

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 348**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/32** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**C08F 255/02** (2006.01)

**C08F 291/02** (2006.01)

**B32B 7/10** (2006.01)

**C09J 123/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2011 PCT/US2011/053887**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12044768**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011 E 11773593 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016 EP 2621724**

54 Título: **Composición de injerto para capas de unión mejoradas**

30 Prioridad:

**29.09.2010 US 924540**

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

**19.12.2016**

73 Titular/es:

**EQUISTAR CHEMICALS, LP. (100.0%)  
1221 McKinney Street, Suite 700  
Houston, TX 77010, US**

72 Inventor/es:

**BOTROS, MAGED, G.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 594 348 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de injerto para capas de unión mejoradas.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un proceso para obtener composiciones injertadas, en particular composiciones útiles en adhesivos para la unión de capas para la fabricación de estructuras multicapa.

Antecedentes de la invención

10 Los adhesivos para la unión de capas se utilizan para unir poliolefinas con sustratos disímiles en estructuras multicapa coextruidas, en particular para películas sopladas y fundidas, recubrimiento por extrusión, moldeado por soplado, extrusión de láminas, alambres y cables, cañerías y otras aplicaciones industriales. El adhesivo para la unión de capas típicamente comprende una resina base de poliolefina, que es el componente predominante, y una poliolefina injertada. La poliolefina injertada se produce haciendo reaccionar una poliolefina con un monómero insaturado a temperaturas elevadas con o sin un iniciador de radicales libres. Los adhesivos para la unión de capas disponibles incluyen las resinas Plexar®, un producto de Equistar Chemicals, LP, que son poliolefinas modificadas con anhídrido.

20 Además de la resina base y la poliolefina injertada, los adhesivos para la unión de capas comúnmente incluyen otras resinas poliméricas o aditivos para proporcionar una mejor adhesión, claridad u otros beneficios. Normalmente, hay contrapartidas. Por ejemplo, las modificaciones que mejoran la adhesión a menudo reducen la claridad y viceversa.

25 Los elastómeros –copolímeros aleatorios o en bloque– se incluyen comúnmente en las composiciones adhesivas para la unión de capas para mejorar la compatibilidad, aumentar la adhesión o impartir otros beneficios. Los copolímeros en bloque en base a estireno, por ejemplo, se han utilizado para mejorar la adhesión en estructuras multicapa que requieren la unión de polietileno con un polímero estirénico (Publ. de Sol. de Pat. de los EE.UU. Nos. 2007/0071988 y 2007/0167569).

30 Otros elastómeros comúnmente utilizados incluyen elastómeros de olefina, tales como goma de etileno-propileno (EPR) o goma de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM). Muchas referencias enseñan a mezclar un elastómero de olefina con otros componentes adhesivos para la unión de capas (ver, por ejemplo, las Publ. de Sol. de Pat. de los EE.UU. Nos. 2004/0097637, 2008/0032148, 2009/0035594 y 2010/0174036), pero ninguna de estas referencias sugiere hacer reaccionar el elastómero de olefina con la poliolefina injertada durante la fabricación de la poliolefina injertada.

35 La claridad de las películas multicapa a menudo constituye un problema, en particular para la industria del envasado de alimentos. Los envoltorios para carne y queso, tentempiés, mezclas para hornear y muchos otros usos requieren capas de barrera (por ejemplo, EVOH, poliamidas, poliolefinas) para evitar la transmisión de oxígeno y/o humedad y obtener estas estructuras con una alta claridad constituye un desafío formidable. Aditivos, tales como los modificadores bicíclicos de la Publ. de Sol. de Pat. de los EE.UU. No. 2007/0054142 a veces se emplean para mejorar la claridad sin sacrificar la adhesión.

45 La Publ. de Sol. de Pat. de los EE.UU. No. 2010/0174036 enseña que los adhesivos para la unión de capas útiles para películas multicapa que tienen un equilibrio favorable entre claridad y adhesión pueden obtenerse mezclando, de manera secuencial, una poliolefina injertada ("maleada"), un elastómero de poliolefina y LLDPE. Aquí tampoco se sugiere la reacción del elastómero de poliolefina con la poliolefina injertada.

50 El documento GB 1422553 se refiere a una composición de recubrimiento adhesiva termocontraíble que comprende un polímero de 10 a 300 MFR injertado con 0,1 a 50 por ciento en peso de un monómero en una reacción de extrusor en donde dicho polímero injertado tiene una MFR al menos 25 por ciento más alta que dicho polímero antes del injerto.

