

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 099**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

**C09J 123/06** (2006.01)

**B32B 27/32** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2012 PCT/US2012/022778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12103371**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2012 E 12703930 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2668230**

54 Título: **Proceso para formar estructuras de capas múltiples que contienen una capa metálica**

30 Prioridad:

**27.01.2011 US 201113015367**

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

**30.07.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOTROS, MAGED, G. y  
LEE, CHUN**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 677 099 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

Proceso para formar estructuras de capas múltiples que contienen una capa metálica

Campo de la invención

5 La invención se relaciona con un proceso para formar estructuras de capas múltiples que tienen una capa metálica. Más particularmente, la invención se relaciona con un proceso para formar estructuras de capas múltiples que tienen una capa metálica y una capa de enlace que contiene SBS, a baja temperatura y con tiempo de contacto.

Antecedentes de la invención

10 En la última década, las industrias del transporte, la construcción y el almacenamiento se han basado, cada vez más, en materiales compuestos para sustituir diseños de construcción compuestos de madera o metal en su totalidad. Sin embargo, aunque el uso de toda la construcción metálica para paneles de transporte en semirremolques, carrocerías de camión y contenedores de almacenamiento portátiles ha disminuido como resultado de la aceptación de materiales compuestos; se sigue utilizando ampliamente aluminio, acero y otros metales como parte del compuesto dada la duración y la resistencia que brindan. Estas aplicaciones se benefician de procesos donde la capa metálica está enlazada a otras capas en la estructura en una forma lo más eficiente posible. Existen beneficios similares en 15 otras aplicaciones, como la adhesión de clavos a cintas de compilación de clavos, productos de alambre y cable, donde un alambre de aluminio se adhiere típicamente a la capa exterior del polietileno de baja densidad, o en aplicaciones de tubo de capas múltiples compuestas, donde una capa interior de aluminio se intercala entre las capas interior y exterior del polietileno, polietileno reticulado o polipropileno.

20 WO92/06844 se relaciona con una mezcla de HDPE injertada con ácido succínico o anhídrido succínico con LLDPE, especialmente copolímeros de etileno/1-octeno. Las mezclas tienen propiedades adhesivas a temperaturas elevadas.

25 US 5,066,542 se relaciona con una mezcla de HDPE injertada con ácido succínico o anhídrido succínico con LLDPE, especialmente copolímeros de etileno/1-octeno. El HDPE injertado deriva de una reacción de injerto con ácido maleico o anhídrido maleico y contiene, por lo tanto, aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 0,5 por ciento en peso de grupos de ácido succínico o anhídrido succínico. El copolímero de LLDPE que tiene una densidad entre aproximadamente 0,8 gramos/centímetro cúbico y aproximadamente 0,94 gramos/centímetro cúbico y un índice de fusión entre aproximadamente 0,1 gramos/10 minutos y aproximadamente 40 gramos/10 minutos. GB2113696 se relaciona con una mezcla adhesiva que comprende, en peso:

30 (a) entre 0,1 y 40 partes de un polímero de injerto de entre 70 y 99,999% de una columna de polietileno injertada con entre un 30 y un 0,001% de al menos un monómero de injerto que es un ácido carboxílico polimerizable y etilénicamente insaturado o derivado de este, por un total del 100%.

(b) entre 0,1 y 99 partes de LDPE, un copolímero de éster insaturado en etileno, o LLDPE, o una mezcla de dos o más de este, y (c) entre 0,1 y 99 partes de al menos un homopolímero o copolímero de una alfa-olefina que tiene entre 4 y 15 átomos de carbono, por un total de 100 partes.

35 US 6,184,298 se relaciona con composiciones adhesivas que tienen polietileno modificado; un polietileno no modificado de una determinada densidad y un elastómero a base de estireno. Varios adhesivos son conocidos por unir capas de materiales no similares, como polímeros de olefina a EVOH o metales, y son útiles en aplicaciones de capas múltiples. Los adhesivos que contienen gomas de etileno y propileno son ampliamente utilizados comercialmente en dichas aplicaciones. También se han utilizado adhesivos a base de estireno. La patente de Estados Unidos No. 6,184,298 divulga adhesivos que contienen elastómeros a base de estireno no modificado en 40 estructuras de capas múltiples que contienen polietileno y polipropileno. La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2007/0167569 divulga adhesivos que contienen polímeros de estireno isopreno y estireno en estructuras de capas múltiples que contienen capas poliméricas de estireno. La publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2009/0171022 divulga adhesivos que contienen mezclas de polímeros de estireno-isopreno-estireno y estireno-butadieno-estireno en estructuras de capas múltiples que contiene capas poliméricas de estireno. La publicación de patente de Estados Unidos 2008/0163978 divulga procesos de extrusión y laminación donde las capas de metal y poliolefina se unen utilizando una capa de enlace que contiene dos polímeros de etileno funcionalizados. Sin embargo, existe una necesidad permanente de procesos que pueden unir en forma eficiente y efectiva capas 45 metálicas a otros materiales en las condiciones más demandantes de menor temperatura y tiempo de contacto.

