



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 591**

51 Int. Cl.:
C08F 210/02 (2006.01)
C09D 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07703546 .7**
96 Fecha de presentación : **16.02.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1999170**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2008**

54 Título: **Composición de recubrimiento por extrusión.**

30 Prioridad: **24.03.2006 EP 06075723**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2011

73 Titular/es:
SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
P.O. Box 5101
11422 Riyadh, SA

72 Inventor/es: **Neilen, Marcellinus;**
Tacx, Jacobus Christinus Josephus Franciscus;
Neuteboom, Peter y
Bonte, Geert, Imelda, Valerie

74 Agente: **De Justo Bailey, Mario**

ES 2 367 591 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

Composición de recubrimiento por extrusión

5 La presente invención se refiere al uso de una composición que comprende un copolímero de etileno y un comonomero en aplicaciones de recubrimiento por extrusión sobre un sustrato.

10 Se resumen los procedimientos de producción de polietileno en Handbook of Polyethylene por Andrew Peacock (2000; Dekker; ISBN 0824795466) en las páginas 43-66. Existen muchos tipos de polietileno. Ejemplos de diferentes clases de polietileno son polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y polietileno de muy baja densidad (VLDPE).

15 Un importante campo técnico de aplicación de LDPE es el sector del recubrimiento por extrusión. Durante el procedimiento de recubrimiento por extrusión se combinan los polímeros y sustratos para formar productos con características sinérgicas específicas. El aumento de requisitos de los productos y del procesamiento, y las demandas de calidad pueden dar como resultado varios problemas diferentes que pueden producirse en el procedimiento de recubrimiento por extrusión. Ejemplos de estos problemas son ondulado de bordes, rasgado de bordes, rotura de tramas, geles, vetas, costuras, variación del grosor de transferencia, variación del grosor de la máquina y depósitos de matrices.

20 Los fenómenos relacionados con la reología que pueden provocar problemas en el recubrimiento por extrusión son, por ejemplo, estabilidad de trama, estrechamiento y estirado. La estabilidad de trama es un problema de los procedimientos de formación de película debido a que entre la salida de la matriz y el rodillo de enfriamiento, varias fuerzas que compiten se combinan para complicar el procedimiento de enfriamiento de la trama. El estrechamiento es la reducción del ancho de la película. Puede producir zonas sin recubrimiento de un sustrato. El estrechamiento es menor si la elasticidad en estado fundido es alta. El estirado es la capacidad de una masa fundida para estirarse y dar películas delgadas sin romperse y la velocidad de línea máxima a la que se rompe la trama de LDPE. Una masa fundida que es más viscosa que elástica favorece el estirado.

25 En recubrimiento por extrusión, se recubre la película de polímero fundida delgada sobre el sustrato. A alta velocidad de recubrimiento por extrusión, incluso una perturbación menor en la trama en estado fundido provoca grandes problemas de calidad que pueden conducir muy rápidamente a grandes cantidades de residuos. Por tanto se requieren los polímeros con calidad alta y sistemática para evitar residuos debidos a la inestabilidad de bordes del polímero y roturas de la trama.

30 Hoy en día, el LDPE producido usando la tecnología de autoclave de alta presión es el polietileno aplicado comercialmente para su uso en aplicaciones de recubrimiento por extrusión. El LDPE obtenido con un procedimiento en autoclave es apropiado que se aplique en recubrimiento por extrusión por motivos de procesabilidad (estabilidad de trama, estirado y estrechamiento) en relación a la composición molecular (distribución amplia, ramificación de cadenas largas) del polímero.