55 El documento US 4198 327 se refiere a una composición que tiene una adhesión mejorada a materiales sólidos polares que comprende (A) 99 a 70 partes en peso de una poliolefina cristalina modificada que tiene injertado un monómero seleccionado del grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados y sus anhídridos, ésteres, amidas, imidas y sales de metal y que contiene el injerto de monómero en una cantidad de 0,001 a 3% en peso en base a la cantidad total de la poliolefina cristalina y el monómero de injerto; y

60 (B) 1 a 30 partes en peso de un elastómero de hidrocarburo.

El documento WO 96/30455 se refiere a composiciones adhesivas formadas mezclando polietileno con una densidad muy baja de 0,86 a 0,91 con polietileno que tiene una densidad de 0,91 a 0,935 junto con un elastómero de hidrocarburo. Preferiblemente se encuentra presente el injerto ácido de cualquiera de los componentes.

5 El documento WO 2009/035885 se refiere a una composición que comprende el producto de reacción de una mezcla que comprende A) al menos un polímero en base a etileno funcionalizado formado mediante la reacción de un polímero en base a etileno con al menos un compuesto que contiene anhídrido y/o al menos un compuesto que contiene ácido carboxílico; B) al menos un polímero en base a etileno; C) al menos un compuesto que contiene anhídrido. El componente B está presente en una cantidad mayor o 10 igual que 40 por ciento en peso en base al peso total de la mezcla.

10 El documento US 2008/163978 se refiere a procesos de extrusión y laminación en donde se unen capas de metal y poliolefina a través de un adhesivo para la unión de capas que comprende una resina base y dos polímeros de etileno funcionalizados.

15 Se necesitan composiciones adhesivas para la unión de capas mejoradas adecuadas para su uso en la fabricación de estructuras multicapa con buena adhesión y alta claridad. Un abordaje valioso evitaría los aditivos costosos y las concesiones en cuanto al rendimiento. Idealmente, los adhesivos para la unión de capas mejorados podrían obtenerse usando materiales de partida económicos, equipos comúnmente utilizados y técnicas conocidas.

20 Compendio de la invención

25 En un aspecto, la invención se refiere a un proceso para fabricar composiciones de injerto (en adelante denominadas a veces "composiciones de injerto [de poliolefina/elastómero]") útiles para adhesivos para la unión de capas. Las composiciones comprenden el producto de reacción de una poliolefina injertada viva y un elastómero de olefina. El proceso comprende calentar una poliolefina y un monómero insaturado en condiciones efectivas para producir una poliolefina injertada viva y luego hacer reaccionar adicionalmente la poliolefina injertada y toda poliolefina y/o monómero insaturado residual con un elastómero de olefina. Sorprendentemente, la eficiencia del injerto mejora radicalmente por la presencia del elastómero de olefina y el uso del paso de reacción adicional.

30 Los adhesivos para la unión de capas incluyen las composiciones de injerto y películas y láminas multicapa que incorporan los adhesivos. La composición de injerto, cuando se formula como un adhesivo para la unión de capas a una concentración relativamente baja, proporciona estructuras multicapa con una combinación inesperada de buena adhesión y alta claridad.

35 Descripción detallada de la invención

Las composiciones de injerto comprenden productos de reacción de una poliolefina injertada viva y un elastómero de olefina.

40 Las poliolefinas injertadas vivas adecuadas para su uso en la fabricación de las composiciones de injerto se obtienen haciendo reaccionar poliolefinas con monómeros insaturados a temperaturas elevadas, con o sin un iniciador de radicales libres, en condiciones efectivas para injertar unidades de monómero insaturado en la estructura principal de la poliolefina.

45 Las poliolefinas adecuadas para la fabricación de poliolefinas injertadas vivas incluyen polietilenos de alta densidad (HDPE), polietilenos de media densidad (DPE), polietilenos de baja densidad (LDPE), polietilenos de baja densidad lineales (LLDPE), polipropilenos, copolímeros de etileno-propileno, polipropilenos modificados por impacto y similares y mezclas de los mismos. Las poliolefinas preferidas para la fabricación de la poliolefina injertada son polietilenos, en particular HDPE y LLDPE y especialmente HDPE.

50 Un monómero insaturado reacciona con la poliolefina para producir la poliolefina injertada. También son bien conocidos monómeros insaturados adecuados. Monómeros insaturados preferidos son ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y derivados ácidos, en particular ésteres, anhídridos, sales ácidas y similares. Ejemplos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido norborn-5-eno-2,3-dicarboxílico, anhídrido náutico, anhídrido hímico y similares y mezclas de los mismos. El anhídrido maleico es particularmente preferido. Otros monómeros insaturados adecuados se describen en las Publ. de Sol. de Pat. de los EE.UU. Nos. 2004/0097637 y 2007/0054142.

