

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 625**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013** **E 13198650 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018** **EP 2886338**

54 Título: **Recubrimiento de extrusión de polietileno de baja densidad y artículo sellado por calor fabricado a partir de éste**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.05.2018**

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)**  
**Wagramerstrasse 17-19**  
**1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**NUMMILA-PAKARINEN, AULI;**  
**PELTOVUORI, MIKKO y**  
**BERGQVIST, MATTIAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 667 625 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

Recubrimiento de extrusión de polietileno de baja densidad y artículo sellado por calor fabricado a partir de éste

5 La presente invención está dirigida a un artículo sellado por calor que comprende una capa de polímero como recubrimiento por extrusión sobre un sustrato en el que la capa de polímero comprende una composición que comprende un homopolímero de baja densidad de etileno por lo que la composición no comprende aditivos, a un proceso para preparar dicho artículo y el uso de una capa de polímero que comprende tal composición como capa en estructuras selladas por calor.

10 El polietileno de baja densidad (LDPE) se usa en muchas aplicaciones como, por ejemplo, en el recubrimiento por extrusión. En general, se sabe que debido a las altas temperaturas de procesamiento usadas en el proceso de recubrimiento por extrusión se produce la degradación del polietileno de baja densidad (LDPE). La reacción de degradación principal es la ampliación molecular, es decir, el entrecruzamiento del polímero tiene lugar a tales temperaturas elevadas. Una desventaja de tal entrecruzamiento es que la rata de flujo de fusión del polietileno de baja densidad (LDPE) cae drásticamente. Estos cambios son fácilmente detectables mediante la medición de la rata de flujo de fusión normal. Sin embargo, tales ratas de flujo de fusión (MFR) bajas no son deseables ya que esto limita la velocidad de extracción y la penetración del polímero en el sustrato de manera significativa en el proceso de recubrimiento por extrusión. Además, tal entrecruzamiento también influye negativamente en el rendimiento del sellado. Para evitar el entrecruzamiento, pueden usarse antioxidantes tal como se describe en el documento WO2013/124221. Sin embargo, los antioxidantes típicamente evitan la oxidación de la masa fundida de polímero que sale del troquel, lo que a su vez afecta negativamente al rendimiento de adherencia del recubrimiento. La adherencia reducida entre el recubrimiento y el sustrato no puede aceptarse en un proceso de recubrimiento por extrusión ya que es uno de los factores más importantes en esta tecnología. En el documento WO2013/124221 se usa un antioxidante específico tratando de hacer frente a este conflicto de objetivos.

25 En un proceso de recubrimiento por extrusión, un sustrato se recubre con polímero. El sustrato es típicamente un sustrato fibroso, tal como papel, cartón o papel Kraft; una lámina de metal, tal como papel de aluminio; o una película de plástico, tal como una película de polipropileno orientada biaxialmente, película de tereftalato de polietileno (PET), película de poliamida (PA) o película de celofán. El polímero se extruye sobre el sustrato móvil a través de un troquel plano. El polímero fundido sale del troquel típicamente a una temperatura alta, típicamente entre 275 a 330°C.

30 Cuando la masa fundida sale del troquel, la película fundida se tira hacia abajo a un espacio de agarre formado entre dos rodillos, el rodillo de presión y el rodillo de enfriamiento, situados debajo del troquel. El sustrato, que se mueve a una velocidad que es más alta que la de la película fundida, extrae la película al espesor requerido. La presión entre los dos rodillos forzó la película sobre el sustrato. Además, la película se enfría y se solidifica por la baja temperatura del rodillo de enfriamiento. La proporción de extracción, que es uno de los parámetros característicos del proceso de recubrimiento por extrusión, es la proporción entre el espacio del troquel al espesor de la película de polímero sobre el sustrato.

35 En un proceso de recubrimiento por extrusión típico, el sustrato pasa a alta velocidad, típicamente más de 100 m/min o más de 300 m/min, y en la mayoría de las máquinas comerciales más de 400 m/min o más de 500 m/min. Las máquinas modernas están diseñadas para operar a velocidades de hasta 1000 m/min. En la presente solicitud, "velocidad de línea" y "velocidad de extracción" se consideran sinónimos que indican la velocidad del sustrato en la línea de recubrimiento.

La descripción del proceso de recubrimiento por extrusión se proporciona, por ejemplo, en Crystalline Olefin Polymers, Part II, por R.A.V. Raff y K.W. Doak (Interscience Publishers, 1964), páginas 478 a 484, o Plastics Processing Data Handbook, por Dominick V. Rosato (Chapman y Hall, 1997), páginas 273 a 277.

45 Tales sustratos recubiertos por extrusión se pueden usar en empaques y otras aplicaciones en las que se usa sellado por calor para unir una superficie termoplástica a un sustrato. Esto se hace aplicando calor a las superficies que se unirán para ablandarlas o derretirlas mientras se aplica presión al lugar donde se deben unir. Lo más común es que el calentamiento se realice poniendo en contacto las superficies opuestas a las que se van a unir con un objeto caliente, tal como una barra caliente o calentando las superficies con aire caliente, radiación infrarroja, ultrasonido o calentamiento por inducción. La velocidad a la que se puede calentar las superficies para unirlas a la temperatura adecuada para la unión a menudo determina la velocidad a la que se puede sellar térmicamente las superficies. El sellado térmico a alta velocidad es importante porque muchas operaciones de este tipo son operaciones continuas de alto volumen donde las velocidades lentas de sellado por calor aumentan significativamente los costos. En muchos casos, el sello que se forma entre las superficies que se van a sellar se pone bajo carga cuando todavía está caliente. Esto indica que las propiedades de adhesión en caliente del polietileno son cruciales para garantizar que se forme un sellado fuerte incluso antes del enfriamiento.

55 Pero no solo la fuerza de adhesión en caliente debería ser bastante alta, sino que la temperatura de iniciación del sellado por calor debería ser bastante baja. Al operar a temperatura más baja existe el beneficio de que el artículo que se va a sellar no está expuesto a altas temperaturas. También hay ventajas económicas ya que las bajas temperaturas son, por supuesto, menos costosas de generar y mantener.

Por lo tanto, es deseable un polietileno de baja densidad que puede extruirse sin aditivos mientras conserva el MFR original de la resina durante el proceso de recubrimiento por extrusión y que tiene una alta fuerza de adherencia en caliente en combinación con una temperatura de iniciación de sellado baja (SIT) en el paso de sellado térmico posterior.

5 Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es proporcionar un homopolímero de baja densidad de etileno (LDPE) que pueda usarse en el proceso de recubrimiento por extrusión sin afectar las propiedades de adhesión a altas velocidades de proceso y que pueda extruirse sin aditivos mientras se conserva la rata de flujo de fusión y que tiene una alta fuerza de adherencia en caliente y una temperatura de iniciación de sellado baja (SIT) en el paso de sellado por calor posterior.

10 Por lo tanto, la presente invención proporciona en una primera realización el uso de al menos una parte de una capa de polímero que comprende una composición (Co), donde la composición comprende un homopolímero de baja densidad de etileno (LDPE) producido en un reactor tubular cuya composición es libre de aditivos como una superficie termoplástica de una estructura recubierta por extrusión que comprende la capa de polímero y un primer sustrato para preparar artículos sellados por calor por termosellado de dicha superficie termoplástica con un  
15 segundo sustrato.

La presente invención proporciona en una segunda realización el uso de al menos una parte de una capa de polímero que comprende una composición (Co), donde la composición comprende un homopolímero de baja densidad de etileno (LDPE) que tiene

- una rata de flujo de fusión (MFR) de acuerdo con ISO 1133 (190 ° C, 2,16 kg) superior a 3.0 g/10 min;

20 - una distribución del peso molecular Mw/Mn que es mayor que 10; y

- un contenido de vinilideno que es al menos 15/100k C;

cuya composición está libre de aditivos como una superficie termoplástica de una estructura recubierta por extrusión que comprende la capa de polímero y un primer sustrato para preparar artículos sellados por calor por termosellado de dicha superficie termoplástica con un segundo sustrato.

25 Preferiblemente, en la primera realización, el polietileno de baja densidad (LDPE) producido en un reactor tubular tiene

- una rata de flujo de fusión (MFR) de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg) superior a 3.0 g/10 min;

- una distribución del peso molecular Mw/Mn que es mayor que 10; y

- un contenido de vinilideno que es al menos 15/100k C.