35 Tal como se describe en "Vacuum control web stability improves sheet yield" (British Plastics and Rubber; 1 de enero de 1993; páginas 4-5) la estabilidad de trama o variación del ancho de trama es un problema crítico de los procedimientos de formación de película porque entre la salida de la matriz y el rodillo de enfriamiento, varias fuerzas que compiten se combinan para complicar el procedimiento de enfriamiento de la trama. La película normalmente sale de la matriz muchas veces más gruesa que su forma terminada y debe estirarse mientras está en el estado fundido. Las razones de alargamiento pueden oscilar entre ciertos valores y cada polímero tiene un límite finito más allá del cual no se estirará ya uniformemente. Esta resonancia de estiraje o resonancia en estado fundido se caracteriza por un patrón grueso/delgado cíclico en la trama, especialmente cerca de los extremos de la matriz.

40 Es el objeto de la presente invención proporcionar un copolímero LDPE que mejora la estabilidad de trama durante el procedimiento de recubrimiento por extrusión mientras que se obtienen también las demás propiedades deseadas.

45 La invención se refiere al uso de una composición que comprende un copolímero de etileno y un comonomero copolimerizable con el mismo en aplicaciones de recubrimiento por extrusión sobre un sustrato caracterizado porque la polimerización del etileno y comonomero tiene lugar en un reactor tubular a una temperatura pico de entre 300°C y 350°C y en la que el comonomero es un α,ω -alcadieno bifuncional.

50 El uso del polímero de etileno obtenido en el procedimiento de recubrimiento por extrusión da como resultado una estabilidad de trama mejorada.

Según una realización preferida de la invención del α,ω -dieno bifuncional tiene entre 6 y 24 átomos de carbono.

55 Ejemplos apropiados de α,ω -alcadienos bifuncionales incluyen, por ejemplo, 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno y 1,13-tetradecadieno.

Preferiblemente, se aplica el comonomero en una cantidad de entre el 0,01% en moles y 0,5% en moles con respecto a la cantidad total de monómeros.

- 5 La cantidad preferida de dieno bifuncional da como resultado la estructura molecular deseada que determina el rendimiento final del producto.

Según una realización preferida adicional de la invención, la polimerización tiene lugar a una temperatura pico de entre 310°C y 340°C.

- 10 Además, el polímero tiene las propiedades reológicas requeridas para establecer una buena variación de ancho de trama, estrechamiento (encogimiento en ancho de la trama de LDPE) y estirado (la velocidad de línea máxima a la que se rompe la trama de LDPE).

- 15 Se obtiene una buena combinación de manera inesperada de estabilidad de trama, estrechamiento y estirado, adhesión, imprimibilidad, propiedades de barrera, pegajosidad en caliente y rendimiento de termosellado. Sorprendentemente se obtienen estas propiedades con LDPE obtenido con un procedimiento tubular.

- 20 El rendimiento de producto de la polimerización es alto.

El polímero obtenido también da como resultado velocidades de recubrimiento superiores con una calidad alta y sistemática del polímero para evitar que haya residuos debido a la inestabilidad de bordes del polímero y roturas de la trama.

- 25 Se obtienen dichas mejoras y ventajas mediante la combinación de características específicas que son la polimerización en el reactor tubular, la polimerización a la temperatura pico específica, la selección del comonomero específico y el uso de la cantidad específica del comonomero específico seleccionado.

- 30 Un experto en la técnica en el campo técnico del recubrimiento por extrusión sólo considera el polietileno de baja densidad fabricado en un reactor de autoclave de alta presión particularmente para adaptarlo a la aplicación de recubrimiento por extrusión. Muy sorprendentemente el procedimiento de polimerización tubular según la presente invención proporciona un polímero que es muy apropiado para aplicarse en un procedimiento de recubrimiento por extrusión.

- 35 Según una realización preferida de la invención, la presión de entrada del reactor oscila entre 100 MPa y 350 MPa.

- 40 Una presión relativamente baja da como resultado un grado relativamente alto de ramificación de cadenas largas y una estabilidad de trama mejorada. Sin embargo, una presión relativamente baja también reduce la capacidad como disolvente del etileno, proporciona más segregación del etileno-LDPE, proporciona más deposición de LDPE cerca de la pared del reactor, se producirá más deterioro de la transferencia de calor y se obtiene una conversión menor. Por tanto, debe seleccionarse una presión óptima de entrada para el reactor.