60 Las cantidades relativas de monómero insaturado y poliolefina utilizadas variarán y dependerán de factores tales como la naturaleza de la poliolefina y el monómero insaturado, las condiciones de reacción, los equipos disponibles y otros factores. Normalmente, el monómero insaturado se utiliza en una cantidad en el rango de 0,1 a 15%p.,

preferiblemente de 0,5 a 6%p. y aun más preferiblemente de 1 a 3%p., en base a la cantidad de poliolefina injertada viva producida.

El injerto se logra de acuerdo con procedimientos conocidos, generalmente calentando una mezcla de la poliolefina y el o los monómeros insaturados. Más típicamente, la poliolefina injertada se prepara fundiendo y mezclando la poliolefina con el monómero insaturado en un extrusor/reactor que imparte esfuerzo cortante. Los extrusores de doble tornillo, tales como los comercializados por Coperion con las designaciones ZSK-53, ZSK-83, ZSK-90 y ZSK-92, son especialmente útiles para realizar el paso de injertar. Puede emplearse un iniciador de radicales libres, tal como un peróxido orgánico, pero no es necesario.

El injerto del monómero insaturado y la poliolefina para generar la poliolefina injertada viva se lleva a cabo a temperaturas elevadas, preferiblemente en el rango de 180°C a 400°C, más preferiblemente de 200°C a 375°C y aun más preferiblemente de 230°C a 350°C. Las tasas de corte en el extrusor pueden variar en un amplio rango, preferiblemente de 30 a 1000 rpm, más preferiblemente de 100 a 600 rpm y aun más preferiblemente de 200 a 400 rpm.

"Poliolefina injertada viva" quiere decir una poliolefina injertada que puede reaccionar adicionalmente con el elastómero de olefina agregado y con cualquier poliolefina, monómero insaturado y/o iniciador de radicales libres residual utilizado para obtener la poliolefina injertada. Las poliolefinas injertadas comercialmente disponibles no son "vivas" porque el contenido de radicales libres ya ha reaccionado o se ha aplacado durante la elaboración del producto, típicamente durante la granulación. Una poliolefina injertada viva contiene especies de radicales libres activas generadas térmicamente mediante reducción de la viscosidad o a partir de la descomposición de peróxido. El contenido de radicales residual permite que la reacción continúe tras la combinación de la poliolefina injertada recién hecha, normalmente mientras aún está fundida, con un elastómero de olefina agregado. Uno o más de la poliolefina injertada, el elastómero de olefina, la poliolefina residual y el monómero insaturado residual pueden participar en esta reacción secundaria.

Por lo tanto, en el segundo paso del proceso para obtener la composición de injerto, la poliolefina injertada viva (y cualquier poliolefina y/o monómero insaturado residual) se hace reaccionar con un elastómero de olefina. Esta reacción puede llevarse a cabo utilizando cualquier reactor adecuado. De manera conveniente, la reacción se lleva a cabo combinando la poliolefina injertada viva recientemente preparada con el elastómero de olefina en un extrusor/reactor que imparte esfuerzo cortante, tal como se describió anteriormente. En un abordaje particularmente preferido, la poliolefina injertada viva se transfiere aún fundida desde una salida de un primer extrusor directamente a un segundo extrusor en el cual se produce una reacción con el elastómero de olefina.

La cantidad de elastómero de olefina utilizada depende de la naturaleza del elastómero y la poliolefina injertada, las propiedades de las capas de unión, las condiciones de reacción, los equipos y otros factores. Sin embargo, en general la cantidad de elastómero utilizada se encontrará en el rango de 5 a 60%p., más preferiblemente de 20 a 50%p. y más preferiblemente de 30 a 40%p., en base a la cantidad de composición de injerto producida.

La poliolefina injertada viva y el elastómero de olefina reaccionan a temperatura elevada, preferiblemente a temperaturas en el rango de 120°C a 300°C, más preferiblemente de 135°C a 260°C y aun más preferiblemente de 150°C a 230°C. Preferiblemente, la temperatura para la reacción utilizada para obtener esta composición de injerto es más baja que la utilizada para obtener la poliolefina injertada viva. Las tasas de corte en el extrusor para este paso pueden variar en un amplio rango, preferiblemente de 30 a 1000 rpm, más preferiblemente de 100 a 600 rpm y aun más preferiblemente de 200 a 400 rpm.

