

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 297**

51 Int. Cl.:
C09J 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05825989 .6**
96 Fecha de presentación: **13.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1836269**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.09.2007**

54 Título: **COMPOSICIÓN ADHESIVA A BASE DE COPOLÍMEROS ETILÉNICOS, UTILIZABLE PARA EXTRUSIÓN-RECUBRIMIENTO Y EXTRUSIÓN-LAMINACIÓN EN DIVERSOS SOPORTES.**

30 Prioridad:
16.12.2004 FR 0413384

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.01.2012

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:
**PASCAL, Jérôme;
CHOPINEZ, Fabrice y
RAULINE, Damien**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 372 297 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 adhesiva a base de copolímeros etilénicos, utilizable para extrusión-recubrimiento y extrusión-laminación en diversos soportes

5 La presente invención se relaciona con una composición adhesiva o aglomerante a base de uno o varios polímeros o copolímeros etilénicos, utilizables en un procedimiento de extrusión-recubrimiento para aplicación en un soporte o en un procedimiento de extrusión-laminación para pegar entre ellos varios soportes que pueden ser de naturaleza diferente o no, uno de estos soportes puede ser en particular aluminio.

10 Es conocida la utilización como aglomerante de extrusión-recubrimiento en un soporte en aluminio, copolímeros de etileno y ácido (met) acrílico; sin embargo estos copolímeros no se adhieren más que a un número limitado de soportes, y en particular no se adhieren a películas plásticas orientadas tales como el poliéster (OPET), el polipropileno (OPP), o la poliamida (OPA).

El documento FR 98 13248 describe un aglomerante de tipo terpolímero etileno (met) acrilato de alquilo/metacrilato de glicidilo (GMA) para pegar una película poliéster tal como el poli (etileno tereftalato) (PET) tratado Corona en otro sustrato tal como polietileno (PE); sin embargo, es limitada la polivalencia para pegar otros sustratos.

15 El documento EP 444 865 describe aglomerantes de tipo sellable-desprendible para coberturas en aluminio de embalaje plástico, cuyas composiciones comprenden en mezcla copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA) o de etileno y de (met) acrilato de alquilo, con terpolímeros de etileno, ácido insaturado o de su anhídrido y éster insaturado. Estos aglomerantes que deben ser sellables y desprendibles no son utilizados como aglomerantes de extrusión-recubrimiento y de extrusión-laminación entre un soporte de aluminio y un soporte termoplástico.

20 El documento EP 1 136 536 describe un aglomerante de coextrusión que comprende:

- 5 a 35 partes de un polímero (A), el mismo constituido de una mezcla de 80 a 20 partes de un polietileno metaloceno (A1) y de 20 a 80 partes de un polietileno LLDPE (A2) no metaloceno, siendo coinjertada la mezcla (A1) + (A2) por un ácido carboxílico insaturado,
- 95 a 65 partes de un polietileno (B) escogido entre los polietilenos homo o copolímeros y los elastómeros,

siendo tal la mezcla de (A) y (B) que el contenido en ácido carboxílico insaturado injertado está comprendido entre 30 y 100.000 ppm.

Estas composiciones, muy eficaces en coextrusión son poco eficientes en la tecnología de extrusión-recubrimiento y extrusión-laminación, en algunos soportes tal como el poli(etileno tereftalato) orientado (OPET).

30 El documento EP 222 789 describe una composición termoplástica constituida de una mezcla de un polímero o copolímero a base de etileno y de un terpolímero etileno/(met) acrilato de alquilo/anhídrido maléico; en los ejemplos que describen la utilización de esta composición e impregnación en un soporte en aluminio, el terpolímero se utiliza en mezcla con 15 a 50% en peso de un polietileno mediante radicales, lo que produce contenidos en anhídrido maléico comprendidos entre 14 y 2.5% en peso. Este tipo de composición, por el hecho de su contenido elevado en anhídrido maléico, es muy sensible a la humedad y además sus propiedades de adhesión en películas en OPET, OPA y OPP son mediocres.