Sumario de la invención

50 La presente invención se relaciona con un proceso de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8 para producir una estructura de capas múltiples que comprende poner en contacto una capa adhesiva que tiene un primer lado y un segundo lado, en su primer lado con una capa metálica que tiene un primer lado y un segundo lado, en su primer lado a una temperatura de (325°F a 425°F) 162,7 °C a 218,3 °C por un tiempo de contacto de 0,5 a 5,0 segundos, adhiriendo la capa metálica a la capa de metal. La capa adhesiva comprende entre un 45 y un 85% en peso de un copolímero de densidad baja lineal de  $\alpha$ -olefina etileno-C<sub>4-8</sub>; entre un 5 y un 25% en peso de un polímero injertado con 55 un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o derivado ácido, el polímero se selecciona de resinas de polietileno o

elastómeros; y entre un 0 y un 30% en peso de un copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno que tiene un MI entre 5 y 50.

Descripción detallada de la invención

5 Se ha descubierto, inesperadamente, que es posible producir una estructura de capas múltiples que tiene una capa metálica mediante un proceso de poner en contacto una capa metálica y una capa adhesiva que contiene un copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno a una temperatura y tiempos de contacto reducidos. El proceso brinda ventajas en términos de costos operativos menores y mayores tasas de producción, a la vez que retiene los niveles deseados de adhesión del producto.

Poner en contacto las capas adhesiva y metálica.

10 La capa adhesiva y la capa metálica pueden entrar en contacto mediante cualquier método típicamente puesto en práctica por los entendidos en la técnica, para formar una estructura de dos capas A/M, donde «A» es la capa adhesiva y «M» es la capa metálica. Preferentemente, la capa adhesiva entra en contacto con la capa metálica en un proceso de moldeo por laminación por extrusión o compresión donde el adhesivo y/o el metal se calientan y presionan juntos. La laminación por extrusión puede incluir procesos de laminación con rodillo caliente o llama donde  
15 las capas adhesiva y metálica se colocan en uno o más rodillos calentados. Los rollos calientes calientan las capas adhesiva y metálica y las presionan entre sí. Alternativamente, la capa adhesiva y/o la capa metálica pueden pasar sobre una llama abierta como en un proceso de laminación con llama, donde la capa adhesiva se ablanda con la llama y/o con el calor transferido del metal, y las capas metálica y adhesiva se presionan entre sí. En los procesos de extrusión de lámina, se extruye una capa de polietileno o propileno y posteriormente se pone en contacto con la capa  
20 adhesiva. La estructura de capa múltiples adhesiva/polimérica se pone en contacto con la capa metálica. El calor residual de la extrusión de la capa ablanda el adhesivo que posteriormente une la lámina polimérica a la capa metálica.

25 En procesos de moldeo por compresión, se coloca, en primer lugar, una estructura de capas múltiples que contiene una capa adhesiva, y una capa metálica en una cavidad de molde abierta, calentada. Preferentemente, la estructura de capa múltiple que se moldeará está pre calentada. El molde se cierra con una fuerza superior o miembro de tapón, se aplica presión para forzar la estructura de capa múltiple al contacto con todas las áreas de molde, y se mantienen el calor y la presión hasta que el material de moldeo se ha curado.

Preferentemente, el adhesivo y el metal se adhieren por un proceso de laminación.

30 La capa adhesiva y la capa metálica se ponen en contacto a una temperatura entre 162,7°C y 218,3 °C (325°F a 425°F), más preferentemente, entre 176,6 °C y 215,5 °C (350°F a 420°F), y más preferentemente entre 198,8 °C y 210 °C (390°F a 410°F). Preferentemente, la capa adhesiva y la capa metálica entran en contacto a una presión entre 0,069 MPa y 0,345 MPa (10 psig a 50 psig). En los procesos de laminación por extrusión, la presión se refiere a una presión de rodillo de tensión. En los procesos de moldeo por compresión, la presión se refiere a la presión ejercida en el molde.

