

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 215**

51 Int. Cl.:

C09J 123/08 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 25/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
B32B 25/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2011** **PCT/US2011/027856**
87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011** **WO11112790**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2011** **E 11709576 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017** **EP 2545131**

54 Título: **Composición adhesiva**

30 Prioridad:

12.03.2010 US 661209

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2017

73 Titular/es:

EQUISTAR CHEMICALS, LP (100.0%)
One Houston Center 1221 McKinney Street
Houston, TX 77010, US

72 Inventor/es:

BOTROS, MAGED G.;
HOLLAND, CHARLES S. y
GUO, SHAO-HUA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 643 215 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.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una composición adhesiva. Más particularmente, la invención se refiere a una composición adhesiva que tiene una adhesión mejorada a superficies de polímero estirénico.

Antecedentes de la invención

Las películas y láminas de múltiples capas son ampliamente usadas para aplicaciones de envasado de alimentos.

10 Dependiendo de la aplicación pretendida, la cantidad y arreglo de capas de resina y el tipo de resinas empleadas variarán. Las resinas de polietileno son a menudo incluidas como una de las capas para el contacto con el alimento y propiedades de sellado. Los copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH) y poliamidas (náilon) son ampliamente usados como capas de barrera contra el oxígeno y la humedad. Los polímeros estirénicos son comúnmente incluidos como capas estructurales, especialmente para aplicaciones de termoformado. Los polímeros estirénicos que contienen goma, tal como poliestireno de alto impacto (HIPS), son especialmente útiles para este propósito. Sin embargo, adherir capas de resina disímiles en películas y láminas de múltiples capas siempre es un desafío. Aunque numerosas composiciones adhesivas de capa adherente que contienen poliolefinas modificadas son efectivas para adherir una capa de resina de poliolefina y capas de resina de barrera, a menudo carecen de una adhesión adecuada a capas de resina estirénica.

20 La Patente de Estados Unidos No. 5.709.953 divulga una composición adhesiva extruible para unir resina de poliestireno a una segunda resina tal como resinas que contienen oxígeno o nitrógeno, tal como EVOH, poliésteres y poliamidas (náilon) o a resinas no polares, tales como polietileno. El adhesivo extruible comprende un polímero de etileno y copolímero de bloque de estireno/alifático/estireno. La referencia divulga que todos o una porción de la fracción de polímero de etileno puede ser injertada con un ácido carboxílico insaturado o anhídrido. De manera similar la Patente de los Estados Unidos No. 6.184.298 divulga una composición adhesiva que consiste esencialmente en un polímero de polietileno y un elastómero en base a estireno no modificado que tiene una viscosidad de Mooney inconmensurable.

25 El documento WO 2007/040667 se refiere a una mezcla de adhesivo de capa adherente que comprende, en base al peso total de la mezcla:

- i) 30-55%p. de un copolímero de etileno-acetato vinílico que tiene un contenido de acetato vinílico de 10-30%p.;
- 30 ii) 18,5-32,5%p. de un copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno que tiene un contenido de estireno de 40-47,5%p.;
- iii) 0,5 a 20%p. de una goma de etileno-propileno o goma de etileno-propileno-dieno que tiene un contenido de etileno mayor que 50%p.; y
- iv) 0,5-25%p. de un polietileno modificado por injerto, por ejemplo, una resina de copolímero de HOPE o LLDPE que se injerta con anhídrido maleico.

35 El documento WO 2007/040667 no menciona que el componente i) puede ser un LLDPE. El documento WO 2008/018949 se refiere mezclas de adhesivo que comprenden, en base al peso total de la mezcla:

- i) 25-85%p. de una poliolefina cristalina o semicristalina;
- ii) 2,5-25%p. de una poliolefina modificada que contiene una funcionalidad de ácido o derivado de ácido; y
- 40 iii) 2,5-40%p. de un elastómero de propileno que tiene un contenido de propileno de al menos 60 mol-% y que contiene componentes de propileno isotáctico, ver, por ejemplo, página 2, indicado en las líneas 5-II.

Opcionalmente, las mezclas adicionalmente contienen iv) 5-35%p. de un polímero seleccionado del grupo que consiste en gomas de copolímero de etileno-propileno, gomas de terpolímero de etileno-propileno-dieno y plastómeros de copolímero de etileno-alfa olefina C₄₋₈. El documento WO 2008/018949 en particular no se refiere a un copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno.

45 Existe una necesidad constante de composiciones adhesivas que proporcionen una adhesión mejorada a capas de polímero estirénico en películas y láminas de múltiples capas coextruidas.