30 Preferiblemente, en la segunda realización, se ha producido el polietileno de baja densidad (LDPE) en un reactor tubular.

A menos que se mencione explícitamente lo contrario en contrario en lo que sigue, se describen características preferidas de ambas formas de realización mencionadas anteriormente.

35 En el sustrato recubierto por extrusión, la capa de polímero se recubre por extrusión sobre el sustrato. Preferiblemente, la capa de polímero está libre de aditivos.

La presente invención está dirigida además a un proceso que comprende los siguientes pasos en el orden dado:

a) preparar un homopolímero de baja densidad de etileno (LDPE) de acuerdo con cualquiera de las realizaciones de la presente invención;

40 b) preparar una composición (Co) que comprende el homopolímero de baja densidad de etileno (LDPE) obtenido en el paso a); y

c) recubrir por extrusión una capa de polímero que comprende la composición (Co) obtenida en el paso b) sobre un primer sustrato; por lo cual no hay aditivos presentes en la composición o se agregan a la composición o cualquiera de sus ingredientes antes o durante la ejecución de los pasos a) a b)

45 d) sellar por calor una primera superficie termoplástica que es al menos una parte de la capa de polímero obtenida en el paso c) con un segundo sustrato.

El homopolímero de baja densidad de etileno (LDPE) preferiblemente tiene

- una rata de flujo de fusión (MFR) de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2,16 kg) superior a 3.0 g/10 min;

- una distribución del peso molecular Mw/Mn que es mayor que 10; y
- un contenido de vinilideno que es al menos 15/100 kC

y/o, preferiblemente y

preferiblemente se ha producido en un reactor tubular.

- 5 Preferiblemente, no están presentes aditivos en la composición o se añaden a la composición o cualquiera de sus ingredientes antes o durante la ejecución de los pasos a) a c ).

La presente invención está dirigida además a un artículo en el que una superficie termoplástica ha sido sellada por calor sobre un segundo sustrato, en el que dicha superficie termoplástica es al menos parte de una capa de polímero que comprende una composición (Co) que comprende un homopolímero de etileno de baja densidad (LDPE) de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones de la presente invención en el que

10

la composición (Co) no comprende ningún aditivo

por lo que la capa de polímero es una capa de una estructura recubierta que comprende además un primer sustrato por lo cual la capa de polímero se recubre por extrusión sobre el primer sustrato antes de sellar por calor.

El polietileno de baja densidad (LDPE) tiene preferiblemente

- 15 - una rata de flujo de fusión (MFR) de acuerdo con ISO 1133 (190 ° C, 2.16 kg) superior a 3,0 g/10 min;
- una distribución del peso molecular Mw/Mn que es mayor que 10; y
  - un contenido de vinilideno que es al menos 15/100 k C

y/o, preferiblemente y

preferiblemente se ha producido en un reactor tubular.

- 20 Cuando a continuación se hace referencia a realizaciones preferidas o detalles técnicos del uso de la invención, debe entenderse que estas realizaciones preferidas o detalles técnicos también se refieren a los procesos inventivos así como al artículo inventivo descrito aquí a menos que se mencione explícitamente al contrario.

El sustrato que se va a recubrir, es decir, el primer sustrato, puede ser cualquier sustrato conocido en la técnica. Preferiblemente, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en un sustrato fibroso, tal como papel, cartón o papel Kraft; una lámina de metal, tal como papel de aluminio; y una película de plástico, tal como una película de polipropileno orientada biaxialmente, una película de tereftalato de polietileno (PET), una película de poliamida (PA) o una película de celofán.

25

El segundo sustrato también puede ser cualquier sustrato conocido en la técnica, que incluye una capa de polímero de acuerdo con la invención o un sustrato recubierto con la capa de polímero de acuerdo con la invención. Puede ser igual o diferente en comparación con el primer sustrato. Preferiblemente, el segundo sustrato se selecciona del grupo que consiste en una capa de polímero de acuerdo con la invención, un sustrato fibroso, tal como papel, cartón o papel Kraft; una lámina de metal, tal como papel de aluminio; y una película de plástico, tal como una película de polipropileno biaxialmente orientada, una película de tereftalato de polietileno (PET), una película de poliamida (PA) o una película de celofán o uno de los sustratos antes mencionados excepto la capa de polímero de acuerdo con la invención recubierta con un capa de polímero de acuerdo con la invención.

30

35

Por lo tanto, de las dos superficies que se van a sellar por calor, solo una superficie, tal vez una superficie termoplástica sea al menos una parte de una capa de polímero que comprende la composición (Co) de acuerdo con la invención. En otras palabras, un sustrato recubierto puede sellarse por calor directamente sobre el segundo sustrato de acuerdo con una de las realizaciones anteriores.

- 40 El segundo sustrato puede estar hecho preferiblemente del mismo material que el primer sustrato.

El segundo sustrato y el primer sustrato también pueden ser iguales, tal como diferentes áreas del mismo sustrato.

Esto se puede lograr doblando la estructura recubierta que comprende la capa de polímero de manera que la capa de polímero entre en contacto con un área diferente de la misma capa de polímero. Por lo tanto, la expresión "al menos una parte" se usa en la presente invención.

- 45 Alternativamente, el segundo sustrato puede ser el mismo que el primer sustrato y el sustrato solo está parcialmente recubierto con una capa de polímero de acuerdo con la invención. De ese modo, la capa de polímero de acuerdo con la invención puede sellarse con un área no recubierta del mismo sustrato.

El sustrato puede comprender una costura. Dicha costura es especialmente ventajosa en caso de que el sustrato deba plegarse, por ejemplo como en el caso de las realizaciones anteriores.

5 Preferiblemente, el primer sustrato comprende la capa de polímero de acuerdo con la invención y el segundo sustrato es una capa de polímero de acuerdo con la invención o un sustrato recubierto con la capa de polímero de acuerdo con la invención, preferiblemente, un sustrato recubierto con la capa de polímero de acuerdo con la invención.

El segundo sustrato y el primer sustrato también pueden ser iguales, tal como diferentes áreas del mismo sustrato.

Esto se puede lograr doblando la estructura recubierta que comprende la capa de polímero de manera que la capa de polímero entre en contacto con un área diferente de la misma capa de polímero como se describe anteriormente.

10 Preferiblemente, dos superficies termoplásticas han sido selladas por calor, que son cada una al menos partes de una o dos capas de polímero de acuerdo con la invención, más preferiblemente, cada capa de polímero es una capa de una estructura recubierta que comprende la capa de polímero y un sustrato por lo que la capa de polímero se recubre por extrusión sobre el sustrato respectivo antes del sellado por calor.

15 [0035] Preferiblemente, en el uso, proceso y/o artículo de acuerdo con la presente invención, la capa de polímero y/o la composición (Co) tiene/tienen una tasa de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C, 2.16 kg, ISO 1133) de al menos 2.0 g/10 min, y por lo que además la tasa de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C, 2.16 kg, ISO 1133) de la composición (Co) antes y después de la extrusión son sustancialmente iguales, es decir,

$$1.5 \geq \frac{MFR_2(\text{después})}{MFR_2(\text{antes})} \geq 0.5$$

por lo que

20  $MFR$  (después) es la tasa de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C, 2.16 kg, ISO 1133) de la composición (Co) después del recubrimiento por extrusión;

$MFR$  (antes) es la tasa de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C, 2,16 kg, ISO 1133) de la composición (Co) antes del recubrimiento por extrusión.

25 Como ya se ha descrito anteriormente, el término "al menos una parte" se ha usado para expresar que las diferentes áreas de la misma capa de polímero pueden sellarse por calor o que no toda la capa se somete a sellado por calor. Las diferentes áreas de la misma capa de polímero tienen propiedades físicas idénticas.

30 Mediante el uso de dicho LDPE se ha encontrado sorprendentemente que no se produce o solo se produce una caída insignificante en la tasa de flujo de fusión aunque no están presentes aditivos. Además, las propiedades de adhesión, la resistencia a la pegajosidad en caliente y la temperatura de iniciación del sellado se mejoran adicionalmente en comparación con las resinas de autoclave que tienen un punto de fusión similar.

Antes del sellado por calor, la capa de polímero es, por lo tanto, una de las capas externas de la estructura recubierta. La capa externa denota que no hay capa adicional entre la capa externa y el entorno. Ambas capas externas también pueden ser una capa de polímero de acuerdo con la invención.