35 El tiempo de contacto para la capa adhesiva y la capa metálica es de 0,5 a 5,0 segundos. Preferentemente, el tiempo de contacto es de 0,5 a 2,5 segundos, más preferentemente de 0,7 a 1,2 segundos. A los efectos de esta memoria descriptiva, el tiempo de contacto se define como el período durante el cual la capa adhesiva y la capa metálica se presionan entre sí a una temperatura de al menos 162,7°C (325°F) y una presión de al menos 0,069 MPa (10 psig). Preferentemente, el nivel de adhesión alcanzado entre la capa adhesiva y la capa metálica es de al menos 62,6 Kg/m  
40 (3,5 libras por pulgada lineal (PLI)).

Capa metálica

A los efectos de la presente memoria descriptiva, el término capa metálica puede incluir aluminio y sus aleaciones, como aluminio, Alnico, duraluminio, AA-8000, y magnalio; antimonio; bismuto y sus aleaciones; como cerrosafe; metal  
45 madera y metal rosado; cobalto y sus aleaciones; como megallium, satellite, ultimet, vitallium, cobre y sus aleaciones, como cobre arsénico, cobre berilio, latón, bronce, constantán; oro y sus aleaciones, como electro, tumbaga, oro rosa y oro blanco; hierro y sus aleaciones, como acero de carbono, acero inoxidable y acero galvanizado; plomo y sus aleaciones, como solder, terne y molybdochalkos (aleaciones de plomo y estaño); magnesio y sus aleaciones como magnox y elektron; manganeso; níquel y sus aleaciones, como alumel, plata alemana, cromel, hastelloy, inconel, monel, nicromo, nicrosil, nisil, nitinol, cuproniquel, y alnico; platino; paladio; plata y sus aleaciones; como vellón, plata  
50 fina, plata de Britania, goloid, electro, plata fina Argentinum, shibuichi, y plata esterlina; estaño y sus aleaciones, como metal de Britania y peltre; titanio y sus aleaciones, como beta c y 6al-4v; tungsteno o zinc y sus aleaciones como zamak. Preferentemente, el metal se selecciona de aluminio y sus aleaciones, cobre y sus aleaciones, acero de carbono, acero inoxidable o acero galvanizado. Más preferentemente, el metal se selecciona de aluminio y acero galvanizado.

55 Preferentemente, la capa metálica tiene un espesor entre aproximadamente 0,254 y 0,762 mm (10 y 30 mils), más preferentemente entre 0,381 y 0,635 mm (entre 15 y 25 mils).

Capa adhesiva

La capa adhesiva comprende un copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), una resina de polietileno injertada con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o derivado ácido y un copolímero de baja densidad lineal de etileno-C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> α-olefina. Los copolímeros de tres bloques de SBS útiles para la invención son elastómeros termoplásticos comercialmente disponibles que contienen, preferentemente, entre un 25 y un 60% en peso de estireno. Más preferentemente, los copolímeros de tres bloques SBS contienen entre un 30 y un 55 % en peso de estireno. Más preferentemente, los copolímeros de tres bloques de SBS contienen entre un 40 y un 50% en peso de estireno. Los índices de fusión (MI) de los copolímeros de SBS oscilan entre 5 y 50 dg/min., determinados de conformidad con ASTM D 1238 (200°C; 5kg). Preferentemente, los índices de fusión oscilan entre 10 y 35 dg/min., más preferentemente entre 20 y 30 dg/min.

El polímero injertado se obtiene mediante la reacción de ácidos carboxílicos insaturados y anhídridos de ácido carboxílico, o derivados de estos, con una resina de polietileno o un plastómero, en condiciones de injerto. Los monómeros de injerto, es decir, ácido, anhídrido o derivado, se incorporan a lo largo de la columna de polietileno o plastómero. Cuando el polímero que se injertará es una resina de polietileno, la resina incluye homopolímeros y copolímeros de etileno con propileno, buteno, 4-metil penteno, hexeno, octeno, o mezclas de estos. Preferentemente, el polietileno que se injertará es HDPE o LLDPE. Más preferentemente, el polietileno que se injertará es HDPE.

Cuando el polímero que se injertará es un plastómero, el plastómero incluye copolímeros de etileno con aproximadamente un 2,5 a un 13 %mol de una α-olefina que tiene densidades de 0,85 a 0,92 g/cm<sup>3</sup>. Los plastómeros se producen utilizando metaloceno o catalizadores de un solo sitio. Preferentemente, el plastómero es un copolímero de etileno de buteno-1, hexeno-1, u octeno-1. Dichos plastómeros están disponibles comercialmente de Dow Chemical Company en su línea de polímeros ENGAGETM o de Exxon Chemical Company en su línea de productos EXACTTM.