Más preferiblemente, la presión de entrada del reactor oscila entre 150 MPa y 300 MPa.

- 45 La temperatura de polimerización puede controlarse de manera óptima dosificando un iniciador, por ejemplo, peróxido orgánico o una mezcla de iniciadores en un punto de inyección o en diferentes puntos de inyección. El experto en la técnica tiene que determinar los iniciadores o mezcla de iniciadores apropiados, la concentración del iniciador y el/los punto(s) de inyección que sean más apropiados para usarse.

- 50 Para obtener la temperatura pico deseada durante el procedimiento de polimerización, el experto en la técnica tiene que seleccionar el iniciador (mezcla) y la cantidad de iniciador y peróxidos orgánicos apropiados incluyen, por ejemplo, peroxiéster, peroxicetona, peroxicetal y peroxicarbonato, tal como por ejemplo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo, peroxidicarbonato de diacetilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo, perpivalato de terc-amilo, perneodecanoato de cumilo, perneodecanoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, permaleinato de terc-butilo, perisononanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de d-terc-butilo, hidroperóxido de di-isopropilbenzoílo, peróxido de di-isononanoílo, peróxido de didecanoílo, hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de metil isobutil cetona, 2,2-bis-(terc-butilperoxi)-butano y/o 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano.

- 60 También puede aplicarse peróxidos difuncionales o funcionales superiores.

Según una realización preferida de la invención, el peróxido es un peróxido difuncional.

- 65 Los peróxidos bifuncionales adecuados que pueden aplicarse incluyen, por ejemplo, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperoxihexano, 2,5-dimetil-2,5-terc-3-peroxihexino, 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxononano, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano, peroxivalerato de n-etil-4,4-di-terc-butilo, 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-

trimetilciclohexano, 3,3-di-terc-butilperoxibutirato de etilo, 1,1-di-terc-butilperoxiciclohexano, 2,2-di-terc-butilperoxibutano, 3,3-di-terc-amilperoxibutirato de etilo, 2,2-di-4,4-di-terc-butilperoxiciclohexilpropano, peróxido de metil-isobutilo, 1,1-di-terc-amilperoxiciclohexano, 1,1-di-terc-butilperoxiciclohexano, 2,5-di-metil-2,5-di-2-etil-hexanoilperoxihexano y/o 1,4-di-terc-butilperoxicarbociclohexano.

5 La concentración del iniciador generalmente oscila entre 0,5 ppm (en peso) y 100 ppm (en peso) en relación a la cantidad de etileno.

10 Durante la polimerización, también es posible añadir, por ejemplo, inhibidores, eliminadores y/o un regulador de cadenas (tal como, por ejemplo, un alcohol, un aldehído, una cetona o un hidrocarburo alifático). Reguladores de cadenas muy adecuados son alcohol isopropílico, propano, propileno y aldehído propiónico.

15 El comonomero puede añadirse en un punto de inyección y en diferentes puntos de inyección aguas abajo en la dirección axial del tubo del reactor.

20 Según una realización preferida de la invención, se añade el comonomero en diferentes puntos de inyección aguas abajo en la dirección axial del tubo del reactor. El uso de diferentes puntos de inyección da como resultado la arquitectura molecular deseada del polímero y además una formación de gel minimizada y una procesabilidad y características ópticas optimizadas.

25 El reactor puede ser un reactor de polimerización tubular que tiene la superficie interna del reactor perfilada según, por ejemplo, el documento WO2005/065818. El perfil puede estar provisto tanto en un segmento de tubo como en un acoplamiento entre los segmento del tubo, formando el perfilado un cuerpo solidario y sólido con el segmento de tubo y/o con el acoplamiento.

