

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 071**

51 Int. Cl.:

**C09J 123/10** (2006.01)

**C08L 51/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2013** **E 13382503 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016** **EP 2883925**

54 Título: **Composiciones a base de polipropileno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.06.2017**

73 Titular/es:  
**REPSOL, S.A. (100.0%)**  
**C/ Méndez Álvaro, 44**  
**28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:  
**SEGURA, SONIA;**  
**PARIS, RODRIGO;**  
**ALONSO, VICTORIA y**  
**JAKUBEC, TOMAS**

74 Agente/Representante:  
**ZEA CHECA, Bernabé**

**ES 2 617 071 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

Composiciones a base de polipropileno.

- 5 La presente invención se refiere a composiciones que comprenden como componente principal una resina a base de homo- o copolímero de polipropileno injertado; a un homo- o copolímero de polipropileno y a un componente a base de copolímero de etileno, a artículos que comprenden las composiciones, así como a sus procesos de preparación y uso como adhesivos.

## 10 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Las composiciones adhesivas a base de poliolefinas son muy utilizadas en la técnica. Así, las composiciones adhesivas a base de poliolefinas se pueden utilizar como adhesivos de capa de unión en artículos multicapa, tales como películas de barrera multicapa y estructuras multicapa de poliolefina/metales tales como láminas y tuberías.

- 15 Los adhesivos a base de poliolefinas por lo general comprenden una resina a base de poliolefina, que es el componente principal, y una poliolefina injertada, en los que la poliolefina injertada se produce haciendo reaccionar una poliolefina con un monómero insaturado a temperaturas elevadas. También se sabe que la fuerza de unión y/o la compatibilidad se pueden mejorar añadiendo un componente elastomérico a base de etileno.

- 20 Por otra parte, se sabe que la cristalización de polímeros semicristalinos es un proceso en dos etapas que consiste en la nucleación de cristales y el crecimiento de cristales. Los agentes de nucleación, incluyendo los agentes de clarificación, tradicionalmente se han añadido a polímeros semicristalinos para mejorar las características de procesamiento y del producto final. Su adición también produce la formación de esferulitas más pequeñas en los polímeros semicristalinos. Este cambio en el tamaño de las esferulitas mejora las propiedades mecánicas (tales como la resistencia a la tracción, la dureza y el módulo) y las propiedades ópticas (tales como la turbidez y la transmisión de luz). No obstante, los modificadores introducidos en la composición adhesiva con el fin de mejorar la claridad con frecuencia reducen la adhesión, y viceversa.

- 25 En el documento WO 2007/030172 se desvela una composición adhesiva de capas de unión que comprende una mezcla adhesiva que comprende el 70-99,5% en peso de una resina a base de homopolímero o copolímero de polietileno, y el 0,5-30% en peso de poliolefina modificada que tiene un ácido carboxílico o una función derivada de un ácido etilénicamente insaturada injertada en el esqueleto polimérico, y un modificador salino dicarboxilato bicíclico. Se menciona que con la composición adhesiva desvelada en ese documento, es posible reducir significativamente la distorsión de la claridad interfacial en construcciones de película de barrera coextrudida multicapa, que se puede conseguir con poca o ninguna reducción de la adhesión.

- 35 En el documento WO 2012/068576 se desvela una composición adhesiva fundida en caliente que comprende un componente polimérico que contiene en forma polimerizada al menos el 65% en peso de un polímero de polipropileno, al menos un nucleador, y al menos una cera funcionalizada. La cera funcionalizada es un polipropileno injertado con anhídrido maleico. El componente polimérico puede ser una mezcla polimérica que comprenda al menos un polímero de polipropileno semicristalino y al menos un caucho elastomérico. Las composiciones adhesivas fundidas en caliente tienen una elevada resistencia térmica y un tiempo de endurecimiento rápido.

- 45 En el documento US4727120 se desvela que es posible incrementar las propiedades adhesivas del polipropileno injertado añadiéndole un compuesto que lleva al menos dos grupos, que pueden ser iguales y que son reactivos con el grupo anhídrido de ácido injertado al polipropileno. Todas las composiciones descritas en los ejemplos comprenden polipropileno injertado con anhídrido maleico (PP-g-MAH) solo o diluido en una cantidad superior de polipropileno aleatorio. No obstante, no se dice nada acerca de la presencia de agentes de nucleación, ni se desvela o se sugiere la utilización de un agente de nucleación como promotor de las propiedades adhesivas de las resinas a base de PP-g-MAH (es decir, en las que el componente principal de la composición adhesiva es el PP-g-MAH).

- 50 En el documento EP 603906 se describe una composición de poliolefina para el recubrimiento de artículos metálicos en la que está presente un polipropileno injertado como componente secundario. En particular, la composición de poliolefina desvelada en ese documento comprende: A) entre el 50-85% de polipropileno, o un copolímero aleatorio cristalino de propileno/etileno, o un copolímero aleatorio cristalino de etileno/propileno/alfa-olefina C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; B) entre el 5-70% de un copolímero elastomérico de etileno/propileno o un copolímero elastomérico de etileno/1-buteno; C) el 2-4% de un polipropileno modificado con grupos polares en una cantidad que oscila entre el 0,5-10%; D) el 0-0,5% de un agente de nucleación; y E) entre el 0-10% de TiO<sub>2</sub>; dicha composición que tiene un índice de fusión y una distribución del tamaño de partícula determinados. No se desvelan ejemplos de composiciones con el componente D), ni se menciona información adicional en la memoria descriptiva relativa a su efecto sobre la composición.

Así, de lo que se conoce en la técnica, aún existe la necesidad de nuevas composiciones basadas en homo- o copolímeros de polipropileno injertados adecuados para su utilización en la preparación de estructuras multicapa con propiedades de adhesión mejoradas, una alta claridad y propiedades mecánicas adecuadas.

## 5 SUMARIO DE LA INVENCION

Los inventores han descubierto que las composiciones a base de polipropileno injertado (es decir, su componente principal es homo- o copolímero de polipropileno injertado), en las que también están presentes un componente a base de copolímero de etileno y homo- o copolímeros de polipropileno en una pequeña concentración con respecto al total de la composición, muestran una mejora de sus propiedades adhesivas mediante la adición de al menos un agente de nucleación (también denominado en la presente invención como nucleador), es decir, el agente de nucleación actúa como promotor de la adhesión.

Un aspecto de la presente invención se refiere a composiciones que comprenden un homo- o copolímero de polipropileno modificado injertado con un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas; un homo- o copolímero de polipropileno; un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y un compuesto elastomérico a base de etileno; y al menos un nucleador, en el que el copolímero de polipropileno injertado está presente como componente principal de la composición (es decir, la concentración del copolímero de polipropileno injertado es la concentración más alta frente a la concentración de los otros componentes).

La composición muestra propiedades de adhesión mejoradas, y características mecánicas adecuadas.