La composición de injerto [de poliolefina/elastómero] resultante se aplaca y granula convenientemente en este momento, pero puede combinarse inmediatamente después de la preparación con resina base como se describe adicionalmente a continuación.

Elastómeros de olefina adecuados incluyen goma de etileno-propileno (EPR), goma de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) y similares y mezclas de las mismas. Tal como se utiliza en la presente, "elastómero" se refiere a productos que tienen propiedades similares a la goma y escasa o ninguna cristalinidad. Preferiblemente, los elastómeros de olefina contienen de 10 a 80%p. de unidades recurrentes de etileno. Los elastómeros de olefina más preferidos contienen de 10 a 70%p. de unidades de etileno. Los elastómeros de olefina comercialmente disponibles incluyen Buna® EP T2070 (68% etileno, 32% propileno), Buna EP T2370 (3% norbomeno de etileno, 72% etileno, 25% propileno) y Buna EP T2460 (4% norbomeno de etileno, 62% etileno y 34% propileno) de Lanxess Corporation y Vistalon® 707 (72% etileno, 28% propileno), Vistalon 722 (72% etileno, 28% propileno) y Vistalon 828 (60% etileno, 40% propileno) de ExxonMobil Chemical. Elastómeros de etileno-propileno adecuados también incluyen los elastómeros Vistamaxx® de ExxonMobil Chemical, en particular los grados 6100, 1100 y 3000, y los elastómeros Versify® de Dow Chemical, en particular los grados DP3200.01, DP3300.01 y DP3400.01, que tienen

un contenido de etileno de 9, 12 y 15%p., respectivamente. Gomas de EPDM adicionales incluyen la goma de hidrocarburo Nordel de Dow, por ejemplo, los grados 3722P, 4760P y 4770R.

5 Sorprendentemente he encontrado que pueden alcanzarse altas eficiencias de injerto cuando las poliolefinas injertadas vivas se hacen reaccionar adicionalmente con un elastómero de olefina. Normalmente, el injerto de poliolefina se lleva a cabo menos que cuantitativamente. Por ejemplo, en un proceso típico para injertar anhídrido maleico en polietileno de alta densidad, la eficiencia normalmente varía de 80 a 85% (ver los Ejemplos comparativos 5-11 ). Por el contrario, la conversión casi cuantitativa del monómero insaturado puede lograrse cuando una poliolefina injertada viva se hace reaccionar adicionalmente con un elastómero de olefina (ver el Ejemplo A más adelante).

15 Preferiblemente, al menos 90%p., más preferiblemente al menos 95%p. y aun más preferiblemente al menos 98%p. del monómero insaturado se incorpora a la composición de injerto. La cantidad incorporada puede medirse mediante métodos químicos en húmedo (titulación, etc.) o más preferiblemente mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de acuerdo con métodos que son bien conocidos en la técnica.

20 La composición de injerto preferiblemente exhibe una absorción débil pero característica, posiblemente una absorción de carbonilo, en el espectro infrarrojo en el rango de 1700 a 1750  $\text{cm}^{-1}$ , preferiblemente de 1725 a 1735  $\text{cm}^{-1}$  y aun más preferiblemente a aproximadamente 1730  $\text{cm}^{-1}$ .

25 La composición de injerto es un componente valioso de un adhesivo para la unión de capas. Los adhesivos para la unión de capas de la invención comprenden de 2 a 50%p. del injerto [de poliolefina/elastómero] y de 50 a 98%p. de una resina base (también denominada una resina "de dilución"). Adhesivos más preferidos para la unión de capas comprenden de 5 a 30%p. de la composición de injerto y de 70 a 95%p. de la resina base. Los adhesivos más preferidos comprenden de 15 a 25%p. de la composición de injerto y de 75 a 85%p. de la resina base. Una ventaja de las composiciones de injerto, elaboradas más adelante, es la capacidad de usar una concentración relativamente baja en los adhesivos para la unión de capas y, a la vez, alcanzar una buena adhesión y alta claridad (ver los Ejemplos 1-4 más adelante).

30 Las resinas base adecuadas para los adhesivos para la unión de capas incluyen homopolímeros de etileno; copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ , carboxilatos de vinilo y acrilatos de alquilo; terpolímeros de etileno y propileno con monómeros de dieno; homopolímeros de propileno; poliisobutileno; y copolímeros de isobutileno e isopreno. Los homopolímeros y copolímeros de etileno pueden incluir LDPE; MDPE; HDPE; LLDPE; polietileno de muy baja densidad; polietileno de ultra baja densidad; copolímeros de etileno-vinil acetato (EVA); copolímeros de etileno-acrilato tales como copolímero de etileno-etil acrilato y copolímeros de etileno-n-butil acrilato; y mezclas de los mismos.