40 El documento US 2002/0198323 A1 describe una mezcla polimérica utilizada para la impregnación con grandes velocidades de un sustrato polar tal como una hoja de aluminio, que comprende polietileno de baja densidad (LDPE) (al menos 55% en peso) y un copolímero de baja acidez que es un copolímero de etileno y ácido (met) acrílico, que puede contener de 0 a 20% en peso de otro comonómero etilénicamente insaturado. Preferiblemente este copolímero de baja acidez es un terpolímero etileno/ácido (met) acrílico/acrilato de isobutilo, que tiene un contenido en este último comonómero comprendido entre 1 y 8% en peso del terpolímero, sea como máximo 3.6% en la mezcla. Este tipo de formulación no adhiere más que a un número limitado de soportes tales como aluminio, papel y polietileno.

El documento W0 2004/076507 describe en la reivindicación 8 una composición que comprende:

- 45
 - Un iniciador de radicales libres que forma un retículo,
 - Un agente de hinchamiento,
 - Una resina reticulable que comprende:
 - un copolímero etileno-monómero insaturado de los cuales al menos se escoge entre los copolímeros etileno-ácido acrílico, etileno-ácido metacrílico y etileno-ácido acrílico-ácido metacrílico,
 - 50 - un elemento escogido entre un terpolímero que contiene unidades acrilato y/o metacrilato, un elastómero injertado anhídrido maléico, un polímero etileno-acrilato-anhídrido maléico, un polímero etileno-

acetato de vinilo-anhídrido maléico; un copolímero etileno-acetato de vinilo, un copolímero etileno-éster metil acrílico, un copolímero etileno-éster etil acrílico, un copolímero etileno éster butil acrílico y un caucho.

El documento EP 1702955, únicamente oponible a la novedad de la invención según el artículo 54(3) CBE, describe en el ejemplo comparativo 15 una composición adhesiva sensible a la presión que comprende:

- 5
- 30% de un copolímero obtenido por polimerización de ácido acrílico, acrilato de 2-etilehexilo, acrilato de hidroxietilo y N-vinil-2-pirrolidona;
 - 70% de un agente de soldadura constituido de acetato de etilo.

10 La solicitante ha encontrado, que era posible, de manera importante, mejorar las propiedades de adición de una composición adhesiva o aglomerante, constituida de al menos un polímero o copolímero etilénico, aplicado en un soporte por un procedimiento de extrusión-recubrimiento o para pegar entre ellos soportes de naturaleza diferente y variada, por un procedimiento de extrusión-laminación, combinando a la vez un bajo contenido en función reactiva, que es de tipo ácido, anhídridos, o epóxido, en una matriz olefínica, y un contenido suficiente en comonomeros de éster de ácidos carboxílicos insaturados.

15 Las ventajas de una composición tal son, además la polivalencia de la adhesión en función de los soportes, la posibilidad de utilización en una amplia gama de temperatura entre 220 y 300°C y velocidades elevadas de utilización, insensibilidad a la retoma de humedad así como la tasa reducida de olor emitido, tanto durante su utilización como en los productos finales.

La presente invención se relaciona

20 Preferiblemente, el contenido en función reactiva está comprendido entre 0.05% y 0.9% en peso con respecto a la composición.

El término copolímero etilénico tal como se utiliza en la presente descripción se relaciona con polímeros de etileno y de uno o varios comonomeros, tales como monómeros insaturados en particular:

- 25
- alfa-olefinas que tienen 3 a 30 átomos de carbono,
 - compuestos acetilénicos,
 - dienos conjugados o no conjugados, tal como por ejemplo el 1,4-hexadieno,
 - polienos,
 - monóxido de carbono,
 - ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como por ejemplo los (met) acrilatos de alquilo, los alquilos pueden tener hasta 24 átomos de carbono,
 - 30 - ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados tales como por ejemplo el acetato o el propionato de vinilo,
 - epóxidos insaturados,
 - ácidos carboxílicos insaturados; sus sales, sus anhídridos.