En particular, la invención proporciona composiciones que comprenden:

- a) entre el 45 y el 90% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un homo- o copolímero de polipropileno modificado, injertado con entre el 0,05 y el 2% en peso de un ácido carboxílico insaturado, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas, con respecto al peso total del polipropileno injertado;
  - b) entre el 5 y el 35% en peso de un homo- o copolímero de polipropileno, con respecto al peso total de la composición;
  - c) entre el 3 y el 40% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre
    - i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y
    - ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y
  - d) entre el 0,05 y el 1,5% en peso de al menos un nucleador, con respecto al peso total de la composición;
- la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

La composición anterior muestra una resistencia del adhesivo medida mediante un ensayo de desprendimiento en T de acuerdo con la norma ISO 11339:2010(T) midiendo la fuerza de desprendimiento de un ensamblaje unido con forma de T de dos adherentes flexibles de aluminio, comprendida entre 30 y 150 N/cm, preferentemente entre 35 y 140 N/cm, más preferentemente entre 40 y 135 N/cm, incluso más preferentemente entre 45 y 110 N/cm. La composición anterior también se caracteriza por un índice de fluidez (MFI) (230 °C/2,16 kg) comprendido entre 0,5 g/10 min y 12 g/10 min, preferentemente entre 1,0 g/10 min y 10 g/10 min, más preferentemente entre 2 g/10 min y 8 g/10 min.

De forma alternativa, la composición anterior se puede definir mediante su método de preparación que comprende la mezcla fundida de los componentes a), b), c) y d) mediante procedimientos convencionales. La mezcla de los componentes en un extrusor (extrusor de un solo husillo o de doble husillo) es especialmente conveniente, aunque se puede utilizar cualquier otro aparato de composición o mezcla convencional. Así, de acuerdo con un aspecto, la invención proporciona un proceso para la preparación de la composición adhesiva como se ha definido anteriormente, el proceso que comprende la etapa de mezcla de los componentes en un extrusor.

Las mezclas producidas de esta forma se pueden granular o se pueden almacenar para su utilización posterior o las mezclas fundidas se pueden extrudir o coextrudir, inyectar o coinyectar directamente.

Las composiciones de acuerdo con la invención son útiles para usos generales como composiciones adhesivas para unir diferentes sustratos. Por ejemplo, se pueden utilizar para unir poliolefinas; madera, vidrio, papel, materiales compuestos, metales, incluyendo óxidos metálicos y aleaciones; capas de resina de barrera, incluyendo etilen-vinil alcohol y poliamidas; y resinas epoxi. Por tanto, dentro del alcance de la presente invención se encuentra la utilización de la composición como adhesivo tal y como se define en este documento.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un artículo de barrera multicapa que comprende:

- i) al menos una capa de resina de barrera; y

ii) al menos una capa de unión unida de forma adhesiva a la primera capa, la al menos una capa de unión que comprende la composición como se ha definido anteriormente.

La presente invención también engloba un proceso para la preparación del artículo de barrera multicapa como se ha definido anteriormente. El artículo de barrera multicapa se puede preparar utilizando métodos conocidos en la técnica, tales como métodos de extrusión. En particular, la película multicapa se puede extrudir en forma de películas individuales, y se pueden poner en contacto entre ellas para formar una película multicapa. De forma alternativa, la película multicapa se puede preparar mediante un proceso de coextrusión en el que se utilizan al menos tres extrusores de un solo husillo, cada uno que contiene la composición de las diferentes capas (por ejemplo, polipropileno, la composición adhesiva, EVOH).

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una estructura multicapa que comprende:

- a. un sustrato metálico; y
- b. la composición como se define en este documento.

Los ejemplos ilustrativos de las construcciones multicapa que contienen metales de acuerdo con la presente invención son aquellas que comprenden

Metal/Resina epoxi/Composición adhesiva/Poliolefina

Poliolefina/Composición adhesiva/Resina epoxi/Metal/Resina epoxi/Composición adhesiva/Poliolefina

Metal/Composición adhesiva/Poliolefina

Poliolefina/Adhesivo/Metal/Adhesivo/Poliolefina

También se proporciona un proceso para la preparación de la estructura multicapa como se ha definido anteriormente que comprende

- a. preparar la composición como se define en este documento de acuerdo con el método descrito anteriormente;
- b. aplicar dicha composición sobre el sustrato metálico, o si hay presente una capa de resina epoxi intermedia, aplicar la composición adhesiva sobre el sustrato metálico recubierto con la resina epoxi.

De acuerdo con una realización particular, etapa (b) del proceso mencionado anteriormente, la composición adhesiva formada se aplica sobre un sustrato metálico extruyendo dicha composición adhesiva sobre el sustrato metálico. Las temperaturas y presiones utilizadas en la operación del extrusor son conocidas en la técnica. Normalmente la temperatura se puede seleccionar en el intervalo de 180 °C a 280 °C, preferentemente en el intervalo de 200 °C a 250 °C. La composición adhesiva se pasa a través del extrusor sobre el sustrato metálico a una velocidad de procesamiento de 300 m/minuto a 3000 m/minuto. Preferentemente, las composiciones adhesivas pasan a través del extrusor sobre el sustrato metálico a una velocidad de 500 m/minuto a 2000 m/minuto y más preferentemente a una velocidad de procesamiento de 600 m/minuto a 1800 m/minuto.

Dentro del alcance de la presente invención también se encuentra la utilización de al menos un agente de nucleación como promotor de la adhesión en composiciones adhesivas a base de polipropileno injertado con un ácido carboxílico o un derivado de ácido carboxílico. Y en particular, la utilización de al menos un agente de nucleación como promotor de la adhesión en una composición adhesiva que comprende:

a) entre el 45 y el 90% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un homo- o copolímero de polipropileno modificado injertado con entre el 0,05 y el 2% en peso, con respecto al peso total de polipropileno injertado, de un ácido carboxílico insaturado, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;

b) entre el 5 y el 35% en peso de un homo- o copolímero de polipropileno, con respecto al peso total de la composición;

c) entre el 3 y el 40% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre

i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y

ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y

en el que el agente de nucleación está presente a una concentración entre el 0,05 y el 1,5% en peso con respecto al peso total de la composición adhesiva;

la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Como se ha mencionado anteriormente, las composiciones de la presente invención son composiciones a base de polipropileno injertado, es decir, su componente principal es un homo- o copolímero de polipropileno injertado, en las que también están presentes un componente a base de copolímero de etileno y homo- o copolímeros de polipropileno en una pequeña concentración con respecto al total de la composición. Las composiciones de la presente invención muestran una mejora de sus propiedades adhesivas debido a la presencia de al menos un

agente de nucleación (también denominado en la presente invención como nucleador) que actúa como promotor de la adhesión.

En el contexto de la presente invención, los términos modificado e injertado se utilizan indistintamente. Además, en este documento los términos copolímero heterofásico y copolímero en bloque se utilizan indistintamente.