Compendio de la invención

50 La invención se refiere a una composición adhesiva. La composición adhesiva comprende de 30%p. a 65%p. de una poliolefina que consiste en LLDPE siendo un copolímero de etileno y un comonomero seleccionado de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno; 15%p. a 65%p. de un elastómero en base a dieno conjugado seleccionado del grupo que

consiste en copolímeros de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros de tres bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS); 0,5%p. a 15%p. de un elastómero de olefina seleccionado de una goma de etileno-propileno que comprende de 45%p. a 75%p. de etileno y de 25%p. a 55%p. de propileno; y 0,5%p. a 25%p. de una poliolefina maleada. La relación en peso del elastómero de olefina con el elastómero en base a dieno conjugado en la composición adhesiva se encuentra en el rango de 0,04 a 1. El adhesivo de la invención tiene una adhesión mejorada a una superficie de polímero estirénico. Es adecuado para películas y láminas de múltiples capas extruidas y muchas otras aplicaciones.

Descripción detallada de la invención

La composición adhesiva de la invención comprende de 30%p. a 65%p., preferiblemente de 35%p. a 65%p., y más preferiblemente de 45%p. a 65%p., de una poliolefina que consiste en LLDPE siendo un copolímero de etileno y un comonomero seleccionado de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

LLDPE adecuado incluye copolímeros de etileno y 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. La densidad de LLDPE se encuentra preferiblemente en el rango de 0,865 a 0,925 g/cm³.

LLDPE está disponible en el mercado, por ejemplo LLDPE de GA502®, GA602® y GA616®, de Equistar Chemicals, LP. Puede producirse un LLDPE adecuado por Ziegler-Natta, de un único sitio o cualquier otro catalizador de polimerización de olefina. Una resina de LLDPE particularmente preferida es un copolímero de etileno y 1-buteno que tiene contenido de 1-buteno en el rango de 2 a 20%p. El copolímero de etileno-1-buteno preferiblemente tiene una densidad de 0,912 a 0,925 g/cm³ y más preferiblemente, de 0,915 a 0,92 g/cm³. El copolímero de etileno-1-buteno preferiblemente tiene índices de fusión (MI₂) en el rango de 0,5 a 15 g/10 min y, más preferiblemente, de 1 a 10 g/10 min. En una realización particularmente útil de la invención el copolímero de etileno-1-buteno tiene un MI₂ de 1,5 a 5 g/10 min y densidad de 0,916 a 0,919 g/cm³. Las densidades y MI₂ se determinan de acuerdo con ASTM 1505 y 1238 (condición 190/2.16), respectivamente.

La composición adhesiva de la invención comprende de 15%p. a 65%p., preferiblemente de 25%p. a 55%p., más preferiblemente de 25%p. a 45%p., y más preferiblemente de 27 %p. a 35%p., de un elastómero en base a dieno conjugado seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros de tres bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS).

Por "elastómero en base a dieno conjugado" entendemos cualquier polímero y copolímero que contiene dieno conjugado que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) por debajo de la temperatura ambiente (25°C). En otras palabras, los polímeros y copolímeros que contienen dieno conjugado se encuentran en estado elastomérico o de goma a temperatura ambiente.

Los elastómeros en base a dieno conjugado se seleccionan del grupo que consiste en copolímeros de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros de tres bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS). SBS es particularmente preferido.

La composición adhesiva comprende de 0,5%p. a 15%p., preferiblemente de 1%p. a 10%p., y más preferiblemente de 1,5%p. a 7,5%p., de un elastómero de olefina seleccionado de una goma de etileno-propileno que comprende de 45%p. a 75%p. de etileno y de 25%p. a 55%p. de propileno.

La goma de etileno-propileno comprende de 45%p. a 75%p. de etileno y de 25%p. a 55%p. de propileno. La goma de etileno-propileno puede comprender opcionalmente otros comonomeros. Otros comonomeros adecuados incluyen 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, butadieno, isopreno y mezclas de los mismos.

El elastómero de olefina se usa en una cantidad efectiva para aumentar la adhesión del adhesivo a superficies de polímero estirénico. Se usa en una relación en peso de elastómero de olefina/elastómero en base a dieno conjugado en el rango de 0,04 a 1, preferiblemente en el rango de 0,05 a 1, más preferiblemente en el rango de 0,05 a 0,25, más preferiblemente en el rango de 0,05 a 0,20 y particularmente preferiblemente en el rango de 0,05 a 0,15.