35 El LLDPE es una resina base preferida. En particular, el LLDPE es preferiblemente un copolímero de etileno y 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Preferiblemente, el LLDPE tiene una densidad en el rango de 0,895 a 0,925  $\text{g}/\text{cm}^3$  y un índice de fusión ( $M_l$ ) en el rango de 0,5 a 5 g/10 min, más preferiblemente de 0,8 a 2,5 g/10 min. Resinas base de LLDPE adecuadas incluyen las resinas Petrothene® serie GA502, GA503, GA602 y GA616, que son productos de Equistar Chemicals, LP.

40 En un aspecto preferido, el proceso para la preparación de la composición de injerto [de poliolefina/elastómero] se integra con un proceso para la preparación de la resina base. En este proceso, polvo de polietileno recién preparado (por ejemplo, LLDPE) se mezcla en línea con la composición de injerto para generar una mezcla que es útil como un concentrado de color o como un adhesivo para la unión de capas. La composición de injerto puede estar en forma de gránulos o puede combinarse con la resina base en polvo inmediatamente después de producida la composición de injerto. En cualquier caso, el proceso "el línea" proporciona productos con un historial térmico reducido y, con frecuencia, propiedades mejoradas (ver la Pat. de los EE.UU. No. 7.064.163).

45 Además de la resina base y la composición de injerto, el adhesivo para la unión de capas puede incluir otros componentes comúnmente utilizados, incluidos promotores de la adhesión, polímeros elastoméricos, inhibidores de UV, antioxidantes, estabilizantes térmicos y similares. Véanse algunos ejemplos de estos en la Publ. de Sol. de Pat. de los EE.UU. No. 2004/0097637.

50 Un adhesivo para la unión de capas particularmente preferido comprende de 5 a 30%p., preferiblemente de 15-25%, de una composición de injerto particular y 70-95%p., preferiblemente 75-85%p., de LLDPE como la resina base. Esta composición de injerto se obtiene injertando anhídrido maleico en HDPE, con posterior reacción adicional de la poliolefina injertada viva con EPR o EPDM, en particular EPR. Estas composiciones proporcionan una buena adhesión y alta claridad con menos material injertado de lo que comúnmente se necesita cuando simplemente se mezclan EPR o EPDM con un HDPE injertado (ver, por ejemplo, los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos comparativos 5-11 más adelante). Los adhesivos para la unión de capas son útiles para unir materiales disímiles en estructuras

multicapa, en particular películas, láminas, tubos y otros productos. En particular, los adhesivos son útiles para unir sustratos de plástico, madera, vidrio, papel, material compuesto y metal. Pueden utilizarse en procesos de laminación, extrusión (o coextrusión), extrusión de láminas, recubrimiento por extrusión, moldeado por inyección, moldeado por soplado, termoformado por fusión y otros procesos.

5 Los adhesivos son útiles en particular para fabricar películas y láminas multicapa, incluidas películas de barrera. Las películas multicapa tienen al menos dos capas, además de la capa de adhesivo, que une las otras capas. Normalmente, al menos una capa hace de capa de barrera. Las películas multicapa, típicamente obtenidas mediante coextrusión, con frecuencia incluyen una capa de poliolefina, tal como LDPE, LLDPE, HDPE, EVA, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-éster de ácido acrílico, copolímeros de etileno-éster de ácido metacrílico, ionómeros y similares. Las resinas de barrera utilizadas son típicamente resinas de etileno-alcohol vinílico (EVOH) o poliamida tales como nylon.

15 Las películas de barrera multicapa se utilizan ampliamente para el envasado de alimentos y, en la mayoría de estas aplicaciones, la claridad y una alta adhesión son importantes. Las aplicaciones en el campo del envasado de alimentos incluyen bolsas con forma, fundas y envoltorios para envasar productos de carne vacuna y de aves de corral. También pueden utilizarse para tentempiés, cereales, mezclas para hornear y similares. También pueden ser útiles para envases aptos para cocinar.

20 El análisis de la interfaz entre el adhesivo y las capas de barrera en estructuras de barrera multicapa revela interesantes atributos de las capas de unión de la invención. La microscopía electrónica de barrido (SEM), por ejemplo, muestra una unión estrecha, casi perfecta, en la interfaz adhesivo-EVOH. Cuando se utiliza en cambio una mezcla de HDPE injertado y EPR para fabricar el adhesivo, la interfaz queda resaltada y es más visible. Las diferencias son también evidentes cuando se utiliza microscopía de fuerza atómica (AFM) para analizar la interfaz. Las capas de unión pueden proporcionar una interfaz homogénea, ininterrumpida, casi perfecta que es coherente con una buena adhesión y alta claridad. Por el contrario, cuando se utiliza una mezcla de HDPE injertado y EPR para fabricar el adhesivo, la AFM muestra que la interfaz incluye una región interfase discreta entre el adhesivo y la capa de barreras que es coherente con una buena adhesión, pero que también puede contribuir a reducir la claridad.