Los ácidos o anhídridos carboxílicos útiles como monómeros de injerto incluyen compuestos como ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citacónico, ácido mesacónico, anhídrido maleico, ácido o anhídrido 4-metil ciclohex-4-eno-1-,2-dicarboxílico, ácido biciclo(2,2,2,)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, 2-oxa-1,3-dicetospiro(4,4)non-7-eno anhídrido, ácido o anhídrido de biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido o anhídrido tetrahidroftálico, ácido o anhídrido x-metilbiciclo(2,2,1)hept5-eno-2,3-dicarboxílico, anhídrido náutico, anhídrido metil náutico, anhídrido húmico, y metil himic anhídrido. El anhídrido maleico es un monómero de injerto particularmente útil. Los derivados ácido y anhídrido que se pueden utilizar para injertar el polietileno o el polipropileno incluyen maleatos de dialquilo, fumaratos de dialquilo, itaconatos de dialquilo, mesaconatos de dialquilo, citraconatos de dialquilo y crotonatos de alquilo.

El injerto se logra a través de medios térmicos y/o mecánicos de conformidad con los procedimientos conocidos, con o sin un catalizador generador de radical libre como un peróxido orgánico, donde la muestra injertada se prepara calentando una mezcla de la poliolefina o el monómero de injerto, con o sin disolvente, a la vez que se somete a una alta cizalla. Preferentemente, los productos injertados se preparan mediante mezcla por fusión del polietileno o polipropileno en ausencia sustancial de un disolvente, en presencia de un monómero de injerto en un reactor que imparte cizalla, como un extrusor. Los extrusores de dos tornillos como aquellos comercializados por Werner-Pfleiderer con las designaciones ZSK-30, ZSK-53, ZSK-83, ZSK-90 y ZSK-92 son especialmente útiles para realizar la operación de injerto. Preferentemente, la cantidad de comonómero ácido o derivado ácido injertado en el polietileno o polipropileno oscila entre un 0,1 y un 4 por ciento en peso, preferentemente entre un 0,5 y un 3,0 por ciento en peso. Preferentemente, cuando se injerta anhídrido maleico en HDPE o LLDPE, la concentración de anhídrido maleico injertado es de un 0,5 a un 4 por ciento en peso, más preferentemente de un 1 a un 2,5 por ciento en peso. Los índices de fusión de los polímeros de etileno modificados como se miden mediante ASTM D 1238 a 190°C, 2,16 kg oscilan preferentemente entre 1 y 20 dg/min., más preferentemente entre 5 y 18 dg/min.

La reacción de injerto se produce a una temperatura seleccionada para minimizar o evitar la rápida vaporización y pérdidas posteriores del monómero de injerto y cualquier catalizador que se pueda emplear. La concentración de monómero de injerto en el reactor oscila típicamente entre aproximadamente un 1 y aproximadamente un 5% en peso sobre la base del peso total de la mezcla de reacción. Se prefiere un perfil de temperatura donde la temperatura de la fusión de poliolefina aumenta gradualmente a través de la longitud del extrusor/reactor hasta un máximo en la zona de reacción del injerto y disminuye hacia la salida del reactor. La temperatura máxima en el reactor debería ser tal que se evitan las pérdidas significativas por vaporización y/o la descomposición prematura de cualquier catalizador de peróxido. El monómero de injerto y cualquier catalizador se agregan preferentemente en forma ordenada al extrusor/reactor.

El copolímero de baja densidad lineal de etileno-C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> α-olefina y utilizado en la composición de capa de enlace tiene una densidad de 0,910 y 930 g/cm<sup>3</sup>, como se mide mediante ASTM D 792, y un índice de fusión como se mide por ASTM D 1238, condición 190/2,16, entre 0,1 y 25 dg/min, preferentemente entre 0,5 y 5 dg/min, más preferentemente entre 1 y 3 dg/min,

Las composiciones de capa adhesiva pueden comprender, además, aditivos como estabilizantes, absorbentes de UV, desactivadores de metal, tiosinérgicos, carroñeros de peróxido, co-estabilizantes básicos y carroñeros, agentes nucleantes, aclarantes, rellenos convencionales, agentes dispersantes, plastificantes, lubricantes, emulsionantes,

pigmentos, agentes de control de flujo, abrillantadores ópticos, agentes probadores de llama, agentes antiestáticos, agentes espumantes, y mezclas de estos, que se pueden agregar en cantidades bien conocidas por los entendidos en la técnica.