30 Generalmente la densidad del LDPE obtenido oscila entre 910 kg/m^3 y 935 kg/m^3 (según la norma ISO 1183) y el índice de fusión oscila entre 0,10 dg/minuto y 100 dg/minuto (según la norma ASTM D 1133).

35 El copolímero puede comprender además del dieno bifuncional, también otros comonomeros específicos para poder obtener propiedades requeridas específicas. Preferiblemente, el copolímero consiste en unidades de monómero de etileno y unidades de dieno bifuncional. La cantidad de insaturaciones y reticulación tiene que ser tan baja como sea posible.

40 El copolímero de etileno tiene las propiedades de película siguientes después de aplicar el procedimiento de recubrimiento por extrusión:

la estabilidad de trama es de entre 0 y $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

45 el estrechamiento es de entre 0 y $120 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ y

el estirado es superior a 300 m/min.

50 Se determinaron la estabilidad de trama, el estrechamiento y el estirado usando la línea de recubrimiento por extrusión piloto de SABIC tal como se da a conocer en la presentación "Statistical models to describe the correlations between the molecular mass distribution and the extrusion coating process ability" de Marcel Neilen en la 9ª Conferencia europea PLACE de TAPPI del 2003, 12-14 de mayo de 2003 en Roma. El estrechamiento es la reducción en ancho de la trama de LDPE en comparación con el ancho interno de la matriz.

55 El recuento de gel es de menos de 5 partículas por m^2 mayores que $600 \cdot 10^{-6} \text{ m}$.

El recuento de gel se determina según la "determinación de recuento de gel DSM K 2245" (usando un equipo de un solo husillo Göttfert sin piezas de mezclado, L/D 20 con un diámetro de cilindro interno de 30 mm, perfil de temperatura de la máquina 150°C , 180°C , 220°C , 260°C , 260°C ; temperatura del cabezal de extrusión 260°C , 260°C , 260°C ; matriz de suspensión de recubrimiento de película colada de 320 mm, temperatura de la matriz 260°C , constante de husillo 120 RPM y grosor de película $50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

Sorprendentemente estos valores para la estabilidad de trama, el estrechamiento y el recuento de gel pueden obtenerse con el producto tubular de LDPE.

60 El LDPE obtenido es apropiado para usarse en aplicaciones de recubrimiento por extrusión para recubrimientos sobre diversos sustratos tales como, por ejemplo, papel, cartón, tela y aluminio. Los recubrimientos proporcionan al sustrato, por ejemplo, una adhesión, rendimiento de termosellado y barrera a la humedad muy buenos. Campos de aplicación apropiados son, por ejemplo, envases de cartón para líquidos, envasado aséptico, envasado de alimentos, cintas, vasos de cartón, material de cartón para alimentos, bandejas para alimentos congelados que pueden usarse en hornos comunes y de microondas, bolsas, bolsas con múltiples paredes, papeles antiadherentes y papeles fotográficos tales como, por ejemplo, papeles para inyección con chorro de tinta.

Se describen los procedimientos de polimerización de etileno a alta presión en Handbook of Polyethylene por Andrew Peacock (2000; Dekker; ISBN 0824795466) en las páginas 43-53. Desde la primera producción de polietileno de baja densidad ha habido una divergencia extraordinaria de procedimientos de fabricación. Los reactores tubulares y de autoclave son sistemas técnicos muy diferentes debido, por ejemplo, a sus distintos perfiles que requieren diferentes métodos de control de temperatura. Las dos geometrías de reactor divergentes muestran problemas de ingeniería química excepcionalmente diferentes que requieren distintas condiciones de control. La diferencia entre la carencia esencial de mezclado en el reactor tubular y los niveles altos de mezclado en el autoclave presenta la necesidad de condiciones de control de reacción distintas y por lo tanto la estructura molecular de los productos es diferente. Por consiguiente, las propiedades finales del polímero son totalmente diferentes.