30 Los adhesivos para la unión de capas pueden utilizarse en numerosas estructuras de película de barrera multicapa, incluidas estructuras que tienen cinco, siete, nueve o más capas. Estructuras multicapa ilustrativas incluyen las siguientes, donde "FCL" representa una capa de contacto con los alimentos tal como LDPE, LLDPE, EVA, copolímero de etileno-ácido acrílico o éster, copolímero de etileno-ácido metacrílico o éster, ionómeros o similares:

35 HDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / HDPE  
 HDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / HDPE  
 EVOH / adhesivo / HDPE / adhesivo / EVOH  
 LDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / FCL  
 LDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / FCL  
 40 LLDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / FCL  
 LLDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / FCL  
 HDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / FCL  
 HDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / FCL

45 Algunas de las estructuras de película sellables comúnmente utilizadas incluyen:

LLDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / sellante  
 HDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / sellante  
 HDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / sellante

50 Donde la capa sellante es, por ejemplo, EVA, LLDPE o ionómero.

EJEMPLO A: Composición de injerto [de HDPE/EPR]

55 Se agregan polietileno de alta densidad (densidad: 0,957 g/cm<sup>3</sup>; HLMI = 3 g/10 min.) y anhídrido maleico (2,0%p. en base a los reactivos cargados) en un primer extrusor de doble tornillo Coperion ZSK-92 con zonas calentadas a temperaturas que varían de 450°F a 660°F (230 a 350°C) y funcionando a tasas de corte en el rango de 200 a 400 rpm para producir un HDPE injertado. El producto fundido sale del primer extrusor e inmediatamente ingresa en un segundo extrusor de doble tornillo ZSK-92, donde se combina y hace reaccionar con goma de etileno-propileno (Vistalon® 722, producto de ExxonMobil Chemical que tiene 72%p. de unidades recurrentes de etileno, 35%p. de EPR en base a las cantidades combinadas de HDPE injertado y EPR). Condiciones en el segundo extrusor: rango de temperatura: 300°F a 450°F (150 a 230°C); tasa de corte: 200 a 400 rpm. El producto de injerto [de HDPE/EPR] resultante se enfría y granula.

Mediante análisis por FTIR (espectrómetro de FTIR Nexus 870 de Thermo Scientific) de una muestra de película polimérica prensada, la composición de injerto [de HDPE/EPR] tiene 1,4%p. de anhídrido maleico injertado (mediante comparación de la intensidad de la absorbancia en  $1790\text{ cm}^{-1}$  con un trazado de calibración estándar), lo que corresponde esencialmente a una eficiencia del injerto cuantitativa. Se analizan pasadas similares adicionales con una alimentación de 2,0%p. de anhídrido maleico mediante FTIR y se encuentra que tienen un contenido de anhídrido maleico injertado que varía de 1,30 a 1,83%p., cada uno de los cuales representa una eficiencia del injerto cuantitativa (o casi cuantitativa).

El espectro de la FTIR también muestra una débil absorción de hombro en el rango de  $1720$  a  $1740\text{ cm}^{-1}$ , centrada en aproximadamente  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Esta absorción no se observa en un espectro registrado comparativo para el HDPE injertado preparado para su uso en los Ejemplos comparativos 5-11 que figuran a continuación.

#### EJEMPLOS 1-4

##### Adhesivos para la unión de capas a partir de injerto [de HDPE/EPR]

La composición de injerto [de HDPE/EPR] granulada del Ejemplo A (20-28%p.; ver cantidad en Tabla 1) se funde y mezcla en el extrusor a  $200$ - $240^\circ\text{C}$  y  $210$ - $250$  rpm con antioxidante Irganox 1010 (0,1%p.), antioxidante Irgafos 168 (0,1%p.) y un LLDPE en base a 1-hexeno (densidad:  $0,918\text{ g/cm}^3$ ;  $\text{Ml}_2$ :  $2,0\text{ g/10 min.}$ , resto hasta 100%p.) para producir un adhesivo para la unión de capas.