- 5 La capa adhesiva contiene entre un 50 y un 85% en peso, preferentemente, entre un 67 y un 80% en peso del copolímero de baja densidad lineal de etileno-C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> α-olefina; entre un 5 y un 25 % en peso, preferentemente entre un 8 y un 15% en peso del polímero injertado con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o derivado ácido; y entre un 10 y un 30% en peso, preferentemente entre un 10 y un 20% en peso, más preferentemente entre un 12 y un 18% en peso del copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno.

#### Estructuras de capas múltiples

- 10 Se pueden formar estructuras de capas múltiples que incluyen la estructura de dos capas metal/adhesivo. Por ejemplo, se puede unir una capa adhesiva adicional a la capa metálica para formar una estructura A/M/A, donde A es la capa adhesiva y M es la capa metálica. Asimismo, se pueden incluir capas de poliolefina en la estructura de capas múltiples, por ejemplo, se puede formar una estructura P/A/M/A o una estructura P/A/M/A/P donde la capa metálica es la capa central y P es una capa de poliolefina seleccionada individualmente de polipropileno o polietileno.
- 15 Alternativamente, las capas adicionales se pueden agregar a la estructura de dos capas A/M para que una o más de las capas externas sea un metal, por ejemplo, P/A/M, A/P/A/M, M/A/P/A/M. La formación de estas estructuras de capas múltiples puede tener lugar en una sola etapa, es decir, todas las capas se contactan entre sí simultáneamente o en forma independiente.

#### Capas de poliolefina

- 20 Cuando se utilizan capas de poliolefina en las estructuras de capas múltiples, éstas pueden ser polietileno, polipropileno o ambos. Cuando la capa de poliolefina es polipropileno, la capa de polipropileno (PP) incluye, preferentemente, una capa seleccionada de un homopolímero de propileno, un copolímero de propileno con etileno o alfa-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> donde los comonomeros de alfa olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> o etileno están presentes en cantidades hasta un 10% en peso o mezclas de estos. Los homopolímeros y copolímeros de propileno se pueden producir utilizando
- 25 catalizadores Ziegler Natta o de sitio único, por ejemplo, catalizadores de metaloceno. Cuando el polímero de propileno es un copolímero, contiene, preferentemente de un 2 a un 6% en peso de etileno como comonomero. Más preferentemente, la capa de polímero de propileno es un homopolímero de propileno.

- 30 Cuando la poliolefina es polietileno, la capa de polietileno (PE) se selecciona preferentemente de homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno donde el comonomero se elige de α-olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, o mezclas de estas. La capa de polietileno también puede incluir estructuras coextruidas de polietileno con otros copolímeros de etileno tales como copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímero de etileno y acrilato de metilo. Los homopolímeros de etileno y los copolímeros de etileno-α-olefina C<sub>4</sub>-<sub>8</sub> incluyen polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE) y polietileno de alta densidad (HDPE). Se define que VLDPE tiene una densidad entre 0,860 y 0,910 g/cm<sup>3</sup>, como se mide mediante
- 35 ASTM D 792. Se define que LDPE y LLDPE tienen densidades entre 0,910 y 0,930 g/cm<sup>3</sup>. Se define que MDPE tiene una densidad entre 0,930 y 0,945 g/cm<sup>3</sup>. Se define que HDPE tiene una densidad de al menos 0,945 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente entre 0,945 y 0,969 g/cm<sup>3</sup>. Los homopolímeros y copolímeros de etileno tienen, preferentemente, índices de fusión, como se mide mediante ASTM D 1238, condición 190/2,16, entre 0,01 y 400 dg/min., preferentemente entre 0,1 y 200 dg/min., más preferentemente entre 1 y 100 dg/min. Preferentemente, la capa de
- 40 polietileno es LDPE. La capa de poliolefina se puede rellenar con relleno, talco, fibras de vidrio, mica, agentes ignífugos o espumantes.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención; sin embargo, los entendidos en la técnica reconocerán numerosas variaciones dentro del espíritu de la invención y el alcance de las reivindicaciones.

Las composiciones adhesivas de los ejemplos se preparan utilizando los siguientes componentes:

#### 45 EJEMPLO DE CONTROL 1

- En el Ejemplo de Control 1, se preparó una película adhesiva fundida de 0,127 mm (5-mil) mediante una primera mezcla por fusión en un extrusor ZSK-18 de una composición adhesiva que contenía un 74,8% en peso de LLDPE-1, un 10% en peso de Mgraft-1, un 15% en peso de SBS-1, y un 0,2% en peso de ADD-1 y posteriormente mediante la extrusión de la mezcla en un extrusor Killion KL-100 que tenía un perfil de temperatura de 145°C, 155°C, 160°C, y
- 50 170°C.