35 < -- > composición adhesiva a base de uno o varios polímeros o copolímeros etilénicos, comprendiendo está composición al menos un comonomero de tipo éster de ácidos carboxílicos insaturados y al menos un comonomero funcional, en la cual

- 40
- al menos un comonomero de tipo éster de ácidos carboxílicos e insaturados se escoge entre los (met) acrilatos de alquilo, comprendiendo el grupo alquilo de 1 a 24 átomos de carbono,
 - el contenido en comonomero de tipo (met) acrilato de alquilo está comprendido entre 6 y 25% en peso de la composición, y
 - el comonomero funcional está constituido de al menos una función reactiva bajo la forma de un grupo ácido, anhídrido o epóxido cuyo contenido es inferior a 1% en peso de la composición.

Ejemplos de anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado son particularmente anhídrido maléico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico.

45 El o los copolímeros etilénicos de la composición según la invención pueden ser diluidos en un homopolímero o un copolímero del polietileno, tal como particularmente el polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de muy baja densidad, o polietileno metaloceno, lo que debería conducir a una disminución de las características adhesivas de las composiciones así obtenidas: sin embargo, estas características adhesivas pueden resultar suficientes para el recubrimiento o la laminación en algunos soportes considerados.

Ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo son particularmente acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-bolilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo.

Se utiliza en particular el acrilato de metilo y el acrilato de n-butilo.

5 Preferiblemente, la composición adhesiva se caracteriza porque el comonomero funcional se escoge entre los grupos ácido, anhídrido o epóxido.

Preferiblemente, el grupo se escoge entre los compuestos de ácidos carboxílicos o sus derivados anhídrido de ácidos carboxílicos insaturados.

Ejemplos de anhídridos de ácido dicarboxílico insaturados son particularmente anhídrido maléico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico. Preferiblemente, se utiliza el anhídrido maléico.

10 Sin embargo, el comonomero funcional puede comprender una función de tipo epóxido insaturado.

Ejemplos de epóxidos insaturados son particularmente:

- los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como alilglicidil éter, vinilglicidil éter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo (GMA) y
 - los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como 2-ciclohexeno-1-glicidil éter, ciclohexeno-4,5-diglicidil carboxilato, ciclohexeno-4-glicidil carboxilato, 5-norbomeno-2-metil-2-glicidil carboxilato y endocisbicyclo (2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato.
- 15

Funciones de tipo ácido mono o dicarboxílico insaturado tal como el ácido (met) acrílico pueden también ser utilizados.

Estos comonomeros funcionales son preferiblemente fijados por copolimerización, particularmente mediante radicales de alta presión, a los polímeros o copolímeros etilénicos precedentes, pero sin embargo también pueden ser por injerto.

20 Sin embargo, estos comonomeros funcionales pueden ser copolimerizados directamente con etileno u otros comonomeros etilénicos, particularmente por polimerización mediante radicales de alta presión o injerto con polímeros etilénicos.

Preferiblemente, el comonomero funcional se escoge entre los anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y preferiblemente el anhídrido maléico.

25 En particular, la composición adhesiva se caracteriza porque el contenido en anhídrido maléico está comprendido entre 0.15 y 0.6% en peso en la composición.

Preferiblemente, esta composición adhesiva se caracteriza porque el contenido en comonomero de (met) acrilato de alquilo está comprendido entre 10 y 25% en peso en la composición.

30 Según otro modo de realización, la invención se relaciona con una estructura de capas múltiples obtenida por utilización de la composición adhesiva tal como se describe precedentemente en un procedimiento de extrusión-recubrimiento por aplicación en un soporte, siendo el llamado soporte escogido entre aluminio, papel o cartón, celofán, películas a base de resinas de polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilonitrilo (PAN), siendo orientadas estas películas o no, metalizadas o no, tratadas o no por medio físico o químico, y revestidas las películas de una fina capa barrera inorgánica tales como el poliéster (PET SIOx o AlOx).