#### EJEMPLOS COMPARATIVOS 5-11

##### Adhesivos para la unión de capas a partir de mezclas secas o fundidas de HDPE injertado, EPR y LLDPE

Para las muestras "mezcladas en seco", los gránulos de HDPE injertado se combinan con Irganox 1010 (0,1%p.), Irgafos 168 (0,1%p.), gránulos de LLDPE en base a 1-hexeno (densidad:  $0,918\text{ g/cm}^3$ ;  $\text{Ml}_2$ :  $2,0\text{ g/10 min.}$ , 80%p.) y gránulos de EPR (Vistalon® 722, 8-20%p.). La mezcla seca se funde y mezcla en el extrusor ( $200$ - $240^\circ\text{C}$ ,  $210$ - $250$  rpm). El HDPE injertado se prepara injertando anhídrido maleico (2,0%p.) en polietileno de alta densidad (densidad:  $0,957\text{ g/cm}^3$ ;  $\text{HLMI} = 3\text{ g/10 min.}$ ) a la temperatura y las condiciones de corte del primer extrusor en el Ejemplo A. Según la FTIR, el HDPE injertado contiene 1,6%p. de anhídrido maleico injertado, lo que corresponde a aproximadamente 80% de eficiencia del injerto. Preparaciones similares adicionales de HDPE injertado con 2,0%p. de anhídrido maleico cargado producen HDPE injertado con 1,6 a 1,7%p. de anhídrido maleico injertado, lo que corresponde a 80-85% de eficiencia del injerto.

Las muestras "fundidas y mezcladas" se producen de manera similar, excepto que el HDPE injertado y la EPR se combinan, funden y mezclan antes del mezclado fundido de esta mezcla con LLDPE y los antioxidantes. Los Ejemplos 1-4 demuestran el carácter único de las composiciones de injerto [de poliolefina/elastómero] de la invención en comparación con mezclas fundidas de una poliolefina injertada y un elastómero, tal como se muestra en los Ejemplos comparativos 7, 9 y 11.

##### Preparación y evaluación de películas y láminas multicapa

Se producen películas (3 mils) y láminas (20 mils) de cinco capas usando los adhesivos para la unión de capas de los Ejemplos 1-4 y los Ejemplos comparativos 5-11. Cada película multicapa se fabrica en un extrusor Killion y tiene la estructura: HDPE / capa de unión / EVOH / capa de unión / HDPE. El HDPE es M6210 Alathon®, un producto de Equistar Chemicals, LP, que tiene un  $\text{Ml}_2$  de  $0,95\text{ dg/min}$  y una densidad de  $0,958\text{ g/cm}^3$ . El copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) es DC3203 grado FB de Soarnol®, un producto de Nippon Gohsei Kagaku K.K., Japón. La distribución de las capas es de 43%, 4%, 6%, 4% y 43%, respectivamente.

Se evalúa la adhesión de muestras de películas y láminas de acuerdo con ASTM D1876. La fuerza requerida para separar la película en una configuración T-peel a  $25,4\text{ mm}$  (10 pulgadas)/min se mide usando un aparato para medir la tensión Instron®. La adhesión promedio de cinco especímenes se registró como la fuerza para despegar en lb/pulg. Los valores de adhesión se indican en la Tabla 2.

También se evaluó la claridad de muestras de películas (5 mils) usando mediciones de dispersión de ángulo estrecho (NAS). Las mediciones de NAS se llevan a cabo usando un medidor de claridad Zebedee CL-100. Las muestras se cortan en cuadrados de  $10 \times 10\text{ cm}$  y se adhieren a la unidad de prueba frente a la fuente de luz mediante succión de aire. La claridad promedio de siete especímenes se registra como la claridad promedio.

Tal como se muestra en las Tablas 1 y 2, las composiciones de injerto de la invención son componentes valiosos de los adhesivos para la unión de capas. Los adhesivos proporcionan buena adhesión y alta claridad incluso cuando se utilizan a bajas concentraciones. La composición

Ej. No.	Injerto <sup>1</sup> [HDPE/EPR], %p.	EPR como injerto [de HDPE/EPR] en capa para unión, %p.	HDPE <sup>1</sup> injertado, %p.	EPR <sup>1</sup> , %p.	¿Mezclado en seco o fundido?	Modificador total, %p.
1	20	7,0	---	---	---	20
2	23	8,0	---	---	---	23
3	25	8,8	---	---	---	25
4	28	9,8	---	---	---	28
C5	---	---	12	20	seco	32
C6	---	---	12	8	seco	20
C7	---	---	12	8	fundido	20
C8	---	---	12	10	seco	22
C9	---	---	12	10	fundido	22
C10	---	---	12	13	seco	25
C11	---	---	12	13	fundido	25

<sup>1</sup> en base a la cantidad de composición de adhesivo para la unión de capas.

