

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 008**

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/US2011/053897**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012** **WO12044776**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011** **E 11770948 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016** **EP 2621723**

54 Título: **Adhesivos para la unión de capas que tienen composiciones de injerto para la unión a sustratos de metal**

30 Prioridad:

29.09.2010 US 924540

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2017

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 2 601 008 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

Adhesivos para la unión de capas que tienen composiciones de injerto para la unión a sustratos de metal.

Campo de la invención

- 5 La divulgación se refiere a composiciones injertadas, en particular composiciones útiles en adhesivos para la unión de capas para una mejor unión a sustratos de metal.

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 EquistarChemicals, LP, que son poliolefinas modificadas con anhídrido.

- 15 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.

- 20 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).

- 25 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.

- 30 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.

- 35 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.

- 40 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.

- 45 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.

- 50 El documento US 2004/034166 se refiere a composiciones de copolímero de propileno injertado y mezclas adhesivas que contienen el mismo. Los injertos se obtienen haciendo reaccionar copolímeros de propileno-etileno de impacto que tienen contenidos de goma específicos y distribuciones de peso molecular con ácidos etilénicamente insaturados o derivados de ácido, tales como anhídrido maleico.

El documento EP 014018 se refiere a un proceso para la preparación de un elastómero termoplástico con una resistencia a la tensión de mínimo 10 MPa al mezclar un copolímero gomoso de etileno y otro α -alqueno con poliolefina cristalina, caracterizado porque el copolímero de goma se convierte con un ácido carboxílico insaturado.

- 5 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.

Compendio de la invención

- 10 En un aspecto, la presente divulgación se refiere a composiciones de injerto (en adelante denominadas a veces "composiciones de injerto [de poliolefina/elastómero]") para su uso en adhesivos para la unión de capas que tienen una unión mejorada a sustratos de metal. Las composiciones comprenden el producto de reacción de una poliolefina injertada viva y un elastómero de olefina. La invención se refiere a un proceso para obtener composiciones de injerto. 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
15 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. La divulgación incluye 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 unión mejorada
20 inesperada a sustratos de metal.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones de la presente solicitud se describen, a modo de ejemplo, con referencia a la siguiente Figura, en donde:

- 25 la Figura 1 ilustra los resultados de la prueba de desprendimiento de un anillo para la Capa de unión 1 y Capa de unión 2 comparativa descrita en los ejemplos de la presente solicitud.

Descripción detallada de la invención

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

- 30 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.

- 35 Las poliolefinas adecuadas para la fabricación de poliolefinas injertadas vivas incluyen polietilenos de alta densidad (HDPE), polietilenos de media densidad (MDPE), polietilenos de baja densidad (LDPE), polietilenos de baja densidad lineales (LLDPE), polipropilenos, copolímeros de etileno-propileno, polipropilenos modificados por impacto 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.

- 40 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 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.

- 45 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.

- 50 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® EPT2070 (68% etileno, 32% propileno), Buna EPT2370 (3% norbomeno de etilideno, 72% etileno, 25% propileno) y Buna EPT2460 (4% norbomeno de etilideno, 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.

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%. 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.

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.

- 5 La composición de injerto es un componente valioso de un adhesivo para la unión de capas. Los adhesivos para la unión de capas 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
10 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.

- 15 Las resinas base adecuadas para los adhesivos para la unión de capas incluyen homopolímeros de etileno; copolímeros de etileno con α -olefinas C_3 - 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.

- 20 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 g/cm³ y un índice de fusión (MI₂) 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 EquistarChemicals, LP.

- 25 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).
30

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.

- 35 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.
40

- 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, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoformado por fusión y otros procesos.
45

- En particular, se ha encontrado que las composiciones adhesivas para la unión de capas divulgadas en la presente proporcionan una unión más fuerte a sustratos de metal. Sustratos preferidos son metales, incluidos óxidos de metal y aleaciones. Metales adecuados incluyen aquellos en los grupos 1-16 de las filas 1-6 en la Tabla periódica. Los metales pueden incluir metales alcali, metales alcalinos, metales de transición y elementos de metales de postransición de los Grupos 13-16. Los metales preferidos incluyen aquellos en las filas 1-4 de la Tabla periódica.
50 Metales particularmente preferidos incluyen aluminio, estaño, zinc, níquel, cobre, platino, oro, plata, paladio, cromo, cobalto, acero o hierro y mezclas de los mismos. Aleaciones preferidas adicionales incluyen latón, bronce y acero. Los metales divulgados en la presente pueden incluirse con compuestos que no sean metales para formar un material compuesto.