35 Según otro modo de realización, la invención se relaciona con una estructura de capas múltiples obtenida por utilización de la composición adhesiva de la invención, en un procedimiento de extrusión-laminación para pegar entre ellas varios soportes de naturaleza diferente, caracterizada porque estos soportes se escogen entre aluminio, papel o cartón, celofán, películas a base de resinas de polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilonitrilo (PAN), siendo orientadas estas películas o no, metalizadas o no, tratadas o no por medio físico o químico, y las películas revestidas de una fina capa barrera inorgánica, tales como el poliéster (PET SIOx o AlOx).

40

Además, la invención se relaciona igualmente con un procedimiento de obtención de la composición adhesiva de la invención, consistente en la polimerización mediante radicales de alta presión en una sola etapa de todos los comonomeros.

La invención se relaciona también con otro procedimiento de obtención de la composición adhesiva según la invención, en la cual se mezclan en estado fundido al menos dos copolímeros etilénicos obtenidos separadamente por polimerización mediante radicales de alta presión, de los cuales uno al menos comprende el comonomero funcional.

5 En este caso, es poco importante que esta mezcla haya sido hecha previamente en la etapa de extrusión-recubrimiento/laminación, o durante esta etapa por mezcla en seco de gránulos de compuestos diferentes que comprenden los diferentes comonomeros.

10 La composición adhesiva de la invención puede contener además otros aditivos, tales como agentes antibloqueantes, deslizantes, antioxidantes, cargas, pigmentos, colorantes o agentes llamados "auxiliares de procesamiento", para facilitar la utilización de esta composición en extrusión-recubrimiento o extrusión-laminación. Algunos de estos aditivos pueden ser introducidos en la composición bajo la forma de mezclas-patrón.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

Condiciones generales:

15 Adhesivos de composiciones diferentes (cuyas características están precisadas en la tabla 1) se han coextruido con una capa de polietileno de baja densidad mediante radicales (PEBDr) y capas en diferentes soportes con la ayuda de una línea de coextrusión-recubrimiento COLLIN. Las condiciones de utilización se escogieron de manera que se imponga una tasa de estiramiento (relación de la velocidad de estiramiento en la velocidad del polímero fundido a la salida de la hiladora) de 5,8.

Se notará que en las estructuras compuestas obtenidas descritas en los ejemplos siguientes, la capa de polietileno puede estar totalmente formada por extrusión o parcialmente por laminación en una película en polietileno.

20 Listones de 15 mm de largo se cortaron al centro de la anchura y según el sentido de extrusión. El revestimiento del polímero se separó manualmente del soporte en una distancia de algunos centímetros, luego los dos brazos así liberados (respectivamente aluminio y revestimiento polímero) se colocaron a continuación cada uno en una de las dos mordazas de una máquina de tracción Synergie 200 de MTS. La resistencia al desprendimiento se evalúa a continuación con una velocidad de desprendimiento de 200 mm/min. 5 probetas se probaron por referencia de adhesión.
25 Las pruebas se realizaron en los 15 minutos siguientes a la utilización (desprendido en to), e igualmente después de un acondicionamiento de al menos a 23°C y 50% de humedad relativa.

Tabla 1

Referencia Adhesivo	% (peso) Acrilato	% (peso) MAH	% (peso) AMA	% (peso) GMA	MFI (2,16 Kg @ 190°C)
PEBD	-	-	-	-	4,1
Resina 1	6,2 (Abu)	3,1	-	-	5,5
Resina 2	18,2 (Ame/Abu)	0,29	-	-	9,9
Resina 3	13,6 (Ame)	0,32	-	-	8,3
Resina 4	17,7 (Abu)	2,9	-	-	5,8
Resina 5	18,2 (Ame)	0,29	-	-	7,7
Resina 6	21,3 (Ame)	0,3	-	-	8,5

ES 2 372 297 T3

(continuación)

Referencia Adhesivo	% (peso) Acrilato	% (peso) MAH	% (peso) AMA	% (peso) GMA	MFI (2,16 Kg @ 190°C)
Resina 7	15.8 (Ame/ABU)	-	0.45	-	8.9
Resina 8	24.1 (AME)	-	-	0.8	6.9

El polietileno de baja densidad (PEBD) es el Lacqtene® LD 304 de TOTAL Petrochemicals.