En el contexto de la presente invención, a menos que se indique lo contrario, el término "porcentaje en peso" (también denominado "% en peso") cuando se refiere al contenido de los componentes a), b), c) o d) está basado en el peso total de la composición; cuando se refiere al contenido de los monómeros de injerto del componente a), se basa en el peso total de polipropileno injertado; cuando se refiere al contenido de etileno del copolímero de polipropileno (aleatorio o en bloque) se basa en el peso total del componente del copolímero de polipropileno a) o b).

De acuerdo con una realización particular de la presente invención, la composición comprende

a) entre el 45 y el 90% en peso, preferentemente entre 45 y el 80% en peso, más preferentemente entre el 50 y el 75% en peso, incluso más preferentemente entre el 50 y el 65% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero de polipropileno modificado (copolímero aleatorio o en bloque); injertado con entre el 0,05 y el 2% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 1,8% en peso, más preferentemente entre el 0,15 y el 1,5% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,2 y el 0,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;

b) entre el 5 y el 35% en peso, preferentemente entre el 10 y el 34% en peso, más preferentemente entre el 15 y el 30% en peso, incluso más preferentemente entre el 20 y el 29% en peso, y en particular preferentemente entre el 22 y el 28% en peso, con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero de polipropileno;

c) entre el 3 y el 40% en peso, preferentemente entre el 10 y el 25% en peso, más preferentemente entre el 12 y el 18% en peso, incluso más preferentemente entre el 15 y el 16% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre

i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y

ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y

d) entre el 0,05 y el 1,5% en peso, preferentemente entre el 0,10 y el 1,0% en peso, más preferentemente entre el 0,12 y el 0,6% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,15 y el 0,5% en peso, siendo particularmente preferido entre el 0,16 y el 0,4% en peso con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;

la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

De acuerdo con otra realización particular de la presente invención, la composición comprende

a) entre el 45 y el 90% en peso, preferentemente entre el 45 y el 80% en peso, más preferentemente entre el 50 y el 75% en peso, incluso más preferentemente entre el 50 y el 65% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero aleatorio de polipropileno modificado, que comprende entre el 0,1 y el 9% en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 7% en peso, más preferentemente entre el 2 y el 5% en peso, incluso más preferentemente entre el 3,5-4,5% en peso de etileno, con respecto al peso total del polipropileno injertado; injertado con entre el 0,05 y el 2% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 1,8% en peso, más preferentemente entre el 0,15 y el 1,5% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,2 y el 0,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;

b) entre el 5 y el 35% en peso, preferentemente entre el 10 y el 34% en peso, más preferentemente entre el 15 y el 30% en peso, incluso más preferentemente entre el 20 y el 29% en peso, en particular preferentemente entre el 22 y el 28% en peso con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero de polipropileno;

c) entre el 3 y el 40% en peso, preferentemente entre el 10 y el 25% en peso, más preferentemente entre el 12 y el 18% en peso, incluso más preferentemente entre el 15 y el 16% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre

i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y

ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y

d) entre el 0,05 y el 1,5% en peso, preferentemente entre el 0,10 y el 1,0% en peso, más preferentemente entre el 0,12 y el 0,6% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,15 y el 0,5% en peso, siendo particularmente preferido entre el 0,16 y el 0,4% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;

la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

En otra realización particular, la composición comprende

a) entre el 45 y el 80% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero aleatorio de polipropileno modificado, que comprende entre el 0,5 y el 7% en peso de etileno, con respecto al peso total del polipropileno injertado, injertado con entre el 0,1 y el 1,8% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;

b) entre el 15 y el 30% en peso, con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero de polipropileno;

c) entre el 10 y el 25% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre

5 i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y

ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y

d) entre el 0,10 y el 1,0% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;

la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

10

En otro ejemplo de una realización particular de la presente invención, la composición comprende

a) entre el 50 y el 75% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero aleatorio de polipropileno modificado, que comprende entre el 2 y el 5% en peso de etileno, con respecto al peso total del polipropileno injertado, injertado con entre el 0,15 y el 1,5% en peso, con respecto al peso total del

15 polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;

b) entre el 20 y el 29% en peso, con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero de polipropileno;

c) entre el 12 y el 18% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre

20 i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y

ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y

d) entre el 0,12 y el 0,6% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;

la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

25

En una realización preferida, la composición comprende

a) entre el 50 y el 65% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero aleatorio de polipropileno modificado, que comprende entre el 3,5 y el 4,5% en peso de etileno, con respecto al peso total del polipropileno injertado, injertado con entre el 0,2 y el 0,5% en peso, con respecto al peso total del

30 polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;

b) entre el 22 y el 28% en peso, con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero de polipropileno;

c) entre el 15 y el 16% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre

35 i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y

ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y

d) entre el 0,15 y el 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;

la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

40

En otra realización de la presente invención, la composición comprende

a) entre el 45 y el 80% en peso, preferentemente entre el 50 y el 75% en peso, incluso más preferentemente entre el 50 y el 65% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero en bloque de polipropileno modificado, que comprende entre el 0,1 y el 30% en peso, preferentemente entre el 0,3 y el

45 15% en peso, más preferentemente entre el 0,5 y el 10% en peso de etileno, con respecto al peso total del polipropileno injertado; injertado con entre el 0,05 y el 2% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 1,8% en peso, más preferentemente entre el 0,15 y el 1,5% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,2 y el 0,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;

50 b) entre el 10 y el 34% en peso, preferentemente entre el 15 y el 30% en peso, más preferentemente entre el 20 y el 29% en peso, incluso más preferentemente entre el 22 y el 28% en peso, con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero de polipropileno;

c) entre el 3 y el 40% en peso, preferentemente entre el 10 y el 25% en peso, más preferentemente entre el 12 y el 18% en peso, incluso más preferentemente entre el 15 y el 16% en peso, con respecto al peso total

55 de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre

i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y

ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y

d) entre el 0,05 y el 1,5% en peso, preferentemente entre el 0,10 y el 1,0% en peso, más preferentemente entre el 0,12 y el 0,6% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,15 y el 0,5% en peso, siendo particularmente preferido entre el 0,16 y el 0,4% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al

60 menos un nucleador;

la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

En otro ejemplo de una realización particular de la presente invención, la composición comprende:

- a) entre el 45 y el 80% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero en bloque de polipropileno modificado, que comprende entre el 0,3 y el 15% en peso de etileno, con respecto al peso total del polipropileno injertado; injertado con entre el 0,1 y el 1,8% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;
- b) entre el 15 y el 30% en peso, con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero de polipropileno;
- c) entre el 10 y el 25% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre
  - i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y
  - ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y
  - d) entre el 0,10 y el 1,0% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;

la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

De acuerdo con otra realización particular de la presente invención, la composición comprende

- a) entre el 45 y el 80% en peso, preferentemente entre el 45 y el 80% en peso, más preferentemente entre el 50 y el 75% en peso, incluso más preferentemente entre el 50 y el 65% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un homopolímero de polipropileno modificado; injertado con entre el 0,05 y el 2% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 1,8% en peso, más preferentemente entre el 0,15 y el 1,5% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,2 y el 0,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;
  - b) entre el 10 y el 34% en peso, preferentemente entre el 15 y el 30% en peso, más preferentemente entre el 20 y el 29% en peso, incluso más preferentemente entre el 22 y el 28% en peso, con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero de polipropileno;
  - c) entre el 3 y el 40% en peso, preferentemente entre el 10 y el 25% en peso, más preferentemente entre el 12 y el 18% en peso, incluso más preferentemente entre el 15 y el 16% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre
    - i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y
    - ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y
    - d) entre el 0,05 y el 1,5% en peso, preferentemente entre el 0,10 y el 1,0% en peso, más preferentemente entre el 0,12 y el 0,6% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,15 y el 0,5% en peso, siendo particularmente preferido entre el 0,16 y el 0,4% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;
- la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.