La composición adhesiva comprende de 0,5%p. a 25%p., preferiblemente 5%p. a 20%p. y más preferiblemente 5%p. a 15%p., de una poliolefina maleada. Las poliolefinas maleadas adecuadas para su uso en la invención incluyen HOPE, LOPE, LLOPE, homopolímeros de propileno, copolímeros aleatorios de propileno y copolímeros de impacto de propileno maleados, similares y mezclas de los mismos. Se conocen métodos para malear poliolefinas.

Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 6.716.928 enseña a malear un copolímero de impacto de propileno. Preferiblemente, la poliolefina maleada es un HOPE maleado. HOPE adecuado para hacer HOPE maleado incluye homopolímeros de etileno y copolímeros de etileno y una o más α -olefinas C₃ a C₁₀. α -olefinas adecuadas incluyen 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, similares y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el HOPE comprende menos de 5%p. de las α -olefinas C₃ a C₁₀. La densidad de HOPE se encuentra preferiblemente en el rango de 0,932 g/cm³ a 0,965 g/cm³ y más preferiblemente en el rango de 0,952 g/cm³ a 0,965 g/cm³. La poliolefina maleada preferiblemente contiene de 0,1%p. a 10%p., más preferiblemente 0,5%p. a 5%p. y más preferiblemente de 1%p. a 2,5%p. de anhídrido maleico injertado.

La composición adhesiva de la invención opcionalmente comprende otros aditivos, rellenos y modificadores. Aditivos adecuados incluyen agentes espumantes, agentes de reticulación, agentes de nucleación, retardadores de llamas, asistentes de procesamiento, agentes antiestáticos, lubricantes, abrillantadores ópticos, pigmentos, dispersantes, agentes bloqueadores de agua, absorbentes UV y estabilizadores de luz, similares y mezclas de los mismos.

- 5 Aditivos y rellenos son usados en una cantidad preferiblemente en el rango de 0,05%p. a 35%p., más preferiblemente en el rango de 0,05%p. a 15%p., de la composición adhesiva.

La composición adhesiva de la invención puede realizarse al mezclar los diversos componentes. Puede usarse cualquier método de mezclado adecuado en la industria. La fusión es un método preferido. La mezcla por fusión se realiza preferiblemente mediante extrusión.

- 10 La invención incluye un artículo que comprende la composición adhesiva, incluyendo películas de múltiples capas y láminas, caños, geomembranas, contenedores, repuestos automotrices y aislamientos y revestimientos de cables en los cuales se usa la composición adhesiva como una capa adhesiva. Por múltiples capas entendemos que el artículo tiene al menos dos capas más además de la capa adhesiva. La capa adhesiva une a las otras capas. Un ejemplo de una película de múltiples capas es una película de cinco capas que tiene la estructura de polímero estirénico/capa de adhesivo/EVOH/capa adhesiva/polietileno. La capa de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) se emplea como una barrera contra el oxígeno. Polietilenos adecuados para su uso en las películas y láminas de múltiples capas son los mismos que los descritos anteriormente. Polímeros estirénicos adecuados incluyen poliestirenos, poliestirenos de alto impacto, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-olefina, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilato, similares y mezclas de los mismos. Los artículos de la invención pueden realizarse mediante muchos métodos o procesos. Por ejemplo, una película o lámina de múltiples capas de la invención puede realizarse mediante coextrusión, revestimiento y otros procesos de laminación.

Ejemplo comparativo 1

- 25 Una composición adhesiva de la invención se prepara mediante la fusión de 59,8 partes en peso de un LLDPE que tiene una densidad de 0,918 g/cm³ y un índice de fusión MI₂ de 2 g/10 min, 30 partes en peso del copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS) que tiene 44%p. de estireno y 56%p. de butadieno, 10 partes en peso de un HDPE injertado con 1,9%p. de anhídrido maleico y 0,2 partes en peso de un estabilizador de fenoles impedidos. El adhesivo está coextruido con un polímero estirénico (mezcla de 50/50 de poliestireno y poliestireno de alto impacto) y una resina de EVOH que tiene 32 %mol de etileno para producir una película coextruida de múltiples capas que tiene 0,127 mm (5 milipulgadas) de espesor total y la siguiente construcción y porcentaje en peso de cada componente:

41%	3%	12%	3%	41%
Polímero estirénico	Capa adhesiva	EVOH	Capa adhesiva	Polímero estirénico

La resistencia de la adhesión en la interfaz polímero estirénico/adhesivo es 0,011 N/mm (0,06 libras por pulgada lineal (P/LI)), determinada de acuerdo con ASTM D 1876-93

Ejemplo comparativo 2

- 35 Se sigue el procedimiento general del Ejemplo Comparativo 1 excepto que se usan 29 partes en peso de SBS y 1 parte en peso de una goma de etileno-propileno EPR (relación de EPR/SBS: 0,03). El EPR contiene 72%p. de unidades recurrentes de etileno y 28%p. de unidades recurrentes de propileno y tiene un índice de fusión de 1,0 g/10 min. La resistencia de la adhesión en la interfaz de polímero estirénico/adhesivo es 0,011 N/mm (0,06 P/LI).