35 En la presente invención, el término "aditivos" abarca todos los compuestos inorgánicos u orgánicos diferentes del material polimérico, excepto los iniciadores radicales usados para preparar el polietileno de baja densidad (LDPE) en el reactor, preferiblemente, el reactor tubular. Especialmente, el término "aditivos" abarca compuestos que influyen en el ciclo de oxidación del polímero y que incluyen compuestos que se denominan habitualmente antioxidantes y captadores de radicales. Los antioxidantes son compuestos que evitan la oxidación del polímero e incluyen fenoles estéricamente impedidos, antioxidantes que contienen azufre, aminas aromáticas y aminas impedidas. Los captadores de radicales son compuestos que pueden reaccionar con radicales en el polímero. Los ejemplos son fosfitos y fosfonitos e hidroxilaminas y óxidos de amina.

Preferiblemente, la capa de polímero no comprende ningún aditivo. En caso de que esté presente más de una capa de polímero de acuerdo con la invención, preferiblemente todas las capas de polímero no comprenden ningún aditivo.

45 De acuerdo con la presente invención, los términos "capa de polímero" y "capa recubierta por extrusión" definen el mismo sujeto, es decir, la capa de polímero que está recubierta por extrusión sobre el sustrato y, por lo tanto, son intercambiables.

50 Como se mencionó anteriormente, el sustrato está recubierto por extrusión y, por lo tanto, se recubre al menos una superficie del sustrato. Sin embargo, está dentro del alcance de la invención que ambos lados del sustrato, es decir, la superficie (lateral) externa e interna del sustrato, se recubra por extrusión. Por consiguiente, la capa de polímero

de acuerdo con esta invención está en contacto directo con el sustrato. El término "contacto directo" cubre también realizaciones en las que la capa de polímero se ha sometido a tratamiento con ozono y el sustrato se ha sometido a tratamiento corona o tratamiento con llama, respectivamente, para mejorar la adhesión entre la capa de polímero y el sustrato.

5 El artículo de la presente invención debe comprender al menos el sustrato recubierto y puede consistir en uno o más, usualmente no más de tres de los sustratos recubiertos que dependen del uso final. Típicamente, los artículos son cajas de jugos, cajas de leche y similares. Sin embargo, los artículos de acuerdo con esta invención también pueden ser empaques flexibles y artículos de empaque industrial, así como vasos desechables, platos y similares. Por consiguiente, en su significado más amplio, el presente artículo es el artículo en el que dos superficies  
10 termoplásticas han sido selladas por calor como tales.

La capa de polímero del sustrato recubierto por extrusión tiene preferiblemente un espesor en el intervalo de 2 a 1,000  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente en el intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ . El espesor específico se seleccionará de acuerdo con la naturaleza del sustrato, sus condiciones de manejo posteriores esperadas y, lo más importante, el uso posterior del producto final. Especialmente, cuando el LDPE es como se define en la presente invención, se pueden producir  
15 recubrimientos sustancialmente más delgados. Por ejemplo, usualmente no es posible alcanzar un espesor de 2  $\mu\text{m}$  con LDPE con base en autoclave, mientras que el LDPE de acuerdo con la presente invención permite producir un recubrimiento de 2  $\mu\text{m}$  sin problemas. El espesor del sustrato generalmente se puede escoger libremente y no tiene ningún efecto sobre el proceso de recubrimiento. Por lo general, puede ser de 1 a 1,000  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 5 a 300  $\mu\text{m}$ .

20 El proceso de recubrimiento por extrusión se lleva a cabo preferiblemente usando técnicas de recubrimiento por extrusión convencionales. Por lo tanto, la composición de polímero (Co) se alimenta a un dispositivo de extrusión. Desde el extrusor, la masa fundida de polímero se pasa a través de un troquel plano al sustrato que se va a recubrir. Debido a la distancia entre el borde del troquel y el corte, el plástico fundido se oxida en el aire durante un corto período de tiempo, que usualmente conduce a una adhesión mejorada entre la capa recubierta por extrusión y el  
25 sustrato. El sustrato recubierto se enfría en un rodillo de enfriamiento, después de lo cual se pasa a los recortes del borde y se enrolla.

El ancho del troquel generalmente depende del tamaño del extrusor usado. Así, con extrusores de 90 mm, el ancho puede estar adecuadamente dentro del intervalo de 600 a 1,200 mm, con extrusores de 115 mm de 900 a 2,500 mm, extrusores de 150 mm de 1,000 a 4,000 mm y extrusores de 200 mm de 3,000 a 5,000 mm.

30 Preferiblemente la velocidad de línea (velocidad de extracción) es 75 m/min o más, más preferiblemente, más de 100 m/min, más preferiblemente más de 300 m/min, y en la mayoría de las máquinas comerciales más de 400 m/min o más de 500 m/min. Las máquinas modernas están diseñadas para operar a velocidades de línea de hasta 1,000 m/min. Por consiguiente, en una realización preferida, la velocidad de línea (velocidad de extracción) es de hasta 1,500 m/min y preferiblemente de hasta 1,200 m/min, y por lo tanto la velocidad de línea (velocidad de extracción)  
35 está preferiblemente en el intervalo de igual o más de 300 a 1,500 m/min, más preferiblemente en el intervalo de 300 a 1,400 m/min o en el intervalo de 500 a 1,400 m/min, como en el intervalo de 300 a 800 m/min o en el intervalo de 500 a 1,200 m/min.

La temperatura del polímero fundido, es decir, de la composición (Co) fundida, está típicamente entre 270 y 330°C, como en el intervalo de 275 a 330°C.

40 También es posible emplear una línea de recubrimiento con al menos dos extrusores para hacer posible la producción de recubrimientos de múltiples capas con diferentes polímeros. También es posible tener disposiciones para tratar la masa fundida de polímero que sale del troquel para mejorar la adhesión, por ejemplo mediante tratamiento con ozono, y/o el sustrato con tratamiento de corona o tratamiento con llama. Para el tratamiento de corona, por ejemplo, el sustrato se pasa entre dos elementos conductores que sirven como electrodos, con un  
45 voltaje tan alto, usualmente un voltaje alternante (aproximadamente 10000 V y 10000 Hz), que se aplica entre los electrodos donde pueden producirse descargas en corona o aspersión. Debido a la descarga de aerosol o corona, el aire sobre la superficie del sustrato se ioniza y reacciona con las moléculas de la superficie del sustrato. David A Markgraf de Enercon Industries Corporation, en <http://www.enerconind.com/files/7f/7fb3c045-dee6-461c-b508-259b816d0bf4.pdf>, proporciona una descripción general de las diferentes técnicas (véase páginas 2 a 8 para tratamiento con llama, 9 a 20 para tratamiento en corona y de 20 a 21 para tratamiento con ozono).  
50

De acuerdo con la presente invención, la capa de polímero debe comprender la composición (Co). Preferiblemente, la composición (Co) constituye la parte principal de la capa de polímero. Por consiguiente, la capa de polímero comprende preferiblemente al menos 50 % en peso, más preferiblemente al menos 70 % en peso, aún más preferiblemente al menos 85 % en peso, todavía más preferiblemente 95 % en peso o más, todavía aún más preferiblemente consiste en, la composición (Co). Por consiguiente se aprecia que el polímero comprende 70 a 100 % en peso, como 70 a 90 % en peso, más preferiblemente 85 a 100 % en peso, como 85 a 90 % en peso, aún más preferiblemente 95 a 100 % en peso, como 95 a 99 % en peso, de la composición (Co).  
55

5 Preferiblemente la capa de polímero, tiene una rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) de al menos 2.0 g/10 min, más preferiblemente tiene una rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) en el intervalo de 2.0 a 15.0 g/10 min, aún más preferiblemente tiene una rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) en el intervalo de 2.5 a 15.0 g/10 min, todavía más preferiblemente en el intervalo de 3.5 a 10.0 g/10 min, todavía aún más preferiblemente en el intervalo de 4.5 a 9.0 g/10 min. Como apreciará fácilmente la persona experta, la rata de flujo de fusión de la capa de polímero se aplica a la capa después de la extrusión. Se aplican los mismos valores e intervalos para la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) de la composición (Co) que forma parte de la capa de polímero después del proceso de recubrimiento por extrusión.