- 5 La resina 1 es el terpolímero etileno/acrilato de butilo/anhídrido maléico (MAH) comercializado bajo la marca Lotader® 3210 por ARKEMA.

La resina 4 es el terpolímero etileno/acrilato de butilo/anhídrido maléico (MAH) comercializado bajo la marca Lotader® 3410 por ARKEMA.

Las resinas 2, 3, 5 a 8 son composiciones según la invención.

- 10 La resina 2 se obtiene por mezcla en una extrusora de monotornillo de tipo FAIREX 45/26 D, velocidad de rotación de 50 giros/mn, a una temperatura de 150°C, de un copolímero etileno/acrilato de butilo, que contiene 18.6% de peso de acrilato, y de un terpolímero de etileno/acrilato de metilo (17.7% en peso)/anhídrido maléico (1% en peso), en una relación en peso de aproximadamente 70/30.

- 15 Las resinas 3, 5 y 6 son terpolímeros etileno/acrilato de metilo/anhídrido maléico obtenidos por polimerización mediante radicales de alta presión.

La resina 7 se obtiene por mezcla en una extrusora como para la resina 2 de un copolímero etileno/acrilato de metilo, que contiene 20% en peso de acrilato, y un terpolímero de etileno/acrilato de butilo (6% en peso)/ácido metacrílico (1,5% en peso), en una relación en peso de aproximadamente 70/30.

- 20 La resina 8 se obtiene por mezcla en una extrusora como para la resina precedente, de un copolímero etileno/acrilato de metilo, que contiene 24% en peso de acrilato, y de un terpolímero etileno/acrilato de metilo (25% en peso)/metacrilato de glicidilo (8% en peso), (comercializada bajo la marca Lotader® AX 8900 por ARKEMA), en una relación en peso de aproximadamente 90/10.

Las abreviaciones AMe, ABu, MAH, AMA y GMA que designan respectivamente acrilato de metilo, acrilato de butilo, anhídrido maléico, ácido metacrílico y metacrilato de glicidilo.

- 25 El MFI ("melt flow index") es el índice de fluidez en estado fundido, medido a la temperatura de 190°C bajo una presión de 2.16 kg (según norma ASTM 1238).

Ejemplo 1:

- 30 El soporte empleado es una película de aluminio de 37 µm de espesor. La estructura realizada es: aluminio (37 µm) / adhesivo (10 µm / PEBDr. (100 µm). Dos temperaturas de extrusión (respectivamente 290-300°C y 310-320°C) se evaluaron para cada uno de los adhesivos probados (de los cuales estos sirven de comparativo).

Los resultados obtenidos se reagrupan en la tabla 2 de más abajo (los valores medidos son seguidos de la separación-tipo):

Tabla 2

Referencia del adhesivo	Fuerza de desprendimiento à t ₀ (N/15 mm)	Fuerza de desprendimiento con 1 mes (N/15 mm)
Temperatura del material : 290 – 300 °C		
Resina 1 (comparativo)	2,9 +/- 0,1	2,5 +/- 0,1
Resina 2	3,9 +/- 0,3	4,2 +/- 0,2
Resina 3	3,7 +/- 0,1	3,7 +/- 0,1
Resina 4 (comparativo)	3,8 +/- 0,1	3,5 +/- 0,1
PEBD (comparativo)	1 +/- 0,05	0,18 +/- 0,05
80% resina 1 con PEBD (comparativo)	2,2 +/- 0,1	2,1 +/- 0,05
20% resina 1 con PEBD (comparativo)	1,6 +/- 0,1	0,8 +/- 0,05
Temperatura del material : 310 – 320 °C		
Resina 1 (comparativo)	3,3 +/- 0,1	3,1 +/- 0,0
Resina 2	5,7 +/- 0,1	5,9 +/- 0,0
Resina 3	5,4 +/- 0,1	5,0 +/- 0,0
Resina 7	5,0 +/- 0,1	5,2 +/- 0,0
Resina 4 (comparativo)	5,0 +/- 0,1	4,4 +/- 0,1
PEBD (comparativo)	1,3 +/- 0,1	0,8 +/- 0,1
80% resina 1 con PEBD (comparativo)	2,9 +/- 0,1	2,8 +/- 0,1
20% resina 1 con PEBD (comparativo)	1,9 +/- 0,1	1,8 +/- 0,1