Ejemplos 3-5

- 40 Se sigue el procedimiento general del Ejemplo Comparativo 2 excepto que las relaciones de EPR/SBS son 0,05, 0,1 y 0,2, respectivamente, en los Ejemplos 3, 4 y 5. La resistencia de la adhesión en la interfaz de polímero estirénico/adhesivo es 0,014 N/mm (0,08 P/LI) en el Ejemplo 3, 0,022 N/mm (0,13 P/LI) en el Ejemplo 4 y 0,012 N/mm (0,07 P/LI) en el Ejemplo 5).

Ejemplos 6-8

- 45 Se sigue el procedimiento general del Ejemplo Comparativo 1. En los Ejemplos 6-8, se usan 30 partes en peso de SBS y varias cantidades de EPR. Las cantidades de cada componente y los resultados de adhesión se enumeran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 9

- 50 Se sigue el procedimiento general del Ejemplo Comparativo 1 excepto que el SBS se reemplaza por el EPR en el Ejemplo Comparativo C2. La resistencia de la adhesión en la interfaz de polímero estirénico/adhesivo es 0,003 N/mm (0,02 P/LI).

Tabla 1

Resumen de resultados experimentales									
Ej. No.	C1	C2	3	4	5	6	7	8	C9
HOPE Maleado (parte en peso)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
LLDPE (parte en peso)	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	57,3	54,8	52,3	59,8
SBS (parte en peso)	30	29	28,5	27,5	25	30	30	30	0
EPR (parte en peso)	0	1	1,5	2,5	5	2,5	5	7,5	30
Estabilizador de fenoles impedidos (parte en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
EPR/SBS	0/1	0,03/1	0,05/1	0,1/1	0,2/1	0,08/1	0,2/1	0,25/1	1/0
Adhesión de adhesivo/capa estirénica (P/LI) N/mm	(0,06) 0,011	(0,06) 0,011	(0,08) 0,014	(0,13) 0,022	(0,07) 0,012	(0,10) 0,017	(0,11) 0,019	(0,12) 0,021	0,02 0,003

REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva que comprende, en base al peso de la composición,
de 30% a 65% de una poliolefina que consiste en LLDPE siendo un copolímero de etileno y un comonomero seleccionado de 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno;
- 5 15% a 65% de un elastómero en base a dieno conjugado seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros de tres bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS);
0,5% a 15% de un elastómero de olefina seleccionado de una goma de etileno-propileno que comprende de 45%p. a 75%p. de etileno y de 25%p. a 55%p. de propileno; y
0,5% a 25% de una poliolefina maleada,
- 10 en donde la composición tiene una relación en peso de elastómero de olefina / elastómero en base a dieno conjugado en el rango de 0,04 a 1.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde la relación en peso de elastómero de olefina / elastómero en base a dieno conjugado se encuentra en el rango de 0,05 a 1.
- 15 3. La composición de la reivindicación 2, en donde la relación en peso de elastómero de olefina / elastómero en base a dieno conjugado se encuentra en el rango de 0,05 a 0,20.
4. La composición de la reivindicación 3, en donde la relación en peso de elastómero de olefina / elastómero en base a dieno conjugado se encuentra en el rango de 0,05 a 0,15.
5. La composición de la reivindicación 1, en donde el elastómero en base a dieno conjugado es un copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno.
- 20 6. Una película o lámina de múltiples capas que comprende una capa adhesiva de la composición de la reivindicación 1.
7. La película o lámina de múltiples capas de la reivindicación 6 que comprende una capa de polímero estirénico unida a la capa adhesiva.
- 25 8. La película o lámina de múltiples capas de la reivindicación 7, en donde el polímero estirénico se selecciona del grupo que consiste en poliestirenos, poliestirenos de alto impacto, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-olefina, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, copolímeros de estireno-acrilato y mezclas de los mismos.
9. La película o lámina de múltiples capas de la reivindicación 7, en donde el polímero estirénico se selecciona del grupo que consiste en poliestireno, poliestireno de alto impacto y mezclas de los mismos.
- 30 10. La película o lámina de múltiples capas de la reivindicación 7 que comprende además una capa de poliolefina, en donde la capa adhesiva está unida a la capa de poliolefina y la capa de polímero estirénico.