- La película adhesiva y una banda de aluminio de 0,559 mm (22 mil) se cortaron en cupones de 0,038 x 0,062 metros (1,5" X 3") y se dispuso una muestra, donde la capa superior era la película adhesiva y la capa inferior era el aluminio. Se pre calentaron las barras del sellador térmico Sentinel antes del sellado con calor, cerrando las barras del sellado térmico durante tres segundos con solo la barra superior caliente. Posteriormente, la muestra se selló por calor a
- 55 232,2 °C (450°F) y 0,275 MPag (40 psig) durante un tiempo de contacto de un segundo. Tras el sellado térmico, los cupones se cortaron en bandas de 0,025 x 0,0762 metros (1" X 3") para la prueba de adhesión. La adhesión se determinó como libras por pulgada lineal (PLI) en la muestra con sellado término mediante el método ASTM D1876 en

un probador de tracción Instron, midiendo la fuerza requerida para separar las capas en una configuración T-Peel a una velocidad de deformación de 10 in/minuto.

EJEMPLO 2

5 El Ejemplo 2 es idéntico al Ejemplo de Control 1 excepto que, la temperatura del sellado térmico era de 204,4°C (400°F).

EJEMPLO 3

El Ejemplo 3 es idéntico al Ejemplo 2 excepto que, la muestra se selló con calor durante un tiempo de contacto de tres segundos.

EJEMPLO COMPARATIVO 4

10 El Ejemplo Comparativo 4 es idéntico al Ejemplo de Control 1 excepto que, en la composición adhesiva se utilizó EPR-1 en lugar de SBS-1.

EJEMPLO COMPARATIVO 5

El Ejemplo Comparativo 5 es idéntico al Ejemplo 2 excepto que, en la composición adhesiva se utilizó EPR-1 en lugar de SBS-1.

15 EJEMPLO COMPARATIVO 6

El Ejemplo Comparativo 6 es idéntico al Ejemplo 3 excepto que, en la composición adhesiva se utilizó EPR-1 en lugar de SBS-1.

La Tabla 1 resume los valores de adhesión del Ejemplo de Control 1, los Ejemplos 2 y 3, y los Ejemplos Comparativos 4 a 6.

20

Tabla 1

| Ejemplos             | Adhesión (PLI) | Ejemplos comparativos | Adhesión comparativa Kg/m (PLI) | Mejora de la adhesión (%) |
|----------------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Ejemplo de Control 1 | 6,5            | Ej. Comparativo 4     | 67,7 (3,8)                      | 171                       |
| Ejemplo 2            | 3,7            | Ej. Comparativo 5     | 16,1 (0,9)                      | 411                       |
| Ejemplo 3            | 4,5            | Ej. Comparativo 6     | 30,3 (1,7)                      | 265                       |

25 La Tabla 1 demuestra que el proceso de la invención que utiliza las muestras que contienen un adhesivo a base de SBS/PE injertado no solo brinda buenos valores de adhesión a temperaturas de contacto bajas y tiempo, sino que también demuestra una mejor retención de la adhesión a temperaturas de contacto bajas en un intervalo de tiempos de contacto, en relación con los adhesivos a base de EPR.

EJEMPLO DE CONTROL 7

El Ejemplo de Control 7 es idéntico al Ejemplo de Control 1 excepto que, se utilizó una composición adhesiva, Mgraft-2 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO 8

30 El Ejemplo 8 es idéntico al Ejemplo 2 excepto que, en la composición adhesiva se utilizó Mgraft-2 en lugar de Mgraft1.

EJEMPLO 9

El Ejemplo Comparativo 9 es idéntico al Ejemplo 3 excepto que, en la composición adhesiva se utilizó Mgraft-2 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO COMPARATIVO 10

35 El Ejemplo Comparativo 10 es idéntico al Ejemplo Comparativo 4 excepto que, en una composición adhesiva, se utilizó Mgraft-2 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO COMPARATIVO 11

El Ejemplo Comparativo 11 es idéntico al Ejemplo Comparativo 5 excepto que, en una composición adhesiva, se utilizó Mgraft-2 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO COMPARATIVO 12

El Ejemplo Comparativo 12 es idéntico al Ejemplo Comparativo 6 excepto que, en una composición adhesiva, se utilizó Mgraft-2 en lugar de Mgraft-1.

5 La Tabla 2 resume los valores de adhesión del Ejemplo de Control 7, los Ejemplos 8 y 9, y los Ejemplos Comparativos 10 a 12.