Durante el procedimiento a alta presión del polietileno en un reactor tubular, se prepara polietileno mediante polimerización por radicales en etileno supercrítico. Dosificando un iniciador tal como, por ejemplo, peróxido orgánico, éster de ácido azodicarboxílico, dinitrilo de ácido azodicarboxílico e hidrocarburos que se descomponen en radicales que pueden iniciar la polimerización. El oxígeno y el aire también son adecuados para servir como iniciador. El etileno, que se comprime hasta la presión deseada, fluye a través del tubo del reactor que está provisto en la parte exterior de una camisa a través del que fluye agua de refrigeración con el fin de eliminar el calor de reacción desarrollado por la pared. Este reactor tiene una longitud de entre, por ejemplo, 1000 metros y 3000 metros y un diámetro interno de entre, por ejemplo, 0,01 metros y 0,10 metros. El etileno entrante se calienta en primer lugar hasta la temperatura de descomposición del iniciador, tras lo cual se dosifica una disolución de iniciador y posteriormente se inicia la polimerización. El control de la cantidad de iniciador logra que la temperatura pico deseada sea la máxima temperatura durante la polimerización. Después, se enfría la mezcla y, tras haber disminuido la temperatura hasta un nivel suficientemente bajo, se dosifica de nuevo iniciador una o más veces mediante uno de los puntos de inyección de iniciador. Aguas abajo del reactor se transporta el producto obtenido hasta los silos de producto después de, por ejemplo, extrusión, separación y secado. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción, la temperatura aumenta a medida que avanza la reacción hasta una temperatura pico máxima y se desprenden una cantidad considerable de calor. Generalmente, la temperatura en la zona de reacción del reactor oscila entre 40°C y 375°C. Generalmente, la presión de entrada del reactor oscila entre 50 MPa y 500 MPa en el que la presión de entrada del reactor se refiere a la presión (total) a la que la corriente de alimentación sale del compresor y entra en el reactor.

El documento WO 93/08222 se refiere a un copolímero de etileno insaturado y al uso de este copolímero de etileno en composiciones para producir estructuras reticuladas, por ejemplo, cables eléctricos. Se pretende que estos copolímeros insaturados se usen cuando va a producirse un polímero con sitios reactivos en forma de insaturación etilénica. Puede usarse la insaturación etilénica para introducir grupos funcionales, tales como hidroxilo y carboxilo, en el polímero mediante una reacción con compuestos que contienen tales grupos. El copolímero de etileno insaturado tiene que aplicarse fuera del reactor de polimerización. Los copolímeros de etileno según el documento WO 93/08222 no son adecuados para aplicarse en el campo técnico del recubrimiento por extrusión porque no pueden obtenerse las propiedades requeridas de estabilidad de trama, estirado y estrechamiento debido a la gran cantidad de insaturación en el copolímero. En el documento WO 93/08222, la cantidad de enlaces insaturados en el copolímero tiene que ser alta después del reactor por los requerimientos de reticulación en, por ejemplo, la extrusión de tubos, de material aislante de cables o fundas de cables, moldeo por soplado y moldeo por rotación en composiciones para producir estructuras reticuladas, tales como material aislante en capas, material semiconductor en capas y material de funda para cables eléctricos. En el documento WO 93/08222, la polimerización tiene lugar en un autoclave o un reactor tubular y las temperaturas de reacción aplicadas en los experimentos realizados en el reactor tubular oscilan entre 180°C y 240°C.

La invención se aclarará con el siguiente ejemplo no restrictivo.

Ejemplo I y ejemplo comparativo A

Se obtuvo un copolímero de etileno polimerizando el etileno en un reactor tubular en presencia de 1,9-decadieno en una cantidad y con una temperatura pico de la polimerización tal como se indica en la Tabla I.