Se ha descubierto que las composiciones desveladas en este documento proporcionan una mejora en la adhesión en estructuras multicapa, tales como películas de barrera multicapa y estructuras multicapa que comprenden un sustrato metálico.

De acuerdo con una realización particular, la composición adhesiva es adecuada para la preparación de películas de barrera multicapa que tienen al menos dos capas además de la capa adhesiva, que une las otras capas juntas. Por lo general, al menos una capa presenta propiedades de barrera. Además, la composición adhesiva de la invención se puede utilizar en construcciones de películas de barrera multicapa que tienen cinco, siete, nueve o más capas, que tienen al menos una capa con propiedades de barrera. Las películas de barrera multicapa por lo general se utilizan para el envasado de alimentos.

A diferencia de lo que ocurre con las composiciones de la presente invención, la presencia de nucleador en las composiciones a base de homopolímeros de polipropileno que contienen una pequeña cantidad de copolímero aleatorio de polipropileno modificado no produce una mejora de las propiedades adhesivas de la composición en estructuras multicapa.

Los homo- o copolímeros de polipropileno (ambos, el polipropileno del componente a) y el polipropileno del componente b)) de la composición pueden ser un homopolímero de polipropileno o un copolímero de polipropileno, en este último caso el copolímero de polipropileno puede ser un copolímero aleatorio de polipropileno o en bloque.

Los copolímeros de polipropileno aleatorios o en bloque preferidos son aquellos en los que los comonómeros son etileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y sus mezclas.

Los ejemplos de homo- o copolímeros de polipropileno preferidos para el componente a) son:

- i) como polímeros de polipropileno que tienen un MFI (230 °C/2,16 kg) comprendido entre 0,1 g/10 min y 10 g/10 min, preferentemente entre 0,3 g/10 min y 5 g/10 min, más preferentemente entre 1 g/10 min y 3 g/10 min;

ii) copolímeros aleatorios de polipropileno, que tienen un contenido de etileno comprendido entre el 0,1 y el 9% en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 7% en peso, más preferentemente entre el 2 y el 5% en peso, e incluso más preferentemente entre el 3,5 y el 4,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado;

5 iii) copolímeros en bloque de polipropileno, que tienen un contenido de etileno comprendido entre el 0,1 y el 30% en peso, preferentemente entre el 0,3 y el 15% en peso, más preferentemente entre el 0,5 y el 10% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado.

En una realización preferida en particular, el polímero de polipropileno del componente a) es un copolímero aleatorio de polipropileno que tiene un contenido de etileno comprendido entre el 0,1 y el 9% en peso, preferentemente entre 10 el 0,5 y el 7% en peso, más preferentemente entre el 2 y el 5% en peso, e incluso más preferentemente entre el 3,5 y el 4,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado.

Los copolímeros aleatorios de polipropileno utilizados en el componente a) antes de su modificación de acuerdo con la presente invención tienen un MFI (230 °C/2,16 kg) comprendido entre 0,1 g/10 min y 30 g/10 min; 15 preferentemente entre 0,5 g/10 min y 20 g/10 min; en particular preferentemente entre 2 g/10 min y 12 g/10 min. Una vez que el copolímero aleatorio de polipropileno del componente a) se ha modificado (injertado) tiene un MFI (230 °C/2,16 kg) comprendido entre 0,5 g/10 min y 30 g/10 min; preferentemente entre 1,0 g/10 min y 25 g/10 min; en particular preferentemente entre 3 g/10 min y 11 g/10 min; incluso más preferentemente entre 5 g/10 min y 9 g/10 min.

20 En el caso de los copolímeros en bloque de polipropileno utilizados en el componente a) antes de su modificación, tienen un MFI (230 °C/2,16 kg) comprendido entre 0,1 g/10 min y 30 g/10 min; preferentemente entre 0,2 g/10 min y 15 g/10 min; en particular preferentemente entre 0,3 g/10 min y 5 g/10 min. Una vez que el copolímero de polipropileno en bloque del componente a) se ha modificado (injertado) tiene un MFI (230 °C/2,16 kg) comprendido 25 entre 0,5 g/10 min y 20 g/10 min; preferentemente entre 1 g/10 min y 15 g/10 min; en particular preferentemente entre 4 g/10 min y 8 g/10 min.

Cuando se utiliza un homopolímero de polipropileno en el componente a), tiene un MFI (230 °C/2,16 kg) antes de su modificación (injerto) comprendido entre 0,1 g/10 min y 10 g/10 min, preferentemente entre 0,3 g/10 min y 5 g/10 30 min, más preferentemente 1 g/10 min y 3 g/10 min. Una vez que el homopolímero de polipropileno del componente a) se ha injertado tiene un MFI (230 °C/2,16 kg) comprendido entre 0,5 g/10 min y 20 g/10 min; preferentemente entre 1 g/10 min y 10 g/10 min; en particular preferentemente entre 2 g/10 min y 6 g/10 min; incluso más preferentemente entre 3 g/10 min y 5 g/10 min.

35 Los ejemplos de derivados del ácido carboxílico insaturado incluyen compuestos de haluros de ácido, compuestos amina, compuestos imida, anhídridos de ácido y ésteres de los ácidos carboxílicos insaturados mencionados anteriormente.

Los ejemplos específicos de ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos insaturados como monómeros de 40 injerto incluyen compuestos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, cloruro de malenilo, maleimida, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido o anhídrido 4-metil ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido o anhídrido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido o anhídrido biciclo(2.2.1)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido o anhídrido tetrahidroftálico, ácido o anhídrido metilbicyclo(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido citracónico, anhídrido citracónico, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de glicidilo, 45 ácido butenoico, ácido isobutenoico, ácido hexenoico, ácido sórbico, y similares. El ácido maleico y el anhídrido maleico se prefieren en particular como monómeros de injerto. El homo- o copolímero de polipropileno se puede injertar con uno o con una mezcla de ácidos carboxílicos y/o derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

De acuerdo con una realización preferida, la cantidad del ácido carboxílico o derivado del ácido carboxílico en la 50 composición está comprendida entre el 0,05 y el 2,0% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 1,8% en peso, más preferentemente entre el 0,15 y el 1,5% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,2 y el 0,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado.

En una realización preferida, el ácido carboxílico o derivado del ácido carboxílico utilizado como monómero de injerto 55 es anhídrido maleico (MAH); preferentemente el MAH se utiliza en una cantidad dentro del intervalo del 0,1 al 0,5% en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 0,3% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado.