5 Se constatan en particular las características mejoradas de adhesión de las composiciones según la invención (resinas 2, 3 y 7), particularmente después del envejecimiento, con respecto a los adhesivos usuales utilizados en extrusión (resinas 1 a 4, ensayos comparativos).

Además, la mezcla de la resina 1 con el PEBD, según el sistema de los ejemplos 9 a 13 de la patente EP 222 789, que se cita como técnica anterior, da valores de adhesión incluso más bajos, que con la resina 1 utilizada sola.

Ejemplo 2:

10 Para este ejemplo, son utilizados dos soportes en poli(etileno tereftalato) orientado (OPET) de referencia MYLAR 813 (14 µ de espesor) y MYLAR 800 (12 µm) de Du Pont Teijin.

En el caso de MYLAR 813, el adhesivo se depositó en la cara de la película no tratada por medio físico o químico (por un "primario"), y en el segundo caso se aplicó en línea un tratamiento Corona en la película PET hasta antes de la deposición del adhesivo.

ES 2 372 297 T3

La estructura realizada es: Película PET / adhesivo (10 µm) / PEbDr. (30 µm). Los resultados obtenidos se reagrupan en la tabla 3 más abajo:

Tabla 3

Referencia del adhesivo	Naturaleza de soporte	Temperatura material medio (°C)	Fuerza de desprendimiento à t ₀ (N/15 mm)			Fuerza de desprendimiento con 1 mes (N/15 mm)		
				+/-			+/-	
Resina 1 (comparativo)	MYLAR 813 – espesor 14 µm	310	0,6	+/-	0	2,5	+/-	0,5
Resina 4 (comparativo)		310	2,8	+/-	0	4,7	+/-	0,2
Resina 5		310	4,8	+/-	0,5	6	+/-	0,2
Resina 6		310	5,2	+/-	0,2	6,1	+/-	0,3
Resina 6	MYLAR 800- espesor 12 µm	290	2,4	+/-	0,1	4,6	+/-	0,1
Resina 6		300	2,5	+/-	0,1	4,8	+/-	0,3
Resina 6		310	3,9	+/-	0,3	5,2	+/-	0,2
Resina 7		310	3,2	+/-	0,1	5,0	+/-	0,2
Resina 8		310	5,1	+/-	0,1	5,8	+/-	0,2
Resina 6		320	4,8	+/-	0,2	4,7	+/-	0,1

- 5 Se constatan las características fuertemente mejoradas de adhesión de las composiciones según la invención (resinas 5, 6, 7 y 8) con respecto a las resinas comparativas 1 y 4.

Ejemplo 3:

En este ejemplo, los adhesivos se depositaron en una película de Poliamida 6 orientada de 25 µm de espesor. La estructura de las muestras es la siguiente: Película oPA / adhesivo [10 µm]/PEbDr. (85 µm). Los resultados obtenidos se reagrupan en la tabla 4 de más abajo:

Tabla 4:

Referencia del adhesivo	Fuerza de desprendimiento à t ₀ (N/15 mm)			Fuerza de desprendimiento con 1 mes (N/15 mm)		
Temperatura del material : 310 – 320 °C						
Resina 1	1,7	+/-	0,2	4,7	+/-	0,1
Resina 2	3,7	+/-	0,1	5,5	+/-	0,1
Resina 4	4,1	+/-	0,1	7,4	+/-	0,2
Resina 6	5,8	+/-	0,2	7,5	+/-	0,1

La resina 6 según la invención presenta también características mejoradas de adhesión en este tipo de sustrato en poliamida orientada.