- 55 En algunas realizaciones, las capas de unión unidas a sustratos de metal tienen una resistencia adhesiva de 120 N/10mm o mayor, alternativamente 135 N/10mm o mayor y alternativamente 150 N/10mm o mayor, alternativamente

160 N/10mm, alternativamente en el rango de 120 a 185 N/10mm, alternativamente de 135 a 170 N/10mm, alternativamente de 150 a 160 N/10mm, cuando se desprende una tira de 5" x 2" 1" de adhesivo de capas de unión de un sustrato de metal a 50 mm/min a una temperatura de 90°C (ver Ejemplos).

5 Los adhesivos son particularmente valiosos para obtener estructuras de poliolefina/metal multicapa utilizadas en varias aplicaciones tales como aplicaciones de cañerías múltiples, aplicaciones de paneles para la construcción y paneles para camiones. Los adhesivos también pueden utilizarse en películas y láminas, 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, 10 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. Las resinas de barrera utilizadas son típicamente resinas de etileno-álcohol 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. 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 de la invención 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 25 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 de la invención 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:

HDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / HDPE

HDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / HDPE

35 EVOH / adhesivo / HDPE / adhesivo / EVOH

LDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / FCL

LDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / FCL

LLDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / FCL

LLDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / FCL

40 HDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / FCL

HDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / FCL

Algunas de las estructuras de película sellables comúnmente utilizadas incluyen:

LLDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / sellante

HDPE / adhesivo / poliamida / adhesivo / sellante

45 HDPE / adhesivo / EVOH / adhesivo / sellante

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

Cuando se utiliza un sustrato de metal, dichas estructuras pueden incluir

PO / adhesivo / M / adhesivo / PO

M / adhesivo / PO / adhesivo / M

donde PO es una capa de poliolefina tal como LDPE, LLDPE, HDPE y M es un metal o aleación de metales.

5 Aditivos, tales como componentes antiempañantes, pueden agregarse a las estructuras multicapa, en particular con las capas de poliolefina externas. Componentes antiempañantes adecuados incluyen monoésteres de glicerol de un ácido graso saturado o insaturado con aproximadamente 8 a 20 átomos de carbono, diésteres de glicerol de un ácido graso saturado o insaturado con aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono y surfactantes iónicos que tienen fosfato, sulfato o grupos terminales funcionales de amina cuaternaria.

10 También adecuados como composiciones antiempañantes son surfactantes incluidos surfactantes aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Los surfactantes iónicos adecuados tienen fosfato, sulfato o grupos terminales funcionales de amina cuaternaria. Otras composiciones antiempañantes incluyen ésteres de sorbitán de ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres de glicerol de ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres de otros alcoholes polihídricos con ácidos carboxílicos alifáticos, compuestos de polioxietileno, tales como los ésteres de sorbitán de polioxietileno de ácidos carboxílicos alifáticos y éteres de polioxietileno de alcoholes alifáticos superiores. Se agregan agentes antiempañantes como se divulga en el documento US 6.726.968.

15 Los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos. Los expertos en la técnica reconocerán que pueden utilizarse muchas variaciones y realizaciones y aun ser consistentes con la presente divulgación.

Componente (A): Composición de injerto-1 [HDPE/EPR]

20 El Injerto-1 es una poliolefina injertada viva producida al alimentar un polietileno de alta densidad (densidad: 0,957 g/cm³) y anhídrido maleico (2,0%p. en base a los reactivos cargados totales) a un primer extrusor de doble tornillo COPERION® ZSK-92 que tiene zonas calentadas a temperaturas que varían de 450°F a 660°F (230 a 350°C) y que funciona a tasas de corte en el rango de 200 a 400 rpm para producir una poliolefina injertada viva. Luego de la reacción, la poliolefina injertada viva tendrá un contenido de anhídrido maleico incorporado de 1,9%p. y un MI de 9g/10min.

25 El Injerto-1 sale del primer extrusor e inmediatamente ingresa a un segundo extrusor de doble tornillo ZSK-92 donde se combina y se hace reaccionar con una goma de etileno-propileno, principalmente EPR-1. EPR-1 es Nordel® 3722 (producto de Dow Chemical que tiene 72%p. de unidades recurrentes de etileno). 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.

30 El componente de injerto (A-1) se formula mediante este proceso con 35% de EPR-1.

Componente (B): RESINA BASE

35 Como se ilustra en los ejemplos resumidos en la presente, el compuesto (B) puede ser una resina base. La resina base puede ser un polietileno lineal. En estos ejemplos, el LLDPE- 1 empleado es el polietileno de baja densidad lineal PETROTHENE® GA602050. GA602050 es un polietileno de baja densidad lineal del copolímero de hexeno granulado (densidad: 0,917 g/cm³; Índice de fusión, MI2: 2,0 g/10 min.).

Componente (C): ADITIVOS

40 Como se ilustra en los ejemplos proporcionados en la presente, el Compuesto (C) puede ser uno o más aditivos. Por ejemplo, IRGANOX® 1076 e IRGAFOS® 168 se emplean como antioxidantes. IRGANOX® 1010 es un antioxidante fenólico impedido estéricamente comercializado por CIBA. IRGAFOS® 168 es un estabilizador de procesamiento de trisarilfosfito también comercializado por CIBA.