El injerto se puede conseguir siguiendo procedimientos conocidos, tales como el calentamiento de la mezcla de 60 polipropileno y el ácido carboxílico o derivado del ácido carboxílico. En una realización de la presente invención, el polipropileno injertado se prepara por mezcla en estado fundido del polipropileno con el ácido carboxílico o derivado del ácido carboxílico en un extrusor de un solo husillo o de doble husillo en presencia de un iniciador radicalario (por ejemplo, peróxido orgánico o un azocompuesto).

En una realización particular de la invención, el copolímero aleatorio de polipropileno modificado del componente a) es un copolímero aleatorio de polipropileno, que comprende entre el 0,5 y el 7% en peso de etileno, con respecto al peso total del polipropileno injertado, injertado con entre el 0,1 y el 0,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de ácido maleico o anhídrido maleico.

5

De forma alternativa, en otra realización particular el copolímero aleatorio de polipropileno modificado del componente a) es un copolímero aleatorio de polipropileno, que comprende entre el 3,5 y el 4,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de etileno, injertado con entre el 0,2 y el 0,3% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de ácido maleico o anhídrido maleico.

10

Los ejemplos de homo- o copolímeros de polipropileno preferidos para el componente b) son:

i) homopolímeros de polipropileno que tienen un MFI (230 °C/2,16 kg) comprendido entre 1 g/10 min y 20 g/10 min, preferentemente entre 2 g/10 min y 10 g/10 min, más preferentemente 3 g/10 min y 8 g/10 min;

15 ii) copolímeros aleatorios de polipropileno, que tienen un contenido de comonomero, con respecto al peso total del copolímero de polipropileno b), comprendido entre el 0,1 y el 9% en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 7% en peso, más preferentemente entre el 2 y el 5% en peso, e incluso más preferentemente entre el 3,5 y el 4,5% en peso;

20 iii) copolímeros en bloque de polipropileno, que tienen un contenido de comonomero, con respecto al peso total del copolímero de polipropileno b), comprendido entre el 0,1 y el 30% en peso, preferentemente entre el 0,2 y el 12% en peso, más preferentemente entre el 0,3 y el 10% en peso.

En una realización preferida en particular, el polímero de polipropileno del componente b) es un copolímero aleatorio o en bloque de polipropileno como se ha descrito anteriormente. Más preferentemente un copolímero en bloque.

25 Preferentemente, los copolímeros aleatorios de polipropileno utilizados en el componente b) tienen un MFI (230 °C/2,16 kg) comprendido entre 0,1 g/10 min y 30 g/10 min; más preferentemente entre 0,5 g/10 min y 20 g/10 min; en particular preferentemente entre 2 g/10 min y 12 g/10 min.

30 En el caso de los copolímeros en bloque de polipropileno utilizados en el componente b), preferentemente tienen un MFI (230 °C/2,16 kg) comprendido entre 0,2 g/10 min y 30 g/10 min; preferentemente entre 0,25 g/10 min y 15 g/10 min; en particular preferentemente entre 0,3 g/10 min y 7 g/10 min.

Como se utiliza en el presente documento, el término "elastómero" o "compuesto elastomérico" se refiere a polímeros que presentan una elasticidad similar al caucho.

35

De acuerdo con una realización particular de la presente invención, el componente c) a base de copolímero de etileno presente en las composiciones adhesivas de la invención, se selecciona entre un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y un compuesto elastomérico a base de etileno.

40 Los ejemplos de copolímeros aleatorios de etileno preferidos con uno o más monómeros polares son etilen alquilacrilatos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, etilen alquilmetacrilato C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> y etilenvinilacetatos. Los copolímeros de etilenvinilacetato por lo general contendrán entre el 8 y el 60% en peso de acetato de vinilo, y más preferentemente entre el 10 y el 50% en peso de acetato de vinilo. Los copolímeros de etilen alquilacrilatos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> por lo general tendrán entre el 1 y el 50% en peso y, más preferentemente, entre el 5 y el 40% en peso de alquilacrilato copolimerizado. En particular se

45 prefieren el copolímero de etilenvinilacetato (EVA), el copolímero de etilenmetilacrilato (EMA), el copolímero de etilenmetilmetacrilato (EMMA), el copolímero de etilenetilacrilato (EEA), el copolímero de etilenpropilacrilato y el copolímero de etilencilacrilato (EBA).

De acuerdo con una realización particular, el copolímero de etileno con uno o más monómeros polares es un EBA que tiene un contenido de butilacrilato entre el 17 y el 35% en peso y un MFI entre 0,6 y 25 g/10 minutos. De acuerdo con una realización particular, los etilencilacrilatos o etilenvinilacetato contienen entre el 60 y el 98% en peso de etileno.

55 De acuerdo con otra realización preferida, el componente c) a base de copolímero de etileno presente en las composiciones adhesivas de la invención es un compuesto elastomérico a base de etileno. Son particularmente preferidos los compuestos elastoméricos a base de etileno tales como caucho de etileno-polipropileno (EPR), caucho monomérico de etileno-polipropileno-dieno (EPDM) y copolímero en bloque de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS).

60 De acuerdo con una realización preferida el compuesto elastomérico a base de etileno es un EPR que tiene un contenido de etileno comprendido entre el 10 y el 35% en peso y un contenido de propileno comprendido entre el 90 y el 65% en peso; preferentemente un contenido de etileno comprendido entre el 20 y el 30% en peso, y un contenido de propileno comprendido entre el 80 y el 70% en peso.

Otros compuestos elastoméricos que se pueden utilizar como componente c) en la composición adhesiva son acrilonitrilo, policloropreno, caucho de poliácido, poliuretano, polietileno clorado, poliéster, poli(isobutileno), copolímeros de isobutileno e isopreno, copolímeros clorados de isobutileno e isopreno, copolímeros de butadieno y estireno, copolímeros de isopreno y estireno, copolímeros en bloque de butadieno y estireno, copolímeros en bloque de isopreno y estireno, copolímeros en bloque de isopreno y viniltolueno, copolímeros hidrogenados de butadieno y estireno, copolímeros en bloque hidrogenados de isopreno y estireno, copolímeros de acrilonitrilo y butadieno, copolímeros de metacrilonitrilo y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo e isopreno, y copolímeros de metacrilonitrilo e isopreno.

10

De acuerdo con una realización de la presente invención, el componente c) está presente en la composición adhesiva a una concentración entre el 3 y el 40% en peso, preferentemente entre el 10 y el 25% en peso, más preferentemente entre el 12 y el 18% en peso, siendo particularmente preferido entre el 15 y el 16% en peso, con respecto al peso total de la composición.