Tabla 2

| Ejemplos         | Adhesión (PLI) | Ejemplos comparativos | Adhesión comparativa Kg/m (PLI) | Mejora de la adhesión (%) |
|------------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Ej. de Control 7 | 6,9            | Ej. Comparativo 10    | 53,5 (3,0)                      | 230                       |
| Ejemplo 8        | 3,8            | Ej. Comparativo 11    | 25,0 (1,4)                      | 271                       |
| Ejemplo 9        | 4,9            | Ej. Comparativo 3 12  | 25,0 (1,4)                      | 350                       |

10 La Tabla 2 demuestra que el proceso de la invención que utiliza las muestras que contienen un adhesivo a base de SBS/PE injertado no solo brinda buenos valores de adhesión a temperaturas de contacto bajas y tiempo, sino que también demuestra una mejor retención de la adhesión a temperaturas de contacto bajas en un intervalo de tiempos de contacto, en relación con los adhesivos a base de EPR.

EJEMPLO DE CONTROL 13

El Ejemplo de Control 13 es idéntico al Ejemplo de Control 1 excepto que, en la composición adhesiva, se utilizó Mgraft-3 en lugar de Mgraft-1.

15 EJEMPLO 14

El Ejemplo Comparativo 14 es idéntico al Ejemplo 2 excepto que, en la composición adhesiva se utilizó Mgraft-3 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO 15

20 El Ejemplo Comparativo 15 es idéntico al Ejemplo 3 excepto que, en la composición adhesiva se utilizó Mgraft-3 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO COMPARATIVO 16

El Ejemplo Comparativo 16 es idéntico al Ejemplo Comparativo 4 excepto que, en una composición adhesiva, se utilizó Mgraft-3 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO COMPARATIVO 17

25 El Ejemplo Comparativo 17 es idéntico al Ejemplo Comparativo 5 excepto que, en una composición adhesiva, se utilizó Mgraft-3 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO COMPARATIVO 18

El Ejemplo Comparativo 18 es idéntico al Ejemplo Comparativo 6 excepto que, en una composición adhesiva, se utilizó Mgraft-3 en lugar de Mgraft-1.

30 La Tabla 3 resume los valores de adhesión del Ejemplo de Control 13, los Ejemplos 14 y 15, y los Ejemplos Comparativos 16-18.

Tabla 3

| Ejemplos       | Adhesión (PLI) | Ejemplos Comparativos | Adhesión comparativa Kg/m (PLI) | Mejora de la adhesión (%) |
|----------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Ej. de Control | 6,3            | Ej. Comparativo 16    | 26,8 (1,5)                      | 420                       |
| Ejemplo 14     | 3,4            | Ej. Comparativo 17    | 8,9 (0,5)                       | 680                       |
| Ejemplo 15     | 4,2            | Ej. Comparativo 18    | 16,1 (0,9)                      | 467                       |

La Tabla 3 demuestra que el proceso de la invención que utiliza las muestras que contienen un adhesivo a base de SBS/plastómero injertado no solo brinda buenos valores de adhesión a temperaturas de contacto bajas y tiempo, sino que también demuestra una mejor retención de la adhesión a temperaturas de contacto bajas en un intervalo de tiempos de contacto, en relación con los adhesivos a base de EPR.

5 EJEMPLO DE CONTROL 19

El Ejemplo de Control 19 es idéntico al Ejemplo de Control 1 excepto que, en la composición adhesiva, se utilizó Mgraft-4 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO 20

El Ejemplo 20 es idéntico al Ejemplo 2 excepto que, en la composición adhesiva se utilizó Mgraft-4 en lugar de

10 Mgraft-1.

EJEMPLO 21

El Ejemplo 21 es idéntico al Ejemplo 3 excepto que, en la composición adhesiva se utilizó Mgraft-4 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO COMPARATIVO 22

15 El Ejemplo Comparativo 22 es idéntico al Ejemplo Comparativo 4 excepto que, en una composición adhesiva, se utilizó Mgraft-4 en lugar de Mgraft-1.

EJEMPLO COMPARATIVO 23

El Ejemplo Comparativo 23 es idéntico al Ejemplo Comparativo 5 excepto que, en una composición adhesiva, se utilizó Mgraft-4 en lugar de Mgraft-1.

20 EJEMPLO COMPARATIVO 24

El Ejemplo Comparativo 24 es idéntico al Ejemplo Comparativo 6 excepto que, en una composición adhesiva, se utilizó Mgraft-4 en lugar de Mgraft-1. La Tabla 4 resume los valores de adhesión del Ejemplo de Control 19, los Ejemplos 20 y 21, y los Ejemplos Comparativos 22 a 24.