Como agente de transferencia de cadena, se añadió propileno en la recirculación de baja presión antes del compresor primario que controla el índice de flujo de L fundido (MFI) en el valor que se indica en la Tabla I.

Se añadió el iniciador en los puntos de inyección agua abajo en la dirección axial del tubo del reactor. La presión de entrada del reactor ascendió a 250 MPa y la presión de salida ascendió a 200 MPa. La longitud del reactor total se ascendió a 2500 m y el diámetro interno del tubo era de 0,05 m.

Se procesó una monocapa pura del producto obtenido en la línea de recubrimiento por extrusión ER-WE-PA de SABIC. Esta línea de recubrimiento se da a conocer en la presentación "Statistical Models to describe the correlations between the molecular mass distribution and the extrusion coating processability" escrito por Marcel Neilen en la 9ª Conferencia europea PLACE de TAPPI del 2003, 12-14 de mayo de 2003 en Roma.

Se fijó el rendimiento del extrusor en $0,01 \text{ kg/m}^2$ a una velocidad de 200 m/min. con los siguientes parámetros:

- 5 - Ancho del sustrato: $8 \cdot 10^{-1} \text{ m}$
- Temperatura de la matriz: 300°C .
- Velocidad de la línea 1000 m/min
- Separación de la matriz: $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

Las propiedades obtenidas se resumen en la tabla I.

TABLA I

10

Ejemplo	Cantidad de 1,9 decadieno % en moles	Temperatura Pico °C	Estabilidad de trama 10^{-3} m	Estrecha-Miento 10^{-3} m	Estirado m/min	Recuento de gel	MFI dg/min
I	0,1	300	6	135	300	6,0	4,8
A	0	300	8	177	600	3,1	4,9

15

Se determina la estabilidad de trama, el estrechamiento y el estirado usando la línea de recubrimiento por extrusión piloto de SABIC tal como se da a conocer en la presentación "Statistical Models to describe the correlations between the molecular mass distribution and the extrusion coating process ability" por Marcel Neilen en la 9ª Conferencia europea PLACE de TAPPI del 2003, 12-14 de mayo de 2003 en Roma.

20

Se determina el recuento de gel según la "determinación de recuento de gel DSM K 2245" (usando un equipo de un solo husillo Göttfert sin piezas de mezclado, L/D 20 con un diámetro de cilindro interno de 30 mm, perfil de temperatura de la máquina 150°C , 180°C , 220°C , 260°C , 260°C ; temperatura del cabezal de extrusión 260°C , 260°C , 260°C ; matriz de suspensión de recubrimiento de película colada de 320 mm, temperatura de la matriz 260°C , constante de husillo 120 RPM y grosor de película $50 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una composición que comprende un copolímero de etileno y un comonómero copolimerizable con el mismo en aplicaciones de recubrimiento por extrusión sobre un sustrato, caracterizado porque la polimerización del etileno y un comonómero tiene lugar en un reactor tubular a una temperatura pico de entre 300°C y 350°C y en el que el comonómero es un α,ω -alcadieno bifuncional.
- 10 2. Uso de una composición según la reivindicación 1, para aplicaciones de recubrimiento por extrusión sobre un sustrato caracterizado porque el α,ω -alcadieno bifuncional es 1,4-hexadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno y/o 1,13-tetradecadieno.
- 15 3. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, para aplicaciones de recubrimiento por extrusión sobre un sustrato, caracterizado porque se aplica el comonómero en una cantidad de entre el 0,01% en moles y el 0,5% en moles con respecto a la cantidad total de monómero.
- 20 4. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para aplicaciones de recubrimiento por extrusión sobre un sustrato, caracterizado porque la polimerización tiene lugar a una temperatura pico de entre 310°C y 340°C.
5. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para aplicaciones de recubrimiento por extrusión sobre un sustrato, caracterizado porque se añade el monómero en diferentes punto de inyección aguas abajo de la dirección axial del tubo del reactor.