (ULDPE); polietileno de densidad muy baja (VLDPE); polietileno lineal de baja densidad catalizado de un solo sitio, que incluye resinas tanto lineales como sustancialmente lineales de baja densidad (m-LLDPE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE). Estos materiales de polietileno son conocidos generalmente en la técnica; sin embargo, las siguientes descripciones pueden ser útiles para comprender las diferencias entre algunas de estas resinas de polietileno diferentes.

65 El término “LDPE” también puede denominarse “polímero de etileno a alta presión” o “polietileno altamente ramificado” y se define como que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en

reactores de autoclave o tubulares a presiones superiores a 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, el documento US 4.599.392). Las resinas de LDPE tienen típicamente una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,935 g/cm³.

5 El término "LLDPE" incluye tanto resina realizada utilizando los sistemas de catalizador de Ziegler-Natta tradicionales como catalizadores de un solo sitio, incluyendo, aunque sin limitación, catalizadores de bis-metaloceno (a veces denominados "m-LLDPE") y catalizadores de geometría restringida, e incluye copolímeros u homopolímeros de polietileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen adicionalmente en la
10 patente US-5.272.236, la patente US-5.278.272, la patente US-5.582.923 y la patente US-5.733.155; las composiciones de polímero de etileno lineales homogéneamente ramificadas tales como las de la patente US-3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados según el proceso descrito en la patente US-4.076.698; y/o mezclas de los mismos (tales como los descritos en los documentos US-3.914.342 o US-5.854.045). Los LLDPE se pueden preparar mediante polimerización en fase gaseosa, en fase de
15 solución o en suspensión o cualquier combinación de las mismas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocido en la técnica.

El término "MDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,926 a 0,935 g/cm³. Los "MDPE" se fabrican típicamente utilizando catalizadores de cromo o Ziegler-Natta o utilizando catalizadores de un solo sitio que incluyen, aunque sin limitación, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida, y típicamente tienen una distribución de peso molecular ("MWD") superior a 2,5.

El término "HDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades superiores a aproximadamente 0,935 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de un solo sitio que incluyen, aunque sin limitación, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

El término "ULDPE" se refiere a polietilenos que tienen densidades de 0,880 a 0,912 g/cm³, que se preparan generalmente con catalizadores de Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o catalizadores de un solo sitio que incluyen, aunque sin limitación, catalizadores de bis-metaloceno y catalizadores de geometría restringida.

30 "Combinación", "combinación de polímeros" y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Una combinación de este tipo puede ser o no miscible. Una combinación de este tipo puede estar o no separada en fases. Una combinación de este tipo puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica.

A menos que se indique lo contrario en la presente memoria, los siguientes métodos analíticos se usan en los aspectos descritos de la presente invención:

40 La "densidad" se determina según la norma ASTM D792.

"Índice de fluidez": los índices de fusión I₂ (o I₂) e I₁₀ (o I₁₀) se miden de acuerdo con ASTM D-1238-04 a 190 °C y a 2,16 kg y 10 kg de carga, respectivamente. Sus valores se presentan en g/10 min. "Velocidad de flujo del fundido" se usa para resinas a base de polipropileno y se determina según la norma ASTM D1238 (230 °C a 2,16 kg).

45 "Contenido de acrilato": el contenido de acrilato de los copolímeros de etileno/(met)acrilato se mide según la norma ASTM D4094.

Propiedades adicionales y métodos de prueba se describen adicionalmente en la presente memoria.

50 En un aspecto, la presente invención proporciona una mezcla de polímeros que comprende (a) un terpolímero que comprende etileno, acrilato de alquilo y metacrilato de glicidilo, que tiene un contenido de acrilato de alquilo de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero y que tiene un contenido de metacrilato de glicidilo de 1 a 10 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero, en donde la cantidad de terpolímero (a) comprende de 10 a 50 por
55 ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla, y en donde el acrilato de alquilo es acrilato de metilo o acrilato de butilo; y (b) un copolímero que comprende etileno y al menos uno de acrilato de metilo y acrilato de etilo que tiene un contenido de acrilato de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del copolímero, en donde la cantidad de copolímero (b) comprende de 50 a 90 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla, en donde la cantidad de terpolímero (a) y copolímero (b) es al menos el 80 por ciento en peso de la mezcla basada en el
60 peso total de la mezcla.

En un aspecto, la presente invención proporciona una mezcla de polímeros que comprende (a) un terpolímero que comprende etileno, acrilato de metilo y metacrilato de glicidilo, que tiene un contenido de acrilato de metilo de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero y que tiene un contenido de metacrilato de glicidilo de 1 a 10 por
65 ciento en peso basado en el peso del terpolímero, en donde la cantidad de terpolímero (a) comprende de 10 a 50 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla; y (b) un copolímero que comprende etileno y al

menos uno de acrilato de metilo y acrilato de etilo que tiene un contenido de acrilato de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del copolímero, en donde la cantidad de copolímero (b) comprende de 50 a 90 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla, en donde la cantidad de terpolímero (a) y copolímero (b) es al menos el 80 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla.

5 En algunas realizaciones, la relación del índice de fluidez (I_2) del terpolímero (a) con respecto al copolímero (b) (I_2 del terpolímero (a) / I_2 del copolímero (b)) es superior a 2. En algunas realizaciones, la relación del índice de fluidez (I_2) del terpolímero (a) con respecto al copolímero (b) (I_2 del terpolímero (a) / I_2 del copolímero (b)) es superior a 4.