15

Los agentes de nucleación (componente d) adecuados para su utilización en la preparación de las composiciones adhesivas de la presente invención puede ser cualquier agente de nucleación y/o de clarificación. Por ejemplo, los agentes de nucleación y/o clarificación adecuados incluyen, pero no están limitados a, sales de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos, siendo algunos ejemplos sales de metales alcalinos o metales alcalino-

20

térreos del ácido succínico, ácido glutárico, ácido caproico, ionómeros del ácido acrílico; derivados de benzeno-trisamida tales como 1,3,5-benzenotrisamida, N,N,N-tris-terc-butil-1,3,5-benzenotricarboxamida, N,N,N-tris-ciclohexil-1,3,5-benzenotricarboxamida, N,N,N-n-butyl-1,3,5-benceno-tricarboxamida, N,N,N-tris-isopropil-1,3,5-benzenotricarboxamida, y similares; derivados de dibenciliden sorbitol; derivados de nonitol, no sustituidos o sustituidos con alquilo; alcoholes de azúcares de alosa, altrosa, fructosa, galactosa, glucosa, gulosa, idosa,

25

mannosa, sorbosa, talosa, tagatosa, arabinosa, ribosa, ribulosa, xilosa, xilulosa, lioxosa, ertosa, sorbitol y xilitol; y sus mezclas. Otros agentes de nucleación que también son adecuados para su utilización en las composiciones adhesivas de la presente invención son sales inorgánicas y minerales de pequeño tamaño de partícula tales como arcilla, talco, sílice, grafito, mica y caolín. Los ejemplos de otros agentes de nucleación adecuados son sales inorgánicas tales como hidróxidos metálicos, cloruro de amonio, nitruro de boro, benzoato sódico, benzoato de litio o

30

algunos polímeros tales como ácido poliláctico, polivinilciclohexano, poliolefinas sustituidas con fósforo, polioximetileno, poliamidas, polioximetileno reticulado, sulfuro de polifenileno, ácido poliglicólico, poliftalamidas.

Como agentes de nucleación adecuados también se pueden utilizar sales metálicas de ésteres aromáticos del ácido fosfórico. Los ejemplos de sales metálicas de ésteres aromáticos del ácido fosfórico incluyen bis(4-t-butilfenil)fosfato de litio, bis(4-t-butilfenil)fosfato de sodio, bis(4-cumilfenil)fosfato de litio, bis(4-cumilfenil)fosfato de sodio, bis(4-t-

35

butilfenil)fosfato de potasio, mono(4-t-butilfenil)fosfato de calcio, bis(4-t-butilfenil)fosfato de calcio, mono(4-t-butilfenil)fosfato de magnesio, bis(4-t-butilfenil)fosfato de magnesio, mono(4-t-butilfenil)fosfato de cinc, bis(4-t-butilfenil)fosfato de cinc, dihidroxi-(4-t-butilfenil)fosfato de aluminio, hidroxibis(4-t-butilfenil)fosfato de aluminio, tris(4-t-butilfenil)fosfato de aluminio, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4-cumil-6-t-butilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-

40

butilfenil)fosfato de litio, 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de litio, 2,2'-metilen-bis(4-cumil-6-t-butilfenil)fosfato de litio, 2,2'-etiliden-bis(4-i-propil-6-t-butilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)fosfato de litio, 2,2'-etiliden-bis(4-etil-6-t-butilfenil)fosfato de litio, 2,2'-butiliden-bis(4,6-di-metilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-butiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-t-octilmetilen-bis(4,6-di-metilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-t-octilmetilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4-etil-6-t-

45

butilfenil)fosfato de sodio, (4,4'-dimetil-6,6'-di-t-butyl-2,2'-bifenil)fosfato de sodio, 2,2'-etiliden-bis(4-s-butyl-6-t-butilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-metilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-metilen-bis(4,6-di-etilfenil)fosfato de sodio, 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de potasio, bis(2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de calcio, bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de magnesio, bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de cinc,

50

tris[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, bis[2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)fosfato] de calcio, bis[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de calcio, bis[2,2'-tiobis(4-metil-6-t-butilfenil)fosfato] de calcio, bis[2,2'-tiobis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de magnesio, bis[2,2'-tiobis(4-t-octilfenil)fosfato] de magnesio, bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de bario, bis[(4,4'-dimetil-6,6'-di-t-butyl-2,2'-bifenil)fosfato] de calcio, bis[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de magnesio, bis[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de bario, tris[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-

55

butilfenil)fosfato] de aluminio, dihidroxi-2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de aluminio, dihidroxi-2,2'-metilen-bis(4-cumil-6-t-butilfenil)fosfato de aluminio, hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, hidroxibis[2,2'-metilen-bis(4-cumil-6-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, dihidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de titanio], dihidroxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de estaño, oxi-bis[2,2'-metilen-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de circonio, dihidroxi-2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)fosfato de aluminio, hidroxibis[2,2'-

60

metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenil)fosfato] de aluminio, dihidroxi-2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de aluminio, hidroxibis[2,2'-etiliden-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato] de aluminio o similares.

En particular preferentemente los agentes de nucleación son derivados de dibenciliden sorbitol, tales como 1,3:2,4-dibenciliden sorbitol, 1,2,3,4-di-para-metilbenciliden sorbitol, 1,2,3,4-di-meta, para-metilbenciliden sorbitol, bis(4-propilbenciliden) propil sorbitol, 1,3:2,4-(4-metildibenciliden)sorbitol, bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3-benciliden-2,4-p-metilbencilidensorbitol, 1,3-benciliden-2,4-p-etilbencilidensorbitol, 1,3-p-metilbenciliden-2,4-bencilidensorbitol, 5 1,3-p-etilbenciliden-2,4-bencilidensorbitol, 1,3-p-metilbenciliden-2,4-p-etilbencilidensorbitol, 1,3-p-etilbenciliden-2,4-p-metilbencilidensorbitol, 1,3,2,4-bis(p-etilbenciliden)sorbitol, 1,3,2,4-bis(p-n-propilbenciliden)sorbitol, 1,3,2,4-bis(p-i-propilbenciliden)sorbitol, 1,3,2,4-bis(p-n-butilbenciliden)sorbitol, 1,3,2,4-bis(p-s-butilbenciliden)sorbitol, 1,3,2,4-bis(p-t-butilbenciliden)sorbitol, 1,3-(2',4'-dimetilbenciliden)-2,4-bencilidensorbitol, 1,3-benciliden-2,4-(2',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3,2,4-bis(2',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3,2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 10 1,3,2,4-bis(p-metoxibenciliden)sorbitol, 1,3,2,4-bis(p-etoxibenciliden)sorbitol, 1,3-benciliden-2,4-p-clorobencilidensorbitol, 1,3-p-clorobenciliden-2,4-bencilidensorbitol, 1,3-p-clorobenciliden-2,4-p-metilbencilidensorbitol, 1,3-p-clorobenciliden-2,4-p-etilbencilidensorbitol, 1,3-p-metilbenciliden-2,4-p-clorobencilidensorbitol, 1,3-p-etilbenciliden-2,4-p-clorobencilidensorbitol, 1,3,2,4-bis(p-cloro-benciliden)sorbitol y sus mezclas.