EJEMPLO 1: CAPA DE UNIÓN 1

Adhesivos para la unión de capas a partir de la Composición (A-1) [de HDPE/EPR]

45 La composición de injerto [de HDPE/EPR] granulada (A-1) se funde y mezcla a 20%p. en el extrusor a 200-240°C y 210-250 rpm con antioxidante Irganox 1010 (0,1%p.), antioxidante Irgafos 168 (0,1%p.) y un LLDPE (resto hasta 100%p.) para producir un adhesivo para la unión de capas. Esta composición puede denominarse Capa de unión 1.

Capa de unión 2 COMPARATIVA

Adhesivos de capa de unión de las mezclas de HDPE, EPR y LLDPE injertados

El injerto-1 (13%p.) se mezcla con Irganox 1010 (0,1%p.), Irgafos 168 (0,1%p.), gránulos de LLDPE-1 y gránulos de

EPR-1 (7%p.) donde el Injerto-1 ya no es un polímero vivo. Por consiguiente, el Injerto-1 no vivo se ha aplacado o reaccionado y elaborado a una forma final antes de la mezcla. La mezcla seca se funde y mezcla en el extrusor (200-240°C, 210-250 rpm).

La Tabla 1 a continuación muestra la composición de la Capa de unión 1 y Capa de unión 2 comparativa:

TABLA 1		
Componentes	Capa de unión 1 (%p.)	Capa de unión 2 comparativa (%p.)
Componente de injerto (A-1) Injerto-1 extruido + EPR-1 (35%p.)	20	0
Injerto-1 no vivo	0	13
EPR-1	0	7
(B) LLDPE-1	79,8	79,8
(C) IRGANOX® 1076	0	0,1
(C) IRGAFOS® 168	0,1	0,1

5

Como puede verse, la diferencia significativa entre la Capa de unión 1 y la Capa de unión 2 comparativa es que, en la formación de la Capa de unión 1, los componentes Injerto-1 vivo y EPR-1 se hacen reaccionar juntos antes de combinarlos con la resina base de LLDPE-1. En la Capa de unión 2 comparativa, el Injerto-1 y EPR-1 se mezclan juntos con LLDPE-1 y los otros componentes.

10 Las composiciones de capa de unión se forman en películas de 6 mil mediante el uso de un extrusor Killion.

Adhesión al metal

La Capa de unión 1 y Capa de unión 2 comparativa se evaluaron entonces con respecto a la adhesión al metal. A modo de comparación, se llevó a cabo una prueba de desprendimiento de un anillo simulada utilizando aluminio (Reynolds al 3001) como el sustrato de metal. En esta prueba, la Capa de unión 1 y Capa de unión 2 comparativa se cortaron en tiras de 12,7 cm x 5,08 cm (5" x 2") y se colocaron entre tiras de aluminio de 13,97 cm x 5,08 cm (5,5" x 2"), precalentadas hasta 215,4°C (420°F) y prensadas a 1-2 toneladas durante 5 minutos. La presión se aumenta entonces a 20 toneladas durante 30 segundos. Las tiras entonces se enfrían hasta la temperatura ambiente a una presión de 20 toneladas. Muestras de 1 cm de ancho se cortan entonces y se transforman en un anillo alrededor de un eje unido al agarre de Instron más bajo. Los montajes de capa de unión entonces se desprenden a 50 mm/min a una temperatura de 90°C. Los resultados se muestran en la Fig. 1. La Capa de unión 1 que tiene una adhesión de 157 N/10mm y la Capa de unión 2 comparativa tiene una adhesión de 105 N/10mm.

Por lo tanto, de manera sorprendente, la composición de capa de unión que comprende el producto de reacción de una poliolefina injertada viva y un elastómero de olefina produjo una unión superior a metales que los adhesivos de capa de unión convencionales.

25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar una estructura multicapa que comprende
preparar una composición de capa de unión adhesiva al reaccionar una poliolefina injertada viva y un elastómero,
unir dicha composición a un sustrato de metal;
- 5 en donde el elastómero de olefina es goma de etileno-propileno (EPR) o goma de monómero de etileno-propileno-
dieno (EPOM) y la cantidad de elastómero de olefina varía de 30 a 40%p. en base a la cantidad de composición de
injerto producida.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sustrato de metal es un metal, óxido de metal o aleación que
comprende aluminio, estaño, zinc, níquel, cobre, platino, oro, plata, paladio, cromo, cobalto, acero o hierro y mezclas
10 de los mismos.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde la poliolefina injertada es polietileno de alta densidad (HDPE) injertado
con anhídrido maleico.
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde la composición de capa adhesiva también se adhiere a una capa de
poliolefina.

15