En todos los ensayos, se ha constatado también una fuerte reducción de los olores emitidos durante la utilización de la resina según la invención, y en los productos finales, con respecto a las resinas convencionales.

Además, las resinas de la invención bajo la forma de gránulos, presentan una insensibilidad muy marcada a la humedad.

REIVINDICACIONES

1. Composición adhesiva a base de uno o varios copolímeros etilénicos, siendo los copolímeros etilénicos polímeros de etileno y de uno o varios comonómeros, comprendiendo esta composición al menos un comonómero de tipo éster de ácidos carboxílicos insaturados y al menos un comonómero funcional, caracterizada porque:
- 5 - al menos un comonómero de tipo éster de ácidos carboxílicos insaturados se escoge entre los (met) acrilatos de alquilo, grupo alquilo que comprende de 1 a 24 átomos de carbono,
- el contenido en comonómero de tipo (met) acrilato de alquilo está comprendido entre 6 y 25% en peso de la composición, y
- 10 - el comonómero funcional está constituido de al menos una función reactiva bajo la forma de un grupo ácido, anhídrido o epóxido cuya tasa es inferior a 1% en peso de la composición.
2. Composición adhesiva según la reivindicación 1, caracterizada porque el contenido en comonómero de tipo (met)acrilato de alquilo está comprendido entre 10 y 25% en peso de la composición.
3. Composición adhesiva según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el contenido en función reactiva está comprendido entre 0,05% y 0.9% en peso con respecto a la dicha composición.
- 15 4. Composición adhesiva según una de la cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el comonómero funcional se escoge entre los anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, y en particular es el anhídrido maléico.
5. Composición adhesiva según la reivindicación 4, caracterizada porque el contenido en anhídrido maléico está comprendido entre 0.15% y 0.6% en peso de la composición.
- 20 6. Estructura de capas múltiples obtenida por utilización de la composición adhesiva según una de la cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en un procedimiento de extrusión-recubrimiento por aplicación en un soporte, caracterizada porque el dicho soporte se escoge entre aluminio, papel o cartón, celofán, películas a base de resinas de polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilonitrilo (PAN), estando orientadas estas película o no, metalizadas o no, tratadas o no por medio físico o químico, y las películas revestidas de una fina capa de barrera inorgánica, tales como el poliéster (PET SIOx o AIOx).
- 25 7. Estructura de capa múltiple obtenida por utilización de la composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en un procedimiento de extrusión-recubrimiento para pegar entre ellas varios soportes de naturaleza diferente o no, caracterizada porque estos soportes son escogidos entre aluminio, papel o cartón, celofán, películas a base de resinas polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, cloruro de polivinilo (PVC), cloruro de polivinilideno (PVDC), poliacrilonitrilo (PAN), estando estas películas orientadas o no, metalizadas o no, tratadas o no por medios físicos o químicos, y estando revestidas las películas de una fina capa de barrera inorgánica, tal como poliéster (PET SIOx o AIOx).
- 30 8. Procedimiento de obtención de la composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque consiste en la polimerización por medio de radicales de alta presión en una sola etapa de todos los comonómeros.
- 35 9. Procedimiento de obtención de la composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se mezclan en estado fundido al menos dos copolímeros etilénicos obtenidos por polimerización por medio de radicales de alta presión, en donde uno al menos comprende el comonómero funcional.
10. Formulación que comprende una composición adhesiva según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un homopolímero del polietileno o un copolímero del polietileno.
- 40 11. Formulación según la reivindicación 10, caracterizada porque el homopolímero del polietileno se escoge entre un polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de muy baja densidad y un polietileno metaloceno.
- 45 12. Utilización de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o de la formulación según la reivindicación 10 u 11 en un procedimiento de extrusión-recubrimiento para aplicación en un soporte o en un procedimiento de extrusión-laminación para pegar entre ellos varios soportes de naturaleza diferente o no, en una amplia gama de temperaturas.