15 Otros agentes de nucleación preferidos en particular son los derivados biciclo de ácidos carboxílicos, tales como diácidos biciclo [2.2.1] y [2.2.2], derivados biciclo[2.2.1]heptano de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, la sal disódica del ácido biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxílico), derivados de biciclo[2.2.2]octano; derivados del ácido hexahidroftálico tales como sales minerales (por ejemplo, de sodio y calcio); amidas de ácidos policarboxílicos 20 alifáticos tales como el ácido 1,2,3-propanotricarboxílico y el ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico; y sus mezclas.

También son agentes de nucleación preferidos los derivados del nonitol tales como 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén]-nonitol.

25 También se prefieren los agentes nucleación basados en sales de ácidos dicarboxílicos tales como biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxilato disódico y ácido hexahidroftálico de calcio.

De acuerdo con una realización particularmente preferida, los agentes de nucleación se seleccionan entre derivados de dibenciliden sorbitol, derivados de nonitol y sales de ácidos dicarboxílicos. Preferentemente son en particular 30 1,3:2,4-dibenciliden sorbitol, 1,2,3,4-di-para-metilbenciliden sorbitol, 1,2,3,4-di-meta, para-metilbenciliden sorbitol, bis(4-propilbenciliden) propil sorbitol, 1,3:2,4-(4-metildibenciliden)sorbitol, bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,2,3-trideoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilén]-nonitol, biciclo [2.2.1] heptano-2,3-dicarboxilato disódico, ácido hexahidroftálico de calcio y sus mezclas.

35 De acuerdo con una realización particular, la cantidad de nucleador o mezclas de nucleadores en la composición adhesiva está comprendida entre el 0,05 y el 1,5% en peso, preferentemente entre el 0,10 y el 1,0% en peso, más preferentemente entre el 0,12 y el 0,6% en peso, incluso más preferentemente entre el 0,15 y el 0,5% en peso, siendo particularmente preferido entre el 0,16 y el 0,4% en peso, con respecto al peso total de la composición.

40 Además de los componentes a), b), c) y d) anteriormente mencionados, las composiciones adhesivas de la invención adicionalmente pueden comprender otros componentes utilizados de forma habitual, incluyendo inhibidores de la luz UV, antioxidantes, modificadores del impacto, retardantes de la llama, agentes antiestáticos, adyuvantes de procesamiento, colorantes, pigmentos, estabilizantes de la luz, arcillas, estabilizantes térmicos, y cualquier otro aditivo conocido por los expertos en la materia.

45 Se ha descubierto que las composiciones adhesivas desveladas en este documento proporcionan una unión más fuerte a diferentes sustratos, en particular a sustratos de poliolefina; sustratos metálicos, incluyendo óxidos metálicos y aleaciones; capas de resina de barrera, incluyendo etilen-vinil alcohol y poliamidas; y resinas epoxi.

50 Los metales adecuados incluyen metales alcalinos, metales alcalino-térreos, metales de transición, elementos metálicos de mayor número atómico que los metales de transición. Los metales particularmente preferidos incluyen aluminio, estaño, cinc, níquel, cobre, platino, oro, plata, paladio, cromo, cobalto, acero o hierro y sus mezclas. Las aleaciones adicionales preferidas incluyen latón, bronce y acero. Los metales desvelados en este documento pueden estar incluidos con compuestos no metálicos para formar un compuesto.

55 Los artículos de barrera multicapa de acuerdo con la presente invención son aquellos que comprenden al menos una capa que comprende la composición adhesiva como se desvela en el presente documento y al menos una capa de resina de barrera. Preferentemente la al menos una capa de resina de barrera se selecciona entre etilen-vinil alcohol (EVOH), poliamidas, polietilentereftalato (PET), polivinilalcohol (PVOH).

60 De acuerdo con una realización particular, el artículo de barrera multicapa además comprende al menos una capa de resina de poliolefina seleccionada entre polipropileno, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), EVA, copolímeros de etileno-ácido acrílico,

copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-éster del ácido acrílico, copolímeros de etileno-éster del ácido metacrílico e ionómeros, y la capa de unión que comprende la composición adhesiva como se define en este documento está dispuesta entre dicha capa de poliolefina y la capa de resina de barrera.

- 5 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variaciones está previsto que no excluya otras características técnicas, aditivos, componentes, o etapas. Además, la palabra "comprende" engloba el caso de "que consta de". Los objetos, ventajas y características adicionales de la invención serán obvias para los expertos en la materia tras examinar la descripción o se pueden aprender mediante la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean una limitación de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de las realizaciones particulares y preferidas descritas en el presente documento.

#### EJEMPLOS

- 15 Los siguientes términos se aplican a los ejemplos que siguen.

**PP1** es un copolímero aleatorio de etileno-propileno (3,65% en peso de Et) con un elevado peso molecular, caracterizado por un índice de fluidez (230 °C, 2,16 Kg; ISO 1133) de 0,3 g/10 min, y una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup> (ISO1183).

- 20 **PP1-g-MAH\_1** es el copolímero PP1 injertado con anhídrido maleico que tiene un MFI de 3,71 (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) y un contenido de MAH del 0,152% en peso

- 25 **PP1-g-MAH\_2** es el copolímero PP1 injertado con anhídrido maleico que tiene un MFI de 4,47 (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) y un contenido de MAH del 0,26% en peso.

**PP1-g-MAH\_3** es el copolímero PP1 injertado con anhídrido maleico que tiene un MFI de 5,96 (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) y un contenido de MAH del 0,24% en peso.

- 30 **PP2** es un copolímero aleatorio de propileno-etileno con un índice de fluidez medio (3,8% en peso de Et), caracterizado por un índice de fluidez (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 3 g/10 min, y una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup> (ISO1183).

**PP2-g-MAH** es el copolímero PP2 injertado con anhídrido maleico que tiene un MFI de 11,7 (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) y un contenido de MAH del 0,264% en peso.

- 35 **PB1** es un copolímero heterofásico de propileno con una elevada viscosidad en estado fundido (7% en peso de Et), caracterizado por un índice de fluidez (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 0,3 g/10 min, y una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup> (ISO1183).

- 40 **PB3** es un copolímero heterofásico de propileno (9% en peso de Et), caracterizado por un índice de fluidez (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 1,3 g/10 min, y una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup> (ISO1183).

**PB4** es un copolímero heterofásico de propileno (9% en peso de Et), caracterizado por un índice de fluidez (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 3,5 g/10 min, y una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup> (ISO1183).

- 45 **PB5** es un copolímero heterofásico de propileno (9% en peso de Et), caracterizado por un índice de fluidez (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 7 g/10 min, y una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup> (ISO1183).

- 50 **PB5\_4** es un copolímero heterofásico de propileno, caracterizado por un índice de fluidez (190 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 7 g/10 min, y una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup> (ISO1183).

**EPR** es un caucho elastomérico de etileno-propileno producido mediante polimerización en suspensión utilizando un catalizador de Ziegler-Natta (contenido de polipropileno del 28% en peso). Está comercializado por Versalis como Dutral CO 038.