Tabla 4

| Ejemplos          | Adhesión (PLI) | Ejemplos Comparativos | Adhesión comparativa Kg/m (PLI) | Mejora de la adhesión (%) |
|-------------------|----------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------|
| Ej. de Control 19 | 5,7            | Ej. Comparativo 22    | 103,4 (5,8)                     | 98                        |
| Ejemplo 20        | 3,9            | Ej. Comparativo 23    | 3,6 (0,5)                       | 780                       |
| Ejemplo 21        | 3,7            | Ej. Comparativo 24    | 42,8 (2,4)                      | 154                       |

25 La Tabla 4 demuestra que el proceso de la invención que utiliza las muestras que contienen un adhesivo a base de SBS/plastómero injertado no solo brinda buenos valores de adhesión a temperaturas de contacto bajas y tiempo, sino que también demuestra una mejor retención de la adhesión a temperaturas de contacto bajas en un intervalo de tiempos de contacto, en relación con los adhesivos a base de EPR.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso que comprende:

5 - poner en contacto una capa adhesiva que tiene un primer lado y un segundo lado, en su primer lado con una capa metálica que tiene un primer lado y un segundo lado, en su primer lado a una temperatura de 162,8 °C a 218,3 °C (325°F a 425°F) por un tiempo de contacto de 0,5 a 5,0 segundos, adhiriendo la capa adhesiva a la capa metálica para formar una estructura de capas múltiples.

la capa adhesiva, que comprende:

- 10 (a) entre un 45 y un 85 % en peso de un copolímero de densidad baja lineal de  $\alpha$ -olefina etileno-C<sub>4-8</sub>;
- (b) entre un 5 y un 25% en peso de un polímero injertado con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o derivado ácido; o
- (c) entre un 10 y un 30% en peso de un copolímero de tres bloques de estireno-butadieno-estireno que tiene un MI de 5 a 15 medido de conformidad con ASTM D1238 (200° C; 5 kg).

2. El proceso de la reivindicación 1, donde la temperatura oscila entre 176,7°C y 215,6°C (350°F y 420°F).

3. El proceso de la reivindicación 1 donde el tiempo de contacto es de 0,5 y 2,5 segundos.

15 4. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además que la capa adhesiva y la capa metálica están en contacto a una presión ente 0,069 MPa y 0,345 MPa (10 psig a 50 psig).

20 5. El proceso de la reivindicación 1 que comprende, además, poner en contacto una segunda capa adhesiva que tiene un primer lado y un segundo lado, en su primer lado a una temperatura entre 162,8°C y 218,3°C (325°F y 425°F), con el segundo lado de la capa metálica durante un tiempo de contacto entre 0,5 y 5,0 segundos, adhiriendo la segunda capa adhesiva a la capa metálica, donde la estructura de capas múltiples tiene la forma A/M/A, donde A es la capa adhesiva y M es el metal.

25 6. El proceso de la reivindicación 5 que comprende, además, poner en contacto capas de poliolefina que tienen un primer lado y un segundo lado, en sus primeros lados a una temperatura entre 162,8°C y 218,3°C (325° y 425°F), con los segundos lados de las segundas capas adhesivas durante un tiempo de contacto de 0,5 a 5,0 segundos, adhiriendo las capas de poliolefina a las capas adhesivas, donde la estructura de capas múltiples tiene la forma P/A/M/A/P, donde P es la capa de poliolefina.

30 7. El proceso de la reivindicación 1 que comprende, además, poner en contacto una capa de poliolefina que tiene un primer lado y un segundo lado, en su primer lado a una temperatura entre 162,8°C y 218,3°C (325°F y 425°F), con el segundo lado de la capa adhesiva durante un tiempo de contacto entre 0,5 y 5,0 segundos, adhiriendo la capa de poliolefina a la capa adhesiva, donde la estructura de capas múltiples tiene la forma P/A/M, donde A es la capa adhesiva, M es la capa metálica y P es la capa de poliolefina.

35 8. El proceso de la reivindicación 7, que comprende, además, poner en contacto una segunda capa adhesiva que tiene un primer lado y un segundo lado, en su primer lado con el segundo lado de la capa de poliolefina, y poner en contacto una segunda capa metálica que tiene un primer lado y un segundo lado, en su primer lado con el segundo lado de la segunda capa adhesiva, a una temperatura de 162,8°C y 218,3°C (325°F y 425°F), durante un tiempo de contacto de 0,5 a 5,0 segundos, adhiriendo la segunda capa adhesiva a la capa de poliolefina y la segunda capa metálica a la segunda capa adhesiva, donde la estructura de capas múltiples tiene la forma M/A/P/A/M.