Capa de unión del Ej. No.	Adhesión de un día, película de 3 mil (PLI) Kg/m	Adhesión de un día, lámina de 20 mil (PLI) Kg/m	NAS, película de 5 mil, % Kg/m
1	(1,59) 0,089	(17,6) 0,093	(28,1) 1,586
2	(1,64) 0,092	(18,5) 1,044	(35,0) 1,975
3	(1,75) 0,098	(18,6) 1,049	(34,7) 1,958
4	(1,69) 0,095	(19,0) 1,072	(32,6) 1,840
C5	(1,56) 0,088	(15,8) 0,891	(26,0) 1,457
C6	(1,35) 0,076		
C7	(1,17) 0,066		
C8	(1,30) 0,073		
C9	(1,14) 0,079		
C10	(1,40) 0,079		
C11	(1,25) 0,070		

<sup>1</sup> Las películas y láminas de cinco capas comprenden HDPE(43) / capa de unión(4) / EVOH(6) / capa de unión(4) / HDPE(43) en las relaciones de peso indicadas.

de injerto proporciona resultados superiores en el adhesivo en comparación con las mezclas tradicionales de elastómeros y poliolefinas injertadas.

5 En particular, los Ejemplos 1-4 demuestran buenos resultados de adhesión de un día (0,089-0,098 kg/m) de películas de 3 mil y cinco capas construidas de HDPE, EVOH y un adhesivo para la unión de capas en base a injerto [de HDPE/EPR]. Apenas un 20%p. de injerto [de HDPE/EPR] proporciona resultados de adhesión superiores. Véase el Ejemplo comparativo 5, en el cual se necesita un total de 32%p. de mezcla de HDPE injertado y EPR en LLDPE para proporcionar una adhesión comparable (0,088 kg/m) a la obtenida a partir de 20%p. de injerto [de HDPE/EPR] en LLDPE (0,089 kg/m). Una serie de láminas de 20 mil muestra la misma tendencia en la prueba de adhesión de un día (ver la Tabla 2).

15 El impacto negativo de la mezcla fundida con respecto a la mezcla en seco de la poliolefina injertada y el elastómero es evidente en los ejemplos comparativos, siendo los valores de adhesión más bajos en los ejemplos con mezcla fundida (Ejemplos comparativos 7, 9 y 11), lo que quizás refleja el mayor historial térmico de estas muestras.

5 La eficiencia del injerto y adhesión mejoradas normalmente se contrarrestan con una peor claridad transparente, por lo que los resultados de la dispersión de ángulo estrecho (NAS) para las láminas de 20 mil que se muestran en la Tabla 2 constituyen una agradable sorpresa. En particular, los adhesivos que incorporan una composición de injerto [de HDPE/EPR] (Ejemplos 1-4) mostraron una mejoría de 8-35% en la claridad en comparación con el adhesivo en base a una mezcla tradicional de HDPE injertado y EPR (Ejemplo comparativo 5).

En resumen, las composiciones de injerto de la invención pueden utilizarse en concentraciones inusualmente bajas para obtener capas de unión con adhesión mejorada y alta claridad en la fabricación de estructuras multicapa.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la preparación de una composición de injerto que comprende:

5 (a) calentar una poliolefina y un monómero insaturado, opcionalmente en presencia de un iniciador de radicales libres, en condiciones efectivas para producir una poliolefina injertada viva, que contiene especies de radicales libres activas, fundiendo y mezclando la poliolefina con el monómero insaturado en un extrusor/reactor que imparte esfuerzo cortante en un rango de temperatura de 180°C a 400°C; y

10 (b) hacer reaccionar adicionalmente la poliolefina injertada y cualquier poliolefina y/o monómero insaturado residual con un elastómero de olefina en un extrusor/reactor que imparte esfuerzo cortante en un rango de temperatura de 120°C a 300°C;

15 en donde el elastómero de olefina es goma de etileno-propileno (EPR) o goma de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) y la cantidad de elastómero de olefina varía de 30 a 40%p. en base a la cantidad de composición de injerto producida.

20 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde después del paso (b) al menos 90% del monómero insaturado se incorpora en la composición tal como se mide mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

3. El proceso de la reivindicación 2, en donde después del paso (b) al menos 98% del monómero insaturado se incorpora en la composición tal como se mide mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

25 4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la poliolefina es HOPE, el monómero insaturado es anhídrido maleico y el elastómero de olefina es EPR o EPDM.