- 55 **EBA1** es un copolímero EBA con un contenido de butil acrilato del 27% en peso, caracterizado por un índice de fluidez (190 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 3,5 g/10 min, y una densidad de 928 kg/m<sup>3</sup>.

- 60 **Millad3998** es el agente de nucleación 1,3:2,4-Bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol (Nº CAS 135861-56-2) disponible en el mercado en Milliken Co, Estados Unidos.

**HPN-20E** es el agente de nucleación ácido hexahidroftálico de calcio (Nº CAS 491589-22-1) disponible en el mercado en Milliken Co, Estados Unidos.

**Rikafast AC** es el agente de nucleación 1,3:2,4-bis-O-(4-metilbenciliden)-D-sorbitol (Nº CAS 81541-12-0) disponible en el mercado en RIKA Int, Reino Unido.

**5 EVAL F171 B** es un copolímero de etilen-vinil alcohol con un contenido de etileno del 32% molar, caracterizado por un índice de fluidez (210 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 3,7 g/10 min, y una densidad de 1,19 g/cm<sup>3</sup> (ISO1183). Está comercializado por Kuraray, Estados Unidos.

**10 PP\_04** es un homopolímero de polipropileno con un índice de fluidez medio, caracterizado por un índice de fluidez (230 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 3,0 g/10 min, y una densidad de 905 kg/m<sup>3</sup> (ISO1183)

**10 EVAL T101 B** es un copolímero de etilen-vinil alcohol con un contenido de etileno del 32% molar, caracterizado por un índice de fluidez (210 °C, 2,16 Kg, ISO 1133) de 4,3 g/10 min, y una densidad de 1,17 g/cm<sup>3</sup> (ISO1183). Está comercializado por EVAL Europe NV, BE.

**15 Luperox 101** es 2,5-bis(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Nº CAS 78-63-7) disponible en el mercado en Sigma-Aldrich, España.

El MFI se midió siguiendo procedimiento descrito en UNE-EN ISO1133. El contenido de MAH se midió como se desvela en Polymer 41 (2000), 1989-1999. La densidad se midió como se describe en UNE-EN ISO1183, y el contenido de etileno en los polímeros se midió mediante RMN como se describe en Macromolecules 15 (1982), 1150-1152. Por otra parte, la fuerza de adhesión se midió de la forma siguiente: se realizó el ensayo de desprendimiento en T de acuerdo con la norma ISO 11339:2010(T) midiendo la fuerza de desprendimiento de un ensamblaje unido con forma de T de dos adherentes flexibles de aluminio (pureza > 98,5%). Estos adherentes se habían tratado previamente mediante este método: 1) retirar la posible contaminación por aceites o grasa con n-heptano, 2) lavar con una solución de ácido fosfórico (10% en peso), 3) lavar con agua destilada y 4) secar en un horno de vacío durante 4 horas a 130 °C. La estructura del laminado metálico polimérico constaba de dos láminas con una capa exterior de aluminio de 0,2 mm y una lámina adhesiva de 0,2 mm entre medias. Esta estructura en sándwich se realizó utilizando una prensa térmica y una llama melinex® de 0,2 mm de anchura con este tratamiento térmico: 240 °C a 200 bar durante 3 minutos. A continuación, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente a una velocidad de 10 °C/min y, a continuación, los especímenes se cortaron con las dimensiones descritas en el patrón internacional ISO 11339:2010 (T). La fuerza de desprendimiento se midió en una máquina de ensayo de tensión (a 100 mm/min) en forma del valor medio obtenido de al menos 5 especímenes.

Ejemplo 1

35

Proceso de injerto

PP1-g-MAH<sub>1</sub> se produjo introduciendo un polímero PP1, anhídrido maleico (0,38% en peso) y el iniciador radicalario Luperox 101 (0,038% en peso) en un extrusor de doble husillo semi-industrial de Ø 32 mm, L/D=50, con un perfil de temperaturas que oscila entre 50 y 190 °C (perfil de temperaturas: 50-180-140-140-160-220-240-220-190-190 °C), trabajando a una velocidad del husillo de 400 rpm, y una temperatura del troquel de 180 °C. Al final del perfil del husillo se utilizó un sistema de vacío durante la extrusión, para limitar la cantidad de MAH libre antes del secado/homogenización/empaquetado. Cada material injertado se homogeneizó y se empaquetó en bolsas de 25 kg.

45 La poliolefina injertada obtenida de esta forma se introdujo en un extrusor de doble husillo donde se combinó con PB1, EBA1 y Millad 3988. El extrusor, ZSK25, se hizo funcionar con cañón largo a L/D = 40, D = 25 mm a un perfil de temperaturas de 150-180-190-195-200-210 °C, velocidad = 150 rpm, par = 60-70%, rendimiento = 13 kg/h.

Se obtuvo la siguiente composición adhesiva:

50 62% de PP1-g-MAH<sub>2</sub>;  
22% de PB1  
15,83% de EBA1;  
0,17% de Millad 3988.

55 La composición adhesiva tenía las siguientes características:  
MFI (230°C, 2,16 kg): 5,8 g/10 min, MAH injertado 0,1% en peso.

Se prepararon otras composiciones adhesivas siguiendo el mismo procedimiento. La Tabla 1 contiene las composiciones de diferentes composiciones adhesivas de acuerdo con la invención (es decir, con agente de nucleación) y de composiciones comparativas (es decir, sin agente de nucleación).

60 Tabla 1

Comp. = Ejemplo comparativo

Ej. = Composición adhesiva de acuerdo con la invención

| Ejemplo | Componente 1 |    | Componente 2 |    | Componente 3  |       | Componente 4 |      |
|---------|--------------|----|--------------|----|---------------|-------|--------------|------|
|         |              | %  |              | %  |               | %     |              | %    |
| Comp. 1 | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB1          | 22 | EBA1          | 16    |              |      |
| Ej. 1   | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB1          | 22 | EBA1          | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Comp. 2 | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB1          | 22 | EPR           | 16    |              |      |
| Ej. 2   | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB1          | 22 | EPR           | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Comp. 3 | PP1-g-MAH_3  | 62 | PB1          | 22 | EPR           | 16    |              |      |
| Ej. 3   | PP1-g-MAH_3  | 62 | PB1          | 22 | EPR           | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 4   | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB1          | 22 | EPR           | 15,84 | HPN-20E      | 0,16 |
| Ej. 5   | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB1          | 22 | EPR           | 15,84 | Rikafast     | 0,16 |
| Ej. 6   | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB1          | 22 | EPR           | 15,92 | Rikafast     | 0,08 |
| Ej. 7   | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB1          | 22 | EPR           | 15,50 | Rikafast     | 0,50 |
| Comp. 4 | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB3          | 22 | EPR           | 16    |              |      |
| Ej. 8   | PP1-g-MAH_2  | 62 | PB3          | 22 | EPR           | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 9   | PP1-g-MAH_4  | 62 | PB3          | 22 | EPR           | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 10  | PP1-g-MAH_4  | 62 | PB4          | 22