10 Por otro lado, la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) de la composición de polímero (Co) antes del proceso de recubrimiento por extrusión puede ser mayor. Por consiguiente, la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) de la composición de polímero (Co) antes del proceso de recubrimiento por extrusión es al menos 2.5 g/10 min, más preferiblemente tiene una rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) en el intervalo de 3.5 a 20.0 g/10 min, aún más preferiblemente en el intervalo de 5.0 a 15.0 g / 10 min.

15 Una ventaja de la presente invención es que la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) del polietileno de baja densidad (LDPE) y, por lo tanto, de la composición de polímero (Co) es poco afectada -si lo es- por el proceso de recubrimiento por extrusión. Preferiblemente, la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) de la composición (Co) antes y después de la extrusión es sustancialmente la misma, es decir

$$1.5 \geq \frac{MFR_2(\text{después})}{MFR_2(\text{antes})} \geq 0.5$$

más preferiblemente

$$1.4 \geq \frac{MFR_2(\text{después})}{MFR_2(\text{antes})} \geq 0.7,$$

20

aún más preferiblemente

$$1.3 \geq \frac{MFR_2(\text{después})}{MFR_2(\text{antes})} \geq 0.8$$

en la que

25 MFR (después) es la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) de la composición (Co) después del recubrimiento por extrusión;

MFR (antes) es la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C) de la composición (Co) antes del recubrimiento por extrusión.

30 La composición de polímero (Co) de acuerdo con esta invención debe comprender un polietileno de baja densidad (LDPE). Por consiguiente, la composición de polímero (Co) puede comprender polímeros adicionales no mencionados explícitamente en la presente invención. Por lo tanto, la composición del polímero comprende al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, aún más preferiblemente al menos 80% en peso, como 80 a 100% en peso o 80 a 90% en peso, aún más preferiblemente al menos 90% en peso, como 90 a 99% en peso o 90 a 100% en peso, del polietileno de baja densidad (LDPE), en el que el porcentaje en peso se basa en la composición del polímero. En una realización preferida, el polietileno de baja densidad (LDPE) es el único polímero en la composición (Co).

35 En una realización especialmente preferida, la capa de polímero consiste en polietileno de baja densidad (LDPE).

El polietileno de baja densidad (LDPE) es un homopolímero de baja densidad de etileno (denominado aquí homopolímero de LDPE).

40 Generalmente, la polimerización del polietileno de baja densidad (LDPE) se realiza haciendo reaccionar los monómeros bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tal como peróxidos, oxígeno, compuestos azo o combinaciones de los mismos, a una temperatura de aproximadamente 150 a 350°C y a una presión de aproximadamente 100 a 400 MPa usualmente y preferiblemente en un reactor tubular. Los monómeros normalmente se comprimen en varias etapas hasta la presión deseada antes de la introducción en el reactor. El LDPE usado de acuerdo con la invención se produce preferiblemente en un reactor tubular. Un reactor tubular consiste típicamente en varios cientos de metros de tubería de alta presión encaquetada dispuesta como una serie de secciones rectas

conectadas por curvas de 180°. Los reactores tubulares son ya sea reactores de alimentación simple o de alimentación múltiple, incluidos los reactores de alimentación dividida. En un reactor tubular de alimentación única (también denominado reactor de alimentación frontal), el flujo total de monómero se alimenta a la entrada de la primera zona de reacción. En un reactor tubular de alimentación múltiple, los monómeros se alimentan al reactor en varias ubicaciones a lo largo del reactor. En un reactor de alimentación dividida, la mezcla de monómeros comprimidos se divide en varias corrientes y se alimenta al reactor en diferentes ubicaciones de los mismos. La reacción se inicia por inyección de los iniciadores radicales. La mezcla de reacción se enfría después del primer máximo de reacción y se agrega iniciador adicional para iniciar una segunda zona de reacción. El número de puntos de inyección del iniciador determina el número de zonas de reacción. Un reactor tubular para la producción de polímeros de etileno mediante polimerización por radicales a alta presión usualmente comprende un total de dos a cinco zonas de reacción. Cuando se completa la reacción, la temperatura y la presión se reducen, típicamente en dos pasos que usan un separador de alta presión y un separador de baja presión. El polímero resultante se recupera y los monómeros que no han reaccionado se retiran o se reciclan de nuevo al reactor. Como iniciadores de radicales, pueden emplearse iniciadores comúnmente conocidos en la técnica. Se pueden encontrar detalles adicionales de la producción de polímeros de etileno mediante polimerización por radicales a alta presión, por ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 6 (1986), pp 383-410.

Las tecnologías/procesos tubulares adecuados son bien conocidos en la técnica. Ejemplos son LyondellBasell Lupotech (R) T, tecnología de LDPE tubular SABTEC CTR (R), el proceso tubular de alta presión de ExxonMobil Chemical o la tecnología de reactor tubular limpio de DSM.

El significado del polietileno de baja densidad (LDPE) es bien conocido y documentado en la literatura. Aunque el término LDPE es una abreviatura para polietileno de baja densidad, el término se entiende que no limita el intervalo de densidad, pero cubre los polietilenos HP similares a LDPE, que se producen por polimerización de radicales libres en un proceso de alta presión, con densidades bajas, medias y altas. El término LDPE describe y distingue solo la naturaleza del polietileno HP con características típicas, tal como una arquitectura de ramificación diferente, en comparación con el polietileno producido en la presencia de un catalizador de polimerización de olefina. Además, dicho polietileno de baja densidad (LDPE), preferiblemente el homopolímero de polietileno de baja densidad (LDPE), puede ser insaturado.

En el caso de que el polietileno de baja densidad (LDPE) sea un copolímero, comprende comonómeros típicos, como acrilatos, metacrilatos, dienos no conjugados, vinilsilanos y acetatos.

Como ya se ha descrito anteriormente, el polietileno de baja densidad de la presente invención se ha producido preferiblemente en un reactor tubular mediante polimerización iniciada por radicales donde la polimerización se realiza haciendo reaccionar los monómeros de etileno bajo la acción de uno o más iniciadores de radicales, tales como peróxidos, oxígeno o combinaciones de los mismos

Los polietilenos de la presente invención se producen preferiblemente de acuerdo con los procesos divulgados en los documentos WO-A-2013/083285 y WO-A-2103178242. Mediante el uso de los procesos mencionados anteriormente, sorprendentemente hemos sido capaces de producir un polietileno de baja densidad que muestra propiedades ventajosas. Así, por ejemplo, el módulo de almacenamiento  $G'$  en el módulo de pérdida  $G'' = 5$  kPa ha mostrado ser generalmente más alto para el polietileno de baja densidad de la presente invención que los materiales tubulares estándar (polietilenos de baja densidad) producidos con técnicas convencionales. El nuevo polietileno de baja densidad de la presente invención exhibe propiedades de la capacidad de procesamiento ventajosas, por ejemplo, propiedades mejoradas de recubrimiento por extrusión en comparación con un material tubular regular.

Un polietileno de baja densidad que se produce en un reactor tubular tendrá una distribución de peso molecular sin la cola pronunciada de alto peso molecular presente en los materiales de autoclave. Esta diferencia en la apariencia de la distribución del peso molecular es esperable y detectable para una persona experta en la técnica.

El polietileno de baja densidad de la presente invención es un polietileno preferiblemente, que tiene una densidad en el intervalo de 910 a 940 kg/m<sup>3</sup>, más preferiblemente en el intervalo de 910 a 935 kg/m<sup>3</sup>.

Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene preferiblemente una distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  que es mayor que 11 y lo más preferiblemente mayor que 12. Normalmente  $M_w/M_n$  será menor que 28, preferiblemente menor que 26.

$M_n$  es el peso molecular promedio nominal y  $M_w$  es el peso molecular promedio ponderado.  $M_w$  y  $M_n$  se determinan de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica de Cromatografía de Permeación por Gel (GPC). Para los materiales ramificados, el peso molecular promedio se determina mediante la ayuda de la dispersión de la luz, ya que la estructura ramificada no se eluye de acuerdo con el peso molecular como para los materiales lineales. La distribución del peso molecular  $M_w/M_n$ , que también se llama MWD o PDI (índice de polidispersidad), es un parámetro clave para las propiedades de recubrimiento por extrusión.

Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene preferiblemente un módulo de almacenamiento  $G'(5\text{kPa})$ , medido con un módulo de pérdida  $G''$  de 5 kPa, que está por encima de 3000 Pa y más

preferiblemente por encima de 3250 Pa. Usualmente, el módulo de almacenamiento mencionado anteriormente será inferior a 3900 Pa.

La viscosidad de cizallamiento cero  $\eta_0$  es típicamente de 3000 a 6000 Pas, preferiblemente de 4000 a 6000 Pas, más preferiblemente de 4500 a 6000 Pas.

- 5 Además, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene preferiblemente un contenido de vinilideno que es al menos de 20/100 kC, aún más preferiblemente de al menos 25/100 kC y más preferiblemente de al menos 28/100k C.

10 Además, los límites de contenido de vinilideno superiores adecuados de los intervalos de contenido de vinilideno pueden ser 38, 36 o alternativamente 34, y estos límites superiores de contenido de vinilideno pueden usarse en cualquier intervalo de contenido de vinilideno, abierto o cerrado, como se describe aquí, es decir, usado en combinación con el límite inferior de contenido de vinilideno dado de cualquier intervalo de contenido de vinilideno, como se describe aquí.

15 El vinilideno está formado por una escisión en beta de radicales de carbono terciarios. Con una mayor ramificación por medio de una mayor cantidad de iniciadores por radicales, aumentará el número de radicales de carbono terciario y también la probabilidad de escisión en beta y la creación de un vinilideno. El contenido de vinilideno será entonces una medida indirecta de la cantidad de ramificaciones introducidas en el polietileno de baja densidad de la presente invención.

20 La ramificación se origina a partir de la transferencia de radicales a la cadena principal del polímero. Estas reacciones de transferencia son necesarias para la diferenciación de los pesos moleculares entre las cadenas, la propagación que conduce a la ramificación de cadena larga o a la terminación a través de la combinación que conduce a dos cadenas se fusiona en una sola. La introducción de ramificación de cadena larga y material de alto peso molecular hace que el material, en este caso el polietileno de baja densidad, exhiba enredos en la masa fundida, lo que conduce a una mayor resistencia en estado fundido (reducción del estrechamiento del cuello).

25 Preferiblemente, el polietileno de baja densidad de la presente invención tiene una tasa de flujo de fusión (MFR) de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2,16 kg) de 3.5 a 15 g/10 min y lo más preferiblemente de 4.0 a 7.0 g/10 min.

Preferiblemente, el polímero de etileno de baja densidad tiene un peso molecular promedio ponderado, Mw, de 40000 a 250000 g/mol, más preferiblemente de 47000 a 240000 g/mol.

30 La composición (Co) de acuerdo con la presente invención puede prepararse mediante la composición de los componentes dentro de dispositivos de mezcla en estado fundido adecuados para preparar compuestos poliméricos, que incluyen en particular extrusores, como extrusores de un solo tornillo así como extrusores de doble tornillo. Otros dispositivos de mezcla en estado fundido adecuados incluyen extrusores planetarios y coamasadores de un solo tornillo.

Se pueden sellar juntas más de dos superficies, por ejemplo, una estructura recubierta se puede sellar junto con dos o más sustratos tales como el segundo sustrato de acuerdo con la presente invención.

35 Preferiblemente, todas las superficies que se sellan son de la capa de polímero como se describe aquí. Preferiblemente, el calentamiento de las áreas que se van a sellar se realiza por conducción térmica desde un material más caliente (por ejemplo, barras o rodillos de sellado), mediante calentamiento por microondas, calentamiento dieléctrico, ultrasonidos, etc.

40 La cantidad de presión usada puede variar desde la necesaria para poner en contacto las dos (o más) superficies que se van a sellar, por ejemplo presión del dedo a presión aplicada por prensas o rodillos, por ejemplo, hasta aproximadamente 3 MPa de barra de sellado. El calentamiento puede ser anterior o simultáneo a la aplicación de presión. Aunque se puede aplicar presión antes de calentar, normalmente no será efectiva hasta que se realice el calentamiento.

45 La temperatura de la superficie de sellado de polietileno que se puede sellar por calor, que se está sellando, generalmente estará por encima de la temperatura de transición vítrea Tg. Ya que gran parte del sellado por calor realizado comercialmente se realiza en líneas de alta velocidad, entre menor sea la temperatura necesaria para proporcionar un sellado de resistencia suficiente, usualmente será más rápida la línea, ya que tomara menos tiempo calentar la superficie de sellado a la temperatura requerida.

50 Usualmente, el sellado por calor se lleva a cabo a temperaturas de 90 a 200°C, preferiblemente, de 105 a 150°C y más preferiblemente de 105 a 130°C.

Usualmente, el sellado por calor se lleva a cabo a una presión de 0.5 a 3 MPa.

Además, se prefiere que la capa de polímero en cualquiera de las realizaciones anteriores tenga una temperatura de iniciación de sellado por calor (SIT) de no más de 125°C, más preferiblemente en el intervalo de 100 a 120°C, pero más preferiblemente en el intervalo de 102 a 118°C.

**Ejemplos**

1. Métodos de medición

Las siguientes definiciones de términos y métodos de determinación se aplican a la descripción general anterior de la invención, así como a los ejemplos a continuación, a menos que se defina lo contrario.

5 Peso molecular, distribución del peso molecular (Mn, Mw, MWD) - GPC

Se usó un PL 220 (Agilent) GPC equipado con un índice de refracción (RI), un viscosímetro de cuatro puentes capilares en línea (PLBV 400-HT) y un detector de dispersión de luz doble (detector de dispersión de luz PL-LS 15/90) con un ángulo de 15° y un ángulo de 90°. Se aplicó 3x Olexis y 1x columnas de Olexis Guard de Agilent como fase estacionaria y 1,2,4-triclorobenceno (TCB, estabilizado con 250 mg/L de 2,6-Di tert-butil-4-metil-fenol) como fase móvil a 160°C y a una tasa de flujo constante de 1 mL/min. Se inyectaron 200 µL de solución de muestra por análisis. Todas las muestras se prepararon disolviendo 8.0 – 12.0 mg de polímero en 10 mL (a 160 ° C) de TCB estabilizado (igual que la fase móvil) durante 2.5 horas para PP o 3 horas para PE a 160°C bajo agitación suave continua. Se determinó la concentración inyectada de la solución de polímero a 160°C (c160°C) de la siguiente manera.

15 
$$c_{160^{\circ}C} = \frac{w_{25}}{V_{25}} * 0,8772$$

Con: w<sub>25</sub> (peso del polímero) y V<sub>25</sub> (volumen de TCB a 25 ° C).

Las constantes de detector correspondientes así como los volúmenes de retardo entre detectores se determinaron con un estándar PS estrecho (MWD = 1.01) con una masa molar de 132900 g/mol y una viscosidad de 0.4789 dl/g. El dn/dc correspondiente para el estándar PS usado en TCB es 0.053 cm<sup>3</sup>/g. El cálculo se realizó con Cirrus Multi-Offline SEC-Software versión 3.2 (Agilent).

La masa molar en cada corte de elución se calculó mediante el uso del ángulo de dispersión de luz de 15°. La recopilación de datos, el procesamiento de datos y el cálculo se realizaron usando el Cirrus Multi SECSoftware versión 3.2. El peso molecular se calculó usando la opción en el software Cirrus "use LS 15 angle" en el campo "sample calculation options subfield slice MW data from". El dn/dc usado para la determinación del peso molecular se calculó a partir de la constante del detector RI, la concentración c de la muestra y el área de la respuesta del detector de la muestra analizada.

Este peso molecular en cada corte se calcula de la manera descrita por C. Jackson y HG Barth (C. Jackson y HG Barth, "Molecular Weight Sensitive Detectors" en: Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, C. -S. Wu, 2nd ed., Marcel Dekker, Nueva York, 2004, p.103) en ángulo bajo. Para la región de bajo y alto peso molecular en la que se alcanzó menos señal del detector LS o del detector RI, se usó un ajuste lineal para correlacionar el volumen de elución con el peso molecular correspondiente. Dependiendo de la muestra, se ajustó la región del ajuste lineal.

Se determinaron los promedios de peso molecular (M<sub>z</sub>, M<sub>w</sub> y M<sub>n</sub>), distribución del peso molecular (MWD) y su amplitud, descritos por índice de polidispersidad, PDI = Mw/Mn (en la que Mn es el peso molecular promedio nominal y Mw es el peso molecular promedio ponderado) por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) de acuerdo con ISO 16014 4: 2003 y ASTM D 6474-99 que usa las siguientes fórmulas:

35 
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum(A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

40 
$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum(A_i/M_i)} \quad (3)$$

Para un intervalo de volumen de elución constante ΔVi, donde Ai y Mi son el área de corte máximo cromatográfica y el peso molecular de poliolefina (MW) determinado por GPC-LS.

Mediciones dinámicas de corte (mediciones de barrido de frecuencia)

45 La caracterización de las masas fundidas de polímeros mediante mediciones dinámicas de cizallamiento cumple con las normas ISO 6721-1 y 6721-10. Las mediciones se realizaron en un reómetro rotacional controlado por tensión Anton Paar MCR501, equipado con una geometría de placa paralela de 25 mm. Las mediciones se llevaron a cabo

en placas moldeadas por compresión, que usan atmósfera de nitrógeno y que establecen una deformación dentro del régimen viscoelástico lineal. Las pruebas de cizallamiento oscilatorio se realizaron a 190°C aplicando un intervalo de frecuencia entre 0.01 y 600 rad/sy estableciendo un espacio de 1.3 mm.

5 En un experimento de cizallamiento dinámico, la sonda se somete a una deformación homogénea a una deformación de cizallamiento o a una tensión de cizallamiento variable sinusoidal (modo controlado de deformación y tensión, respectivamente). En un experimento de deformación controlada, la sonda está sujeta a una deformación sinusoidal que puede expresarse mediante

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1)$$

10 Si la deformación aplicada está dentro del régimen viscoelástico lineal, la respuesta de tensión sinusoidal resultante puede ser dada por

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2)$$

donde

15  $\sigma_0$  y  $\gamma_0$  son las amplitudes de tensión y deformación, respectivamente

$\omega$  es la frecuencia angular

$\delta$  es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdida entre la deformación aplicada y la respuesta a la tensión)

t es el momento

20 Los resultados de prueba dinámicos se expresan típicamente por medio de varias funciones reológicas diferentes, es decir, el módulo de almacenamiento de cizallamiento  $G'$ , el módulo de pérdida de cizallamiento,  $G''$ , el módulo de cizallamiento complejo,  $G^*$ , la viscosidad de cizallamiento compleja,  $\eta^*$ , la viscosidad de cizallamiento dinámica,  $\eta'$ , el componente fuera de fase de la viscosidad de cizallamiento compleja  $\eta''$  y la tangente de pérdida,  $\tan \delta$  que se puede expresar de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

$$25 \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad [\text{Pa.s}] \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad [\text{Pa.s}] \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad [\text{Pa.s}] \quad (8)$$

30 Además de las funciones reológicas mencionadas anteriormente, también se pueden determinar otros parámetros reológicos, como el llamado índice de elasticidad  $EI(x)$ . El índice de elasticidad  $EI(x)$  es el valor del módulo de almacenamiento,  $G'$  determinado para un valor del módulo de pérdida,  $G''$  de x kPa y puede describirse mediante la ecuación (9).

$$35 \quad EI(x) = G' \text{ for } (G'' = x \text{ kPa}) \quad [\text{Pa}] \quad (9)$$

Por ejemplo, el  $EI(5\text{kPa})$  es el definido por el valor del módulo de almacenamiento  $G'$ , determinado para un valor de  $G''$  igual a 5 kPa.

La viscosidad de la rata de cizallamiento cero  $\eta_0$  se calcula de la siguiente manera:

40 Las funciones f y f'' se definen de la siguiente manera:

$$f'(\omega) = G''(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

y

$$f''(\omega) = G'(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

5 Un gráfico de f frente a f'' se realiza trazando los puntos de f correspondientes a las cinco frecuencias más bajas medidas contra los puntos respectivos de f'' (f en el eje y, f'' en el eje x). La línea recta que mejor se ajusta se dibuja a continuación a través de los puntos y la línea se extrapola a f' = 0. La viscosidad de la rata de cizallamiento cero se toma luego como el recíproco del valor de interceptación, es decir,

$$\eta_0 = 1/f''(f' = 0).$$

Referencias

- 10 [1] Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11th (1992), 1, 360-362
- [2] The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.).
- 15 [3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No.3, pp. 701-754, 1998.

Cuantificación de microestructura por espectroscopia de RMN

20 La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se usó para cuantificar el contenido de grupos insaturados presentes en los polímeros. Espectros cuantitativos de RMN 1H registrados en el estado de solución que usa un espectrómetro Bruker Advance III 400 NMR que funciona a 400.15 MHz. Todos los espectros se registraron usando un cabezal de sonda de excitación selectiva de 13C de 10 mm optimizado a 125°C que usa gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos.

25 Aproximadamente 200 mg de material se disolvieron en 1,2-tetracloroetano-d2 (TCE-d2) que usa aproximadamente 3 mg de Hostanox como estabilizador. La excitación estándar de pulso único se empleó usando un pulso de 30 grados, un retardo de relajación de 10s y 10 Hz de rotación de muestra. Se adquirió un total de 128 transitorios por espectros que usan 4 exploraciones simuladas. Esta configuración se eligió principalmente para la alta resolución necesaria para la cuantificación de la insaturación y la estabilidad de los grupos de vinilideno. {he10a, busico05a} Todos los desplazamientos químicos fueron internos a la señal resultante del solvente protonado residual a 5.95 ppm.

30 Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilo terminales (R-CH = CH2) y se cuantificó la cantidad de grupos vinilideno usando la integral de los protones Va y Vb terminales acoplados a 4.95, 4.98 y 5.00 y 5.05 ppm respectivamente, lo que representa el número de sitios de reporte por grupo funcional:

$$N_{\text{vinil}} = (IVa + IVb) / 2$$

El contenido de grupos vinilo se calculó como la fracción de grupo vinilo en el polímero con respecto al número total de carbonos presentes:

$$U_{\text{vinil}} = N_{\text{vinil}} / C_{\text{total}}$$

35 Se observaron señales características correspondientes a la presencia de grupos vinilideno internos (RR'C = CH2) y se cuantificó la cantidad de grupos vinilideno usando la integral de los dos protones terminales D a 4.74 ppm, lo que representa el número de sitios de reporte por grupo funcional:

$$N_{\text{vinilidina}} = ID / 2$$

40 El contenido de grupos vinilideno se calculó como la fracción del grupo vinilidina en el polímero con respecto al número total de carbonos presentes:

$$U_{\text{vinilidina}} = N_{\text{vinilidina}} / C_{\text{total}}$$

Se observaron señales características que corresponden a la presencia de grupos cis-vinileno internos (ERCH = CHR') y se cuantificó la cantidad de grupos cis-vinileno usando la integral de los dos protones C a 5.39 ppm, lo que representa el número de sitios de reporte por grupo funcional:

$$N_{cis} = IC / 2$$

5

El contenido de grupos cis-vinileno se calculó como la fracción del grupo cis-vinileno en el polímero con respecto al número total de carbonos presentes:

$$U_{cis} = N_{cis} / C_{total}$$

10 Se observaron señales características que corresponden a la presencia de grupos trans-vinileno internos (Z-RCH = CHR') y se cuantificó la cantidad de grupos trans-vinileno usando la integral de los dos protones T a 5.45 ppm, lo que representa el número de sitios de reporte por grupo funcional:

$$N_{trans} = IT / 2$$

15 El contenido de grupos trans-vinileno se calculó como la fracción del grupo trans-vinileno en el polímero con respecto al número total de carbonos presentes:

$$U_{trans} = N_{trans} / C_{total}$$

20 La cantidad total de carbono se calculó a partir de la integral alifática global entre 2.85 y -1.00, lo que representa el número de núcleos de reporte y la compensación para los sitios relacionados con la insaturación que no se incluyen en esta región:

$$C_{total} = (1/2) * (I_{alifático} + N_{vinil} + N_{vinilidina} + N_{cis} + N_{trans})$$

25 La cantidad total de grupo insaturado se calculó como la suma de los grupos insaturados observados individuales y, por lo tanto, también se reportó con respecto al número total de carbonos presentes:

$$U_{total} = U_{vinil} + U_{vinilidina} + U_{cis} + U_{trans}$$

El contenido de insaturación se proporciona como la cantidad de grupo insaturado/100 kC donde 100 kC indica 100000 carbonos.

30 El contenido relativo de un grupo insaturado específico (x) se reporta como la fracción o porcentaje de un grupo insaturado dado con respecto a la cantidad total de grupos insaturados:

$$[U_x] = U_x / U_{total}$$

#### Referencias

he10a

35 He, Y., Qiu, X, and Zhou, Z., Mag. Res. Chem. 2010, 48, 537-542.

busico05a

Busico, V. et. al. Macromolecules, 2005, 38 (16), 6988-6996

Rata de flujo de fusión (MFR)

40 Las ratas de flujo de fusión se miden con una carga de 2.16 kg (MFR<sub>2</sub>) a 190°C. La rata de flujo de fusión es la cantidad de polímero en gramos que el aparato de prueba estandarizado según ISO 1133 extruye en 10 minutos a una temperatura de 190 ° C bajo una carga de 2,16 kg.

El MFR de la capa de recubrimiento se determinó de la siguiente manera:

5 La capa de recubrimiento se arrancó del sustrato y se recogió. Luego, el recubrimiento se cortó en pequeñas piezas con tijeras y las piezas se colocaron en una prensa automática. La prensa automática se usó para eliminar el aire de la muestra. En la prensa automática, las piezas de película de polímero se derritieron y formaron una placa de muestra. La placa (desprovista de burbujas) se cortó luego en piezas pequeñas y estas piezas se usaron para la medición de MFR como se discutió anteriormente.

La fabricación de placas de muestra con la prensa automática se realizó de acuerdo con ISO 293.

Densidad

10 Polietileno de baja densidad (LDPE): la densidad se midió de acuerdo con ISO 1183-2. La preparación de la muestra se ejecutó de acuerdo con ISO 1872-2 Tabla 3 Q (moldeo por compresión).

La velocidad de extracción DD (10 g/m<sup>2</sup>) se determinó manteniendo constante el peso del recubrimiento (10 g/m<sup>2</sup>) durante el período de prueba. La velocidad de la línea de iniciación fue 100 m/min y se incrementó paso a paso con pasos de 100 m/min en cinco segundos hasta que la película se rompe o se alcanzan los 600 m/min.

15 El estrechamiento se determinó como la diferencia entre el ancho de la abertura del troquel y el ancho del recubrimiento sobre el sustrato.

La prueba de adhesión se hace para evaluar la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento. El recubrimiento y el sustrato se rasgaron manualmente el uno del otro. El mismo operador probó las muestras del ejemplo comparativo y el ejemplo. Una clasificación del 1 al 5 se dio de la siguiente manera:

20 1 La capa se desprende muy fácilmente del sustrato. El recubrimiento no rasga el sustrato en absoluto cuando se separa.

2 El recubrimiento puede separarse fácilmente del sustrato, pero las partes del sustrato siguen con el recubrimiento separado.

3 El recubrimiento se adhiere casi por completo al sustrato, pero aún se puede despegar de áreas pequeñas.

25 4 El recubrimiento se adhiere bien al sustrato. Es posible rasgar lentamente para quitar el recubrimiento de áreas pequeñas.

5 No es posible separar el recubrimiento y el sustrato. Los intentos darán como resultado el desgarramiento del sustrato.

Fuerza de adherencia en caliente:

La fuerza de adherencia en caliente máxima, es decir, el máximo de un diagrama de fuerza/temperatura se determina y reporta.

30 Las mediciones de adherencia en caliente se realizaron con el probador de adherencia en caliente J&B siguiendo el método ASTM F 1921. El estándar requiere que las muestras se corten en tajadas de 15 mm de ancho. Las muestras se colocan en la máquina de prueba de adherencia en caliente en dirección vertical, ambos extremos unidos a un bloqueo mecánico. Luego el probador sella y saca el sello caliente y se mide la fuerza de resistencia.

Presión de sellado, N/mm<sup>2</sup> 1.5

35 Tiempo de sellado, s 0.5

Tiempo de enfriamiento, s 0.2

Velocidad de despegue, mm/s 200

40 Se estableció la adherencia en caliente de cada muestra probando las fuerzas de adherencia en caliente con temperaturas que varían de 90°C a la temperatura donde la fuerza de adherencia en caliente medida fue inferior a 1 N. El estándar requiere al menos 3 mediciones paralelas para ser realizadas. La temperatura se incrementó en pasos de 10°C.

### Ejemplos

PE1 es el polietileno comercial de baja densidad (LDPE) CA7230 de Borealis AG que tiene una densidad de 923 kg/m<sup>3</sup> y una tasa de flujo de fusión MFR<sub>2</sub> (190°C) de 4.5 g/10 min. Además tenía  $\eta_0$  de 4600 Pas.

45 PE2 es el polietileno comercial de baja densidad (LDPE) CA8200 de Borealis AG que tiene una densidad de 920 kg/m<sup>3</sup> y una tasa de flujo de fusión MFR<sub>2</sub> (190°C) de 7.5 g/10 min. Además tenía  $\eta_0$  de 2600 Pas.

PE1 y PE2 se produjeron usando un reactor de autoclave.

## ES 2 667 625 T3

PE3 es un LDPE producido en un reactor tubular que tiene una densidad de 918 kg/m<sup>3</sup> y una rata de flujo de fusión MFR<sub>2</sub> (190°C, 2.16 kg, ISO 1133) de 5.7 g/10 min. Además tiene Mw de 203000 g/mol, un contenido de vinilideno de 32/100k C, un Mw/Mn de 14.5, G'(G''= 5kPa) de 3500 Pa y η<sub>0</sub> de 5200 Pas. Se ha producido como se describe en Material A de WO-A-2013178242.

### 5 Caída de MFR

Los polímeros anteriores PE1 a PE3 se han sometido a un recubrimiento por extrusión a una velocidad de línea de 100 m/min y un peso de recubrimiento de 20 g/m<sup>2</sup> a las temperaturas dadas en la siguiente tabla y se determinó el MFR<sub>2</sub> (190°C, 2.16 kg de carga) [g/10 min]. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

	PE1	PE2	PE3
Referencia de la pella, antes del recubrimiento por extrusión	4.63	7.83	5.48
Recubrimiento por extrusión a 300°C	n.d.	4.93	4.53
Recubrimiento por extrusión a 320°C	2.99		5.55
n.d. = no determinado			

10

### Propiedades de adherencia

Se aplicaron recubrimientos que tenían un peso de recubrimiento de 30 g/m<sup>2</sup> a una velocidad de línea de 100 m/min sobre papel kraft UG a las temperaturas indicadas en la tabla a continuación y las propiedades de adherencia se determinaron como se describe anteriormente.

15

T [°C]	PE2	PE3
285	1	1.5
295	1.5	2.5
305	2.5	3
315	3	3

En una segunda prueba, se aplicaron recubrimientos con un peso de recubrimiento de 30 g/m<sup>2</sup> a una velocidad de línea de 100 m/min a 315°C sobre los sustratos indicados en la siguiente tabla.

	PE2	PE3
Laminado de aluminio	2.5	3
Poliamida	1.5	1.5
OPP	1	1
PET	1.5	1.5
Papel	4	4
Tablero recubierto de arcilla	2	3

20

Por lo tanto, el artículo de la invención muestra propiedades de adherencia mejoradas.

5 La temperatura de iniciación del sellado en la prueba de adherencia en caliente se ha determinado y el resultado se muestra en la figura 1. La velocidad de la línea fue 100 m/min y el peso del recubrimiento fue 20 g/m<sup>2</sup> en papel kraft UG. El PE3 también muestra una mayor viscosidad de cizallamiento cero, es decir, reduce la cantidad de masa fundida que escapa por debajo de las barras de sellado. Los resultados se muestran en la figura 2 y 3.

PE3 tiene el mismo punto de fusión DSC que PE1, es decir, 110°C.

Como puede verse a partir de la figura, la temperatura de iniciación del sellado en la prueba de adherencia en caliente de PE3 es significativamente mayor en comparación con PE1, aunque el punto de fusión DSC es idéntico.

10 Además, la temperatura de iniciación del sellado de PE3 es similar en comparación con PE2, a pesar del punto de fusión más alto (110°C ⇔ 108 ° C). Además, las propiedades de adherencia del PE3 se mejoran significativamente en comparación con el PE2, aunque la temperatura de iniciación del sellado es similar.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de al menos una parte de una capa de polímero que comprende una composición (Co), la composición que comprende un homopolímero de baja densidad de etileno (homopolímero LDPE) producido en un reactor tubular cuya composición está libre de aditivos como una superficie termoplástica de una estructura recubierta por extrusión que comprende la capa de polímero y un primer sustrato para preparar artículos sellados por calor por termosellado de dicha superficie termoplástica con un segundo sustrato.
2. El uso de al menos una parte de una capa de polímero que comprende una composición (Co), la composición que comprende un homopolímero de baja densidad de etileno (homopolímero LDPE) que tiene
- una rata de flujo de fusión (MFR) de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg) mayor que 3.0 g/10 min;
- 10 - una distribución de peso molecular Mw/Mn que es mayor que 10; y
- un contenido de vinilideno que es al menos 15/100k C;
- cuya composición está libre de aditivos como una superficie termoplástica de una estructura recubierta por extrusión que comprende la capa de polímero y un primer sustrato para preparar artículos sellador por calor por termosellado de dicha superficie termoplástica con un segundo sustrato.
- 15 3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el homopolímero de baja densidad de etileno (homopolímero LDPE) producido en un reactor tubular que tiene
- una rata de flujo de fusión (MFR) de acuerdo con ISO 1133 (190°C, 2.16 kg) mayor que 3.0 g/10 min;
  - una distribución de peso molecular Mw/Mn que es mayor que 10; y
  - un contenido de vinilideno que es al menos 15 / 100k C.
- 20 4. El uso de acuerdo con la reivindicación 2 en el que el homopolímero de baja densidad de etileno (homopolímero LDPE) se ha producido en un reactor tubular.
5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de polímero y/o la composición (Co) tiene/tienen una rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190 °C, 2.16 kg, ISO 1133) de al menos 2.0 g/10 min, y por lo cual además la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190 °C, 2.16 kg, ISO 1133) de la composición (Co) antes y después de la extrusión es sustancialmente la misma, es decir
- 25
- $$1.5 \geq \frac{MFR_2(\text{después})}{MFR_2(\text{antes})} \geq 0.5$$
- por lo cual
- MFR (después) es la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190 °C, 2.16 kg, ISO 1133) de la composición (Co) después del recubrimiento por extrusión;
- 30 MFR (antes) es la rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190 °C, 2.16 kg, ISO 1133) de la composición (Co) antes del recubrimiento por extrusión
- en la que
- la composición (Co) no comprende ningún aditivo.
- 35 6. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de polímero no comprende ningún aditivo.
7. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de polímero comprende al menos 50 % en peso, de la composición (Co).
8. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición (Co) comprende al menos 50 % en peso del homopolímero de baja densidad de etileno.
- 40 9. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de polímero tiene una rata de flujo de fusión  $MFR_2$  (190°C, 2.16 kg, ISO 1133) de al menos 2.0 g/10 min.
10. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de polímero consiste en el homopolímero de baja densidad de etileno (homopolímero LDPE).

11. Un proceso que comprende los siguientes pasos en el orden dado
- a) preparar un homopolímero de baja densidad de etileno (homopolímero LDPE) como se definió en cualquiera de las reivindicaciones anteriores;
- 5 b) preparar una composición (Co) que comprende el homopolímero de baja densidad de etileno (homopolímero LDPE) obtenido en el paso a); y
- c) recubrir por extrusión una capa de polímero que comprende la composición (Co) obtenida en el paso b) sobre un primer sustrato; por lo cual no hay aditivos presentes en la composición o añadidos a la composición o cualquiera de sus ingredientes antes o durante la ejecución de los pasos a) a b)
- 10 d) sellar por calor una primera superficie termoplástica que es al menos una parte de la capa de polímero obtenida en el paso c) con un segundo sustrato.
12. El proceso de la reivindicación 11, por lo cual la temperatura en el paso c) es de 275 a 330°C.
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en el que el paso d) se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 200 ° C
- 15 14. Un artículo en el que una superficie termoplástica ha sido sellada por calor sobre un segundo sustrato, en el que dicha superficie termoplástica es al menos una parte de una capa de polímero que comprende una composición (Co) que comprende un homopolímero de baja densidad de etileno (homopolímero LDPE) como se definió en cualquiera de las reivindicaciones anteriores
- en la que
- la composición (Co) no comprende ningún aditivo
- 20 por lo que la capa de polímero es una capa de una estructura recubierta que comprende además un primer sustrato por el cual la capa de polímero se recubre por extrusión sobre el primer sustrato antes del sellado por calor.
15. El artículo de la reivindicación 14 en el que la capa está libre de aditivos.

Figura 1

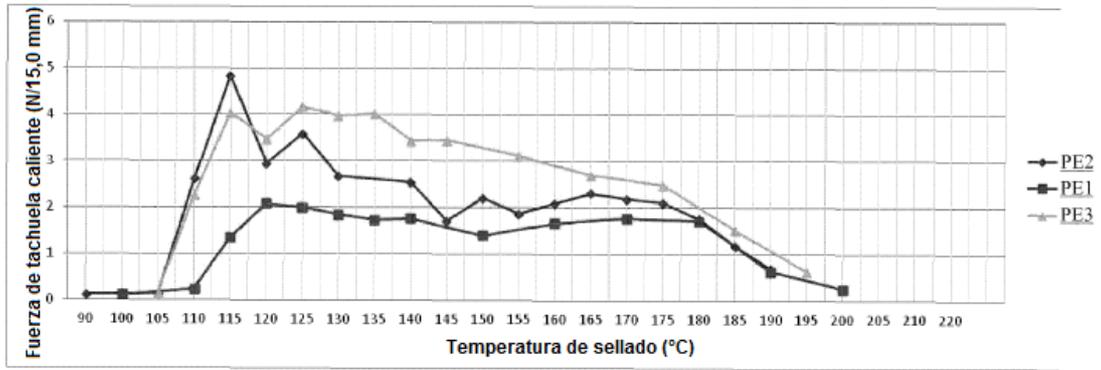


Figura 2

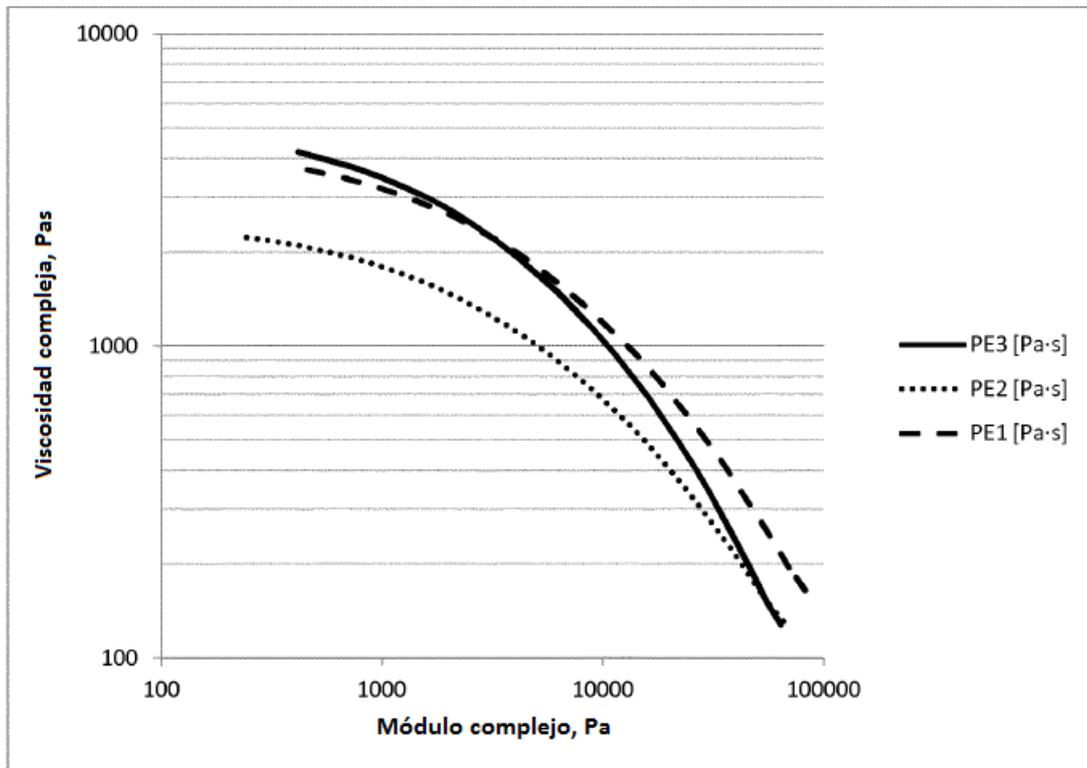


Figura 3