10 En algunas realizaciones, el copolímero (b) comprende etileno y acrilato de etilo, y la mezcla de polímeros comprende de 4 a 30 por ciento en peso de acrilato de metilo, menos del 13 por ciento en peso de acrilato de etilo y menos del 3 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo, cada uno basado en el peso total de la mezcla de polímeros. En algunas realizaciones, el copolímero (b) comprende etileno y acrilato de metilo, y la mezcla de polímeros comprende de 4 a 30 por ciento en peso de acrilato de metilo, menos del 13 por ciento en peso de acrilato de etilo y menos del 3 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo, cada uno basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

15 En algunas realizaciones, las mezclas poliméricas de la presente invención comprenden además una poliolefina que tiene una densidad de $0,910 \text{ g/cm}^3$ o menos. La mezcla comprende el 20 por ciento en peso o menos de la poliolefina con respecto al peso total de la mezcla en algunas realizaciones, o el 10 por ciento en peso o menos de la poliolefina con respecto al peso total de la mezcla en algunas realizaciones, o el 5 por ciento en peso o menos de la poliolefina con respecto al peso total de la mezcla en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, una mezcla de polímeros comprende de 10 a 20 por ciento en peso del terpolímero (a), de 70 a 90 por ciento en peso del copolímero (b) y de 0 a 10 por ciento en peso de la poliolefina, basado en el peso total de la mezcla.

20 La mezcla de polímeros puede comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describe en la presente memoria.

25 Las realizaciones de la presente invención también se refieren a estratificados que incluyen una capa formada a partir de una mezcla de polímeros de la presente invención. En dichas realizaciones, la capa formada a partir de una mezcla de polímeros de la presente invención puede ser una capa adhesiva. En un aspecto, un estratificado de la presente invención comprende al menos tres capas, teniendo cada capa superficies faciales opuestas, en donde la Capa A comprende tereftalato de polietileno; La Capa B comprende una mezcla de polímeros según cualquiera de las realizaciones de la presente invención descritas en la presente memoria, en donde una superficie facial superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa A; y la Capa C comprende tereftalato de polietileno, en donde una superficie facial superior de la Capa C está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa B. En algunas realizaciones, al menos una de la Capa A y la Capa C es una película monocapa. En algunas realizaciones, al menos una de la Capa A y la Capa C es una película multicapa, en donde la capa más externa de dicha película multicapa es una capa de tereftalato de polietileno en contacto adherente con la Capa B.

30 Los estratificados de la presente invención pueden comprender una combinación de dos o más realizaciones tal como se describen en la presente memoria.

35 Las realizaciones de la presente invención también se refieren a artículos que comprenden cualesquiera de los estratificados (p. ej., películas multicapa) descritos en la presente memoria. En algunas realizaciones, el artículo es un envase.

Mezclas de polímeros

40 Las mezclas poliméricas según las realizaciones de la presente invención comprenden un terpolímero que comprende etileno, acrilato de alquilo (en donde el acrilato de alquilo es acrilato de metilo o acrilato de butilo) y metacrilato de glicidilo que tiene ciertas características especificadas en la presente memoria y un copolímero que comprende etileno y al menos uno de acrilato de metilo y acrilato de etilo que tiene ciertas características como se especifica en la presente memoria. Para facilitar la referencia, el terpolímero que comprende etileno, acrilato de alquilo (en donde el acrilato de alquilo es acrilato de metilo o acrilato de butilo) y metacrilato de glicidilo también se denominará en la presente memoria "terpolímero E-AA-GMA" o "terpolímero E-MA-GMA" cuando comprende etileno, acrilato de metilo y metacrilato de glicidilo, o como "terpolímero E-BA-GMA" cuando comprende etileno, acrilato de butilo y metacrilato de glicidilo. Debe entenderse que el terpolímero E-AA-GMA se refiere tanto al terpolímero E-MA-GMA como al terpolímero E-BA-GMA, salvo que solo uno sea claramente aplicable según el contexto. Además, para facilitar la referencia, el copolímero que comprende etileno y al menos uno de acrilato de metilo y acrilato de etilo también se denominará en la presente memoria "copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo" con la comprensión de que algunos de estos copolímeros pueden comprender monómero de acrilato de metilo y monómero de acrilato de etilo.

45 El terpolímero E-AA-GMA usado en las realizaciones de la presente invención se caracteriza como un terpolímero aleatorio. Los terpolímeros E-AA-GMA utilizados en las mezclas poliméricas de la presente invención pueden denominarse con mayor precisión como interpolímeros puesto que se forman por la polimerización de una mezcla de

los monómeros, a diferencia de los terpolímeros fabricados mediante métodos de “injerto” o “polimerización en bloque”.

5 El terpolímero E-AA-GMA usado en algunas realizaciones de la presente invención se puede caracterizar por tener un contenido de acrilato de alquilo de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero y un contenido de metacrilato de glicidilo de 1 a 10 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero. El terpolímero E-AA-GMA tiene un contenido de acrilato de alquilo de 15 a 30 por ciento en peso y un contenido de metacrilato de glicidilo de 4 a 10 por ciento en peso, cada uno basado en el peso del terpolímero, en algunas realizaciones.

10 El terpolímero E-MA-GMA usado en algunas realizaciones de la presente invención se puede caracterizar por tener un contenido de acrilato de metilo de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero y un contenido de metacrilato de glicidilo de 1 a 10 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero. El terpolímero E-MA-GMA tiene un contenido de acrilato de metilo de 15 a 30 por ciento en peso y un contenido de metacrilato de glicidilo de 4 a 10 por ciento en peso, cada uno basado en el peso del terpolímero, en algunas realizaciones.

15 El terpolímero E-AA-GMA puede caracterizarse además por tener un índice de fluidez (I_2) de 1 a 20 g/10 minutos en algunas realizaciones. Todos los valores y subintervalos individuales de 1 a 20 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, el terpolímero E-AA-GMA puede tener un índice de fluidez desde un límite inferior de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 9 o 10 g/10 minutos hasta un límite superior de 8, 10, 12, 15, 17, 19 o 20 g/10 minutos. En algunas realizaciones, el terpolímero E-AA-GMA tiene un índice de fluidez (I_2) de 3 a 15 g/10 minutos.

20 La mezcla de polímeros comprende de 10 a 50 por ciento en peso de terpolímero E-AA-GMA basado en el peso de la mezcla en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros comprende de 10 a 30 por ciento en peso de terpolímero E-AA-GMA basado en el peso de la mezcla en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros comprende de 10 a 20 por ciento en peso de terpolímero E-AA-GMA basado en el peso de la mezcla.

25 Los ejemplos de terpolímeros E-MA-GMA comerciales que se pueden usar en las realizaciones de la presente invención incluyen los terpolímeros LOTADER E-MA-GMA, tales como LOTADER 8900, comercializados por Arkema. Un ejemplo de un terpolímero E-BA-GMA comercial que se puede usar en algunas realizaciones de la presente invención incluye el terpolímero DuPont ELVALOY PTW, comercializado por DuPont.

30 Además de un terpolímero E-AA-GMA, las mezclas poliméricas de la presente invención también comprenden un copolímero que comprende etileno y al menos uno de acrilato de metilo y acrilato de etilo (copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo).

35 El copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo usado en las realizaciones de la presente invención se caracteriza como un copolímero aleatorio. Dicho copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo puede prepararse a alta presión por la acción de un iniciador de polimerización por radicales libres, actuando sobre una mezcla de monómeros de etileno y acrilato de metilo y/o acrilato de etilo usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica. Los copolímeros de etileno/acrilato de (m)etilo usados en las mezclas poliméricas de la presente invención se denominan con mayor precisión como interpolímeros puesto que se forman por la polimerización de una mezcla de los comonómeros, a diferencia de los copolímeros fabricados mediante métodos de “injerto” o “polimerización en bloque”.

40 El copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo utilizado en algunas realizaciones de la presente invención puede caracterizarse por tener un contenido de acrilato de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del copolímero. El copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo tiene un contenido de acrilato de 10 a 30 por ciento en peso basado en el peso del copolímero en algunas realizaciones. El copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo tiene un contenido de acrilato de 15 a 30 por ciento en peso basado en el peso del copolímero en algunas realizaciones.

45 El copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo puede caracterizarse además por tener un índice de fluidez (I_2) de 0,5 a 20 g/10 minutos en algunas realizaciones. Todos los valores y subintervalos individuales de 0,5 a 20 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, el copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo puede tener un índice de fluidez desde un límite inferior de 0,5, 0,8, 1, 5, 10, 12 o 15 g/10 minutos hasta un límite superior de 3,5, 4, 4,5, 5, 10, 12, 15, 18 o 20 g/10 minutos. En algunas realizaciones, el copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo tiene un índice de fluidez (I_2) de 0,5 a 5 g/10 minutos o de 0,5 a 3,5 g/10 minutos en algunas realizaciones.

50 La mezcla de polímeros comprende de 50 a 90 por ciento en peso de copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo basado en el peso de la mezcla en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros comprende de 60 a 90 por ciento en peso de copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo basado en el peso de la mezcla en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros comprende de 70 a 90 por ciento en peso del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo basado en el peso de la mezcla.

65

Los ejemplos de copolímeros de etileno/acrilato de (m)etilo comerciales que se pueden usar en las realizaciones de la presente invención incluyen los copolímeros de etileno/acrilato de etilo AMPLIFY™ EA, comercializados por The Dow Chemical Company, y los copolímeros Lotryl de etileno/acrilato de metilo, comercializados por Arkema.

5 La relación entre el índice de fluidez (I_2) del terpolímero E-AA-GMA (en donde el acrilato de alquilo es acrilato de metilo o acrilato de butilo) y el índice de fluidez (I_2) del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo puede ser importante en algunas realizaciones. En particular, puede ser importante tener una gran diferencia en el índice de fluidez (I_2) entre el terpolímero E-AA-GMA y el copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo. Se cree que dicha dispersión de E-AA-GMA dentro de la fase continua del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo proporciona un rendimiento de adhesión
10 mejorado. En algunas realizaciones, la relación del índice de fluidez (I_2) del terpolímero E-AA-GMA con respecto al copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo (I_2 del terpolímero E-AA-GMA / I_2 del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo) es superior a 2. En algunas realizaciones, la relación del índice de fluidez (I_2) del terpolímero E-AA-GMA con respecto al copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo (I_2 del terpolímero E-AA-GMA / I_2 del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo) es superior a 4. En algunas realizaciones, la relación del índice de fluidez (I_2) del terpolímero E-AA-GMA con respecto al copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo (I_2 del copolímero de etileno/ ácido (met) acrílico / I_2 del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo) es inferior a 100.

La relación entre el índice de fluidez (I_2) del terpolímero E-MA-GMA y el índice de fluidez (I_2) del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo puede ser importante en algunas realizaciones. En particular, puede ser importante tener una gran diferencia en el índice de fluidez (I_2) entre el terpolímero E-MA-GMA y el copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo. Se cree que dicha dispersión de E-MA-GMA dentro de la fase continua del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo proporciona un rendimiento de adhesión mejorado. En algunas realizaciones, la relación del índice de fluidez (I_2) del terpolímero E-MA-GMA con respecto al copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo (I_2 del terpolímero E-MA-GMA / I_2 del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo) es superior a 2. En algunas realizaciones, la relación del índice de fluidez (I_2) del terpolímero E-MA-GMA con respecto al copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo (I_2 del terpolímero E-MA-GMA / I_2 del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo) es superior a 4. En algunas realizaciones, la relación del índice de fluidez (I_2) del terpolímero E-MA-GMA con respecto al copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo (I_2 del copolímero de etileno/ ácido (met)acrílico / I_2 del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo) es inferior a 100.

30 En algunas realizaciones, cuando el copolímero (b) comprende etileno y acrilato de etilo, y la mezcla polimérica es un terpolímero E-MA-GMA, el terpolímero E-MA-GMA comprende de 4 a 30 por ciento en peso de acrilato de metilo, menos del 13 por ciento en peso de acrilato de etilo y menos del 3 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo, cada uno basado en el peso total de la mezcla de polímeros. En algunas realizaciones, cuando el copolímero (b) comprende etileno y acrilato de metilo, y la mezcla polimérica es un terpolímero E-MA-GMA, el terpolímero E-MA-GMA comprende
35 de 4 a 30 por ciento en peso de acrilato de metilo, menos del 13 por ciento en peso de acrilato de etilo y menos del 3 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo, cada uno basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

La mezcla polimérica comprenderá principalmente el terpolímero E-AA-GMA (en donde el acrilato de alquilo es acrilato de metilo o acrilato de butilo) y copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo. La cantidad total de terpolímero E-AA-GMA y copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo será de al menos el 80 por ciento en peso de la mezcla de polímeros basada en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones, la cantidad total de terpolímero E-AA-GMA y copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo será de al menos el 90 por ciento en peso de la mezcla de polímeros basada en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones, la cantidad total de terpolímero E-AA-GMA y copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo será de al menos el 95 por ciento en peso de la mezcla de polímeros basada en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones, la cantidad total de terpolímero E-AA-GMA y copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo será de al menos el 99 por ciento en peso de la mezcla de polímeros basada en el peso total de la mezcla.

Además del terpolímero E-AA-GMA y el copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo, las mezclas poliméricas de la presente invención, en algunas realizaciones, pueden comprender además una poliolefina que tiene una densidad de 0,910 g/cm³ o menos. Dichas poliolefinas pueden incluir polímeros que comprenden, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno o propileno (basada en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

En algunas realizaciones, la poliolefina comprende un polietileno que tiene una densidad de 0,910 g/cm³ o menos. Todos los valores individuales y subintervalos de igual a o inferior a 0,910 g/cm³ se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, la densidad del polietileno puede ser igual a o inferior a 0,910 g/cm³, o como alternativa, igual a o inferior a 0,900 g/cm³, o como alternativa, igual a o inferior a 0,890 g/cm³, o como alternativa, igual a o inferior a 0,880 g/cm³. Cuando la poliolefina comprende polipropileno, los expertos en la técnica pueden identificar una densidad apropiada para el polipropileno basándose en las enseñanzas de la presente memoria.

60 En algunas realizaciones, la poliolefina tiene un índice de fluidez (I_2) de 20 g/10 minutos o menos. Todos los valores individuales y subintervalos hasta 20 g/10 minutos se incluyen en la presente memoria y se describen en la presente memoria. Por ejemplo, la poliolefina puede tener un índice de fluidez desde un límite inferior de 0,2, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 2, 4, 5 o 10 g/10 minutos hasta un límite superior de 1, 2, 4, 5 o 10 g/10 minutos. La poliolefina tiene un índice de fluidez (I_2) de hasta 10 g/10 minutos en algunas realizaciones. La poliolefina tiene un índice de fluidez (I_2) de hasta
65

5 g/10 minutos en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la poliolefina tiene un índice de fluidez (I_2) de menos de 3 g/10 minutos.

5 Los polietilenos que son particularmente adecuados para su utilización en algunas realizaciones de la presente invención incluyen polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), elastómeros de poliolefina, plastómeros de poliolefina y combinaciones de los mismos.

10 Cuando la poliolefina comprende LDPE y/o LLDPE, la densidad del LDPE o LLDPE estará típicamente en el intervalo de 0,916 a 0,920 g/cm³. Cuando la poliolefina comprende un plastómero de poliolefina o un elastómero de poliolefina, la densidad será típicamente inferior a 0,900 g/cm³ e inferior a 0,880 g/cm³ en algunas realizaciones.

15 Los ejemplos de LDPE comerciales que pueden utilizarse en las realizaciones de la presente invención incluyen DOW™ LDPE 4012 y AGILITY™ 1001, así como otros polietilenos de baja densidad, disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company. Los ejemplos de LLDPE comerciales que pueden utilizarse en las realizaciones de la presente invención incluyen polietileno lineal de baja densidad DOWLEX™, tales como DOWLEX™ 2256G y DOWLEX™ 2645G, así como otros comercializados por The Dow Chemical Company. Los ejemplos de elastómeros de poliolefina comerciales que se pueden usar en las realizaciones de la presente invención incluyen los elastómeros de poliolefina ENGAGE™, tales como ENGAGE™ 8100, ENGAGE™ 8107, ENGAGE™ 8842, ENGAGE 8180, ENGAGE™ 8150, ENGAGE™ 8157, ENGAGE™ 8003, ENGAGE™ 8440, ENGAGE™ 8480, ENGAGE™ 8540, ENGAGE™ 8450 y ENGAGE™ 8452, así como otros, comercializados por The Dow Chemical Company.

Los expertos en la técnica pueden seleccionar polipropilenos adecuados comercialmente disponibles para su utilización en mezclas de polímeros basándose en las enseñanzas de la presente memoria.

25 En las realizaciones en las que dichas poliolefinas se incluyen en la mezcla de polímeros, la mezcla de polímeros comprende un 20 por ciento en peso o menos de la poliolefina basado en el peso de la mezcla en algunas realizaciones. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros comprende 10 por ciento en peso o menos de la poliolefina basado en el peso de la mezcla. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros comprende 5 por ciento en peso o menos de la poliolefina basado en el peso de la mezcla. Como se ha indicado anteriormente, en algunas realizaciones, la mezcla de polímeros no incluye ninguna de estas poliolefinas.

35 En algunas realizaciones en donde la mezcla de polímeros incluye dichas poliolefinas, la mezcla de polímeros puede comprender de 10 a 20 por ciento en peso del terpolímero E-AA-GMA (en donde el acrilato de alquilo es acrilato de metilo o acrilato de butilo), de 60 a 90 por ciento en peso del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo y hasta el 20 por ciento en peso de la poliolefina, basado en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros puede comprender de 10 a 20 por ciento en peso del terpolímero E-AA-GMA, de 70 a 90 por ciento en peso de un copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo y hasta el 10 por ciento en peso de la poliolefina, basado en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros puede comprender de 10-20 por ciento en peso del terpolímero E-AA-GMA, de 70 a 90 por ciento en peso de un copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo y hasta el 5 por ciento en peso de la poliolefina, basado en el peso total de la mezcla.

40 En algunas realizaciones en las que la mezcla de polímeros incluye dichas poliolefinas, la mezcla de polímeros puede comprender de 10 a 20 por ciento en peso del terpolímero E-MA-GMA, de 60 a 90 por ciento en peso del copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo y hasta el 20 por ciento en peso de la poliolefina, basado en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros puede comprender de 10 a 20 por ciento en peso del terpolímero E-MA-GMA, de 70 a 90 por ciento en peso de un copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo y hasta el 10 por ciento en peso de la poliolefina, basado en el peso total de la mezcla. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros puede comprender de 10-20 por ciento en peso del terpolímero E-MA-GMA, de 70 a 90 por ciento en peso de un copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo y hasta el 5 por ciento en peso de la poliolefina, basado en el peso total de la mezcla.

50 En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros puede comprender además uno o más aditivos conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo antioxidantes, colorantes, agentes de deslizamiento, antibloqueantes, coadyuvantes de procesado y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros comprende hasta 5 por ciento en peso de dichos aditivos. Todos los valores y subintervalos individuales de 0 a 5 % en peso se incluyen y describen en la presente memoria; por ejemplo, la cantidad total de aditivos en la mezcla de polímeros puede ser de un límite inferior de 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 o 4,5 % en peso a un límite superior de 1, 2, 3, 4 o 5 % en peso.

60 Como se describirá a continuación, una mezcla de polímeros de la presente invención puede incorporarse/convertirse en un estratificado mediante la utilización de técnicas conocidas por los expertos en la técnica basándose en las enseñanzas de la presente memoria. En algunas realizaciones, por ejemplo, las mezclas de polímeros de la presente invención pueden proporcionarse como una capa adhesiva entre dos capas que comprenden tereftalato de polietileno. En algunas realizaciones, la mezcla de polímeros se puede proporcionar como una película adhesiva termofusible que se puede usar para formar un estratificado.

65 Las mezclas de polímeros de la presente invención se pueden preparar mezclando en estado fundido las cantidades prescritas de los componentes con un extrusor de doble tornillo antes de introducirlas en un revestidor por extrusión

(u otro equipo) para la fabricación de películas. Dichas mezclas de polímeros también se pueden preparar mezclando en tambor las cantidades prescritas de los componentes antes de introducirlas en el revestidor por extrusión (u otro equipo) para la fabricación de películas. En algunas realizaciones, las mezclas de polímeros de la presente invención pueden estar en forma de gránulos. Por ejemplo, los componentes individuales se pueden mezclar en estado fundido y luego formarse en gránulos utilizando un extrusor de doble tornillo u otras técnicas conocidas por los expertos en la técnica basándose en las enseñanzas de la presente memoria. En algunas realizaciones, una mezcla de polímeros puede incluir la combinación de un gránulo compuesto y un polímero adicional que se mezcla en tambor antes de introducirlos en el revestidor por extrusión. Por ejemplo, un gránulo que comprende una mezcla de terpolímero E-AA-GMA y poliolefina se puede mezclar por tambor con un copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo para proporcionar una mezcla de polímeros que tenga los porcentajes en peso deseados de terpolímero E-AA-GMA, copolímero de etileno/acrilato de (m)etilo y poliolefina.

Las mezclas de polímeros se pueden conformar en una película adhesiva termofusible usando un dispositivo de recubrimiento por extrusión o técnicas similares conocidas por los expertos en la técnica a la vista de las enseñanzas de la presente memoria.

Estratificados

Algunas realizaciones de la presente invención también se refieren a estratificados. En algunas de estas realizaciones, un estratificado comprende al menos tres capas y cada capa tiene superficies faciales opuestas. La Capa A y la Capa C comprenden tereftalato de polietileno (PET) y la Capa B comprende una mezcla de polímeros según cualquiera de las realizaciones descritas en la presente memoria. La Capa B que comprende la mezcla polimérica de la invención es una capa adhesiva entre las Capas A y C y adhiere la Capa A a la Capa C para formar el estratificado. Las mezclas de polímeros, según algunas realizaciones de la presente invención, adhieren ventajosamente películas de PET y/o películas multicapa que tienen una capa de PET exterior para formar un estratificado. En dichas realizaciones, se puede usar cualquier tereftalato de polietileno conocido por los expertos en la técnica basándose en las enseñanzas de la presente memoria.

En algunas realizaciones, la Capa A y/o la Capa C son películas monocapa formadas a partir de PET. En algunas realizaciones, al menos una de la Capa A y la Capa C es una película multicapa. En las realizaciones donde la Capa A y/o la Capa C es una película multicapa, la capa de la película multicapa en contacto con la Capa B es una capa de PET. En algunas realizaciones, la Capa A o la Capa C es una película de PET monocapa, y la otra capa es una película multicapa con una capa de PET en contacto adherente con la Capa B. Cuando la Capa A o la Capa C es una película multicapa con una capa de PET exterior, las otras capas pueden ser cualquier otro tipo de capa conocida por los expertos en la técnica para su uso en películas multicapa según la aplicación, incluidas, por ejemplo, capas de barrera, capas selladoras, capas de unión capas, capas de polietileno, capas de polipropileno, etc.

Los estratificados de la presente invención pueden formarse usando técnicas conocidas por los expertos en la técnica a la vista de las enseñanzas de la presente memoria, que incluyen, por ejemplo, la estratificación por extrusión o el recubrimiento por extrusión.

Artículos

Las realizaciones de la presente invención también proporcionan artículos formados a partir de cualquiera de los estratificados descritos en la presente memoria. Los ejemplos de dichos artículos pueden incluir paquetes, paquetes flexibles, bolsas, productos electrónicos, electrodomésticos, ropa y otros. En algunas realizaciones, los envases de la presente invención pueden comprender un líquido, un polvo, un producto alimenticio u otros artículos. Los artículos y envases de la presente invención pueden formarse a partir de los estratificados descritos en la presente memoria utilizando técnicas conocidas por los expertos en la técnica en vista de las enseñanzas de la presente memoria.

Algunas realizaciones de la invención se describirán ahora en detalle en los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Las siguientes materias primas se utilizan en los ejemplos descritos a continuación:

Producto	Producto (abreviatura)	Índice de fluidez (I ₂) (dg/min)	Densidad (g/cc)	Contenido de comonomero (peso)
DOWLEX™ 2045	LLDPE	1,0	0,920	--
AMPLIFY™ EA 100	Copolímero de etileno/acrilato de etilo (EEA)	1,3	0,930	15,0 % de acrilato de etilo
LOTADER AX8840	Copolímero de etileno/metacrilato de glicidilo (E-GMA)	5	0,94	8 % de metacrilato de glicidilo

ES 2 982 232 T3

Producto	Producto (abreviatura)	Índice de fluidez (I ₂) (dg/min)	Densidad (g/cc)	Contenido de comonomero (peso)
5 LOTADER AX8900	Terpolímero de etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo (E-MA-GMA)	6	0,94	24 % de acrilato de metilo
				8 % de metacrilato de glicidilo
10 LOTRYL 24MA02	Copolímero de etileno/acrilato de metilo (EMA1)	2	0,94	24,0 % de acrilato de metilo
LOTRYL 29MA03 T	Copolímero de etileno/acrilato de metilo (EMA2)	3	0,95	29,0 % de acrilato de metilo

15 DOWLEX™ 2045 es un polietileno de baja densidad lineal comercializado por The Dow Chemical Company. AMPLIFY™ EA 100 es un copolímero de etileno/acrilato de etilo comercializado por The Dow Chemical Company. LOTADER AX8840 es un copolímero de etileno/metacrilato de glicidilo comercializado por Arkema Group. LOTADER AX8900 es un terpolímero de etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo comercializado por Arkema Group. LOTRYL 24MA02 es un copolímero de etileno/acrilato de metilo comercializado por Arkema Group. LOTRYL 29MA03T es un copolímero de etileno/acrilato de metilo comercializado por Arkema Group.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la formación de estratificados usando mezclas de polímeros según algunas realizaciones de la presente invención como capa adhesiva entre dos piezas de película de tereftalato de polietileno. La película de PET tiene un espesor nominal de 0,1 mm. La estructura del estratificado es Capa A/Capa B/Capa C, siendo la Capa A y la Capa C las películas de PET y la Capa B la capa adhesiva.

25 Se prepara una variedad de capas adhesivas para la Capa B como se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1

	Capa B (los porcentajes son % en peso)	Contenido de las mezclas finales en la Capa B (porcentaje en peso)
35 Ejemplo comparativo A	100 % de EEA	15 % de acrilato de etilo 0 % de acrilato de metilo 0 % de metacrilato de glicidilo 85 % de etileno
40 Ejemplo comparativo B	100 % de E-MA-GMA	0 % de acrilato de etilo 24 % de acrilato de metilo 8 % de metacrilato de glicidilo 68 % de etileno
45 Ejemplo comparativo C	70 % de LLDPE 30 % de E-MA-GMA	0 % de acrilato de etilo 7,2 % de acrilato de metilo 2,4 % de metacrilato de glicidilo 90,4 % de etileno
50 Ejemplo comparativo D	70 % de EEA 30 % de E-GMA	10,5 % de acrilato de etilo 0 % de acrilato de metilo 2,4 % de metacrilato de glicidilo 87,1 % de etileno
55 Ejemplo comparativo E	100 % de EMA1	0 % de acrilato de etilo 24 % de acrilato de metilo 0 % de metacrilato de glicidilo 76 % de etileno
60 Ejemplo comparativo F	100 % de EMA2	0 % de acrilato de etilo

	Capa B (los porcentajes son % en peso)	Contenido de las mezclas finales en la Capa B (porcentaje en peso)
5		29 % de acrilato de metilo 0 % de metacrilato de glicidilo 71 % de etileno
10	Ejemplo comparativo G 87 % de EEA 13 % de E-MA-GMA	13,1 % de acrilato de etilo 3,1 % de acrilato de metilo 1,0 % de metacrilato de glicidilo 82,8 % de etileno
15	Ejemplo comparativo H 91 % de EEA 9 % de E-MA-GMA	13,7 % acrilato de etilo 2,2 % de acrilato de metilo
20		0,7 % metacrilato de glicidilo 83,4 % de etileno
25	Ejemplo de la invención 1 70 % de EEA 30 % de E-MA-GMA	10,5 % de acrilato de etilo 7,2 % de acrilato de metilo 2,4 % de metacrilato de glicidilo 79,3 % de etileno
30	Ejemplo de la invención 2 82,5 % de EEA 17,5 % de E-MA-GMA	12,4 % de acrilato de etilo 4,2 % de acrilato de metilo 1,4 % de metacrilato de glicidilo 82 % de etileno
35	Ejemplo de la invención 3 70 % de EMA1 30 % de E-MA-GMA	0 % de acrilato de etilo 24 % de acrilato de metilo 2,4 % de metacrilato de glicidilo 73,6 % de etileno
40		
45	Ejemplo de la invención 4 70 % de EMA2 30 % de E-MA-GMA	0 % de acrilato de etilo 27,5 % de acrilato de metilo 2,4 % de metacrilato de glicidilo 70,1 % de etileno

50 Los ejemplos de la invención son mezclas de polímeros según algunas realizaciones de la presente invención.

Los componentes de la Capa B se combinan y extruyen en un extrusor de doble tornillo Leistritz ZSE-27 (Leistritz AG) que intercala y gira conjuntamente que tiene un diámetro de 28 mm y una relación longitud-diámetro (L/D) de 48. El extrusor está provisto de un motor de 34 kW y tiene una velocidad máxima de tornillo de 1200 rpm para proporcionar una producción de 5-30 kg/hora.

55 Los ejemplos comparativos y de la invención se preparan mediante estratificación térmica de la siguiente manera. Se colocan 15 gramos de la mezcla polimérica bien mezclada entre dos piezas de película de PET (el diámetro nominal de cada película de PET es de 0,1 mm) y, a continuación, la estructura se coloca entre dos moldes planos de acero inoxidable. Todos los moldes se colocan en una máquina de prensado en caliente a una temperatura de 200 °C en las siguientes condiciones: tiempo de precalentamiento = 3 minutos; número de orificios de ventilación = 6, tiempo de prensado final = 1 minuto a 50 bares de presión; tiempo de enfriamiento = 1 minuto.

60 48 horas después de la estratificación térmica, la adhesión (o fuerza de unión) de la mezcla de polímeros en el estratificado se mide según la configuración de resistencia al desprendimiento en T de la norma ASTM D3330 utilizando un marco de carga INSTRON 5566. Se cortan tiras de muestra de 300 mm por 15 mm de las estructuras de

ES 2 982 232 T3

los ejemplos comparativo y de la invención para su medición. La adhesión se mide con un ángulo de despegado de 180° y una velocidad de separación de las pinzas de 100 mm/minuto. Se someten a ensayo al menos cinco probetas de cada Ejemplo.

5 Además, las muestras se analizan para determinar si el fallo en la prueba de resistencia de unión es un fallo adhesivo (una capa de PET (Capa A o Capa C) se despegó limpiamente de la capa adhesiva (Capa B)) o un fallo cohesivo (el adhesivo (Capa B) no se retira por completo de ninguna de las películas de PET, pero se observa una fractura fibrosa).

Los resultados se muestran en la Tabla 2:

10

Tabla 2

	Capa B (los porcentajes son % en peso)	Contenido de las mezclas finales en la Capa B (porcentaje en peso)	Resistencia al desprendimiento (N/15 mm)	Modo de fallo
15	Ejemplo comparativo A	100 % de EEA	0,3	Adhesivo
20		15 % de acrilato de etilo		
		0 % de acrilato de metilo		
		0 % de metacrilato de glicidilo		
25	Ejemplo comparativo B	85 % de etileno	56,8	Cohesivo
30		0 % de acrilato de etilo		
		24 % de acrilato de metilo		
		8 % de metacrilato de glicidilo		
35	Ejemplo comparativo C	68 % de etileno	1,0	Adhesivo
40		70 % de LLDPE 30 % de E-MA-GMA		
		0 % de acrilato de etilo		
		7,2 % de acrilato de metilo		
45	Ejemplo comparativo D	2,4 % de metacrilato de glicidilo	0,4	Adhesivo
50		90,4 % de etileno		
		70 % de EEA 30 % de E-GMA		
		10,5 % de acrilato de etilo		
55	Ejemplo comparativo E	0 % de acrilato de metilo	1,0	Adhesivo
60		2,4 % de metacrilato de glicidilo		
		87,1 % de etileno		
		100 % de EMA1		
65	Ejemplo comparativo F	24 % de acrilato de metilo	31,9	Cohesivo
		0 % de metacrilato de glicidilo		
		76 % de etileno		
		100 % de EMA2		
		29 % de acrilato de metilo		
		0 % de metacrilato glicidilo		
		71 % de etileno		
		13,1 % de acrilato de etilo	12,9	Adhesivo

	Capa B (los porcentajes son % en peso)	Contenido de las mezclas finales en la Capa B (porcentaje en peso)	Resistencia al desprendimiento (N/15 mm)	Modo de fallo
5	Ejemplo comparativo G	3,1 % de acrilato de metilo		
10		1,0 % de metacrilato de glicidilo		
15		82,8 % de etileno		
15	Ejemplo comparativo H	13,7 % acrilato de etilo	5,5	Adhesivo
20		2,2 % de acrilato de metilo 0,7 % de metacrilato de glicidilo		
20	Ejemplo de la invención 1	70 % de EEA	50,9	Cohesivo
25	Ejemplo de la invención 2	30 % de E-MA-GMA		
30		7,2 % de acrilato de metilo		
35		2,4 % de metacrilato de glicidilo 79,3 % de etileno		
35	Ejemplo de la invención 3	82,5 % de EEA 17,5 % de E-MA-GMA	50,4	Cohesivo
40		12,4 % de acrilato de etilo		
45		4,2 % de acrilato de metilo 1,4 % de metacrilato de glicidilo 82 % de etileno		
45	Ejemplo de la invención 4	70 % de EMA1 30 % de E-MA-GMA	50,5	Cohesivo
50		0 % de acrilato de etilo		
55		24 % de acrilato de metilo 2,4 % de metacrilato de glicidilo 73,6 % de etileno		
55	Ejemplo de la invención 4	70 % de EMA2 30 % de E-MA-GMA	78,2	Cohesivo
60		0 % de acrilato de etilo		
65		27,5 % de acrilato de metilo 2,4 % de metacrilato de glicidilo 70,1 % de etileno		

El ejemplo comparativo A, que es un copolímero de etileno-acrilato de etilo al 100 %, proporciona una fuerza de unión muy débil a las películas de PET del estratificado, mientras que el ejemplo comparativo B (terpolímero E-MA-GMA al 100 %) presenta una fuerza de unión muy fuerte y conduce a un modo de fallo cohesivo. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la fuerte fuerza de unión en el ejemplo comparativo B es el resultado del 8 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo que está disponible para reaccionar eficazmente con los grupos hidroxilo de la superficie del PET. Sorprendentemente, con el ejemplo de la invención 1, se observó que podía proporcionarse una alta fuerza de unión mediante una mezcla de polímeros que solo incluyera el 30 por ciento en peso del terpolímero E-MA-GMA (siendo el resto el copolímero de EEA). En particular, se observa una fuerza de unión comparable a la del ejemplo comparativo B con un 70 % menos de terpolímero E-MA-GMA en el ejemplo de la invención 1.

Los datos de la Tabla 2 también ilustran otros factores importantes en la fuerza de unión. En primer lugar, la química de la resina base (el componente mayoritario) en la mezcla es importante. Como se muestra en el ejemplo comparativo C, la mezcla del terpolímero E-MA-GMA con polietileno no proporcionará la alta fuerza de unión deseada.

- 5 La estructura de los copolímeros de acrilato de etileno también es un factor importante. Como se muestra en los ejemplos comparativos E y F, el copolímero de acrilato heterogéneo con una estructura asimétrica (EMA2, que se fabrica en un reactor tubular) muestra una mejor fuerza de unión que un copolímero de acrilato homogéneo (EMA1, que se fabrica en un reactor de autoclave).
- 10 La estructura de cadena del copolímero que contiene el grupo metacrilato de glicidilo es otro factor importante. Como se muestra en el ejemplo comparativo D, la mezcla del copolímero de etileno-acrilato de etilo con un copolímero de etileno-metacrilato de glicidilo tampoco proporcionó la fuerza de unión deseable, mientras que el ejemplo de la invención 1 sí lo hizo cuando se usó el terpolímero E-MA-GMA. El terpolímero E-MA-GMA del ejemplo 1 incluye un 24 % de acrilato de metilo que no está presente en el copolímero de etileno-metacrilato de glicidilo usado en el ejemplo comparativo D. Esto ilustra la importancia de los terpolímeros de etileno-acrilato de metilo-metacrilato de glicidilo para las mezclas poliméricas de la invención.
- 15

- Finalmente, la cantidad del terpolímero E-MA-GMA en la mezcla también es un factor importante. Como se muestra en el ejemplo de la invención 2, la mezcla de 17,5 % del terpolímero E-MA-GMA con etileno-acrilato de etilo todavía proporciona la fuerza de unión deseada a las películas de PET. Sin embargo, la fuerza de unión disminuye drásticamente cuando el contenido del terpolímero E-MA-GMA es inferior al 13 % (ejemplos comparativos G y H).
- 20

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros que comprende:
 - (a) un terpolímero que comprende etileno, acrilato de alquilo y metacrilato de glicidilo, que tiene un contenido de acrilato de alquilo de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero y que tiene un contenido de metacrilato de glicidilo de 1 a 10 por ciento en peso basado en el peso del terpolímero, en donde la cantidad de terpolímero (a) comprende de 10 a 50 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla, y en donde el acrilato de alquilo es acrilato de metilo o acrilato de butilo; y
 - (b) un copolímero que comprende etileno y al menos uno de acrilato de metilo y acrilato de etilo que tiene un contenido de acrilato de 5 a 30 por ciento en peso basado en el peso del copolímero, en donde la cantidad de copolímero (b) comprende de 50 a 90 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla,

en donde la cantidad de terpolímero (a) y copolímero (b) es al menos un 80 por ciento en peso de la mezcla basada en el peso total de la mezcla.
2. La mezcla de polímeros de la reivindicación 1, en donde el acrilato de alquilo del terpolímero (a) es acrilato de metilo.
3. La mezcla de polímeros de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la relación del índice de fluidez (I_2) del terpolímero (a) con respecto al copolímero (b) (I_2 del terpolímero (a) / I_2 del copolímero (b)) es superior a 2.
4. La mezcla de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el copolímero (b) comprende etileno y acrilato de etilo, y en donde la mezcla de polímeros comprende de 4 a 30 por ciento en peso de acrilato de metilo, menos del 13 por ciento en peso de acrilato de etilo y menos del 3 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo, cada uno basado en el peso total de la mezcla de polímeros.
5. La mezcla de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el copolímero (b) comprende etileno y acrilato de metilo, y en donde la mezcla de polímeros comprende de 4 a 30 por ciento en peso de acrilato de metilo, menos del 13 por ciento en peso de acrilato de etilo y menos del 3 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo, cada uno basado en el peso total de la mezcla de polímeros.
6. La mezcla de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además una poliolefina que tiene una densidad de 0,910 g/cm³ o menos.
7. La mezcla de polímeros de la reivindicación 6, en donde la mezcla comprende 20 por ciento en peso o menos de la poliolefina basado en el peso total de la mezcla.
8. La mezcla de polímeros de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la mezcla comprende de 10 a 20 por ciento en peso del terpolímero (a), de 70 a 90 por ciento en peso del copolímero (b) y de 0 a 10 por ciento en peso de la poliolefina, basado en el peso total de la mezcla.
9. Un estratificado que comprende al menos tres capas, teniendo cada capa superficies faciales opuestas, en donde:

La Capa A comprende tereftalato de polietileno;
 la Capa B comprende la mezcla de polímero según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde una superficie facial superior de la Capa B está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa A; y
 la Capa C comprende tereftalato de polietileno,

en donde una superficie facial superior de la Capa C está en contacto adherente con una superficie facial inferior de la Capa B.
10. El estratificado de la reivindicación 9, en donde al menos una de la Capa A y la Capa C es una película monocapa.
11. El estratificado de la reivindicación 9, en donde al menos una de la Capa A y la Capa C es una película multicapa, y en donde la capa más externa de dicha película multicapa es una capa de tereftalato de polietileno en contacto adherente con la Capa B.
12. Un artículo que comprende el estratificado de cualquiera de las reivindicaciones 9-11.
13. El artículo de la reivindicación 12, en donde el artículo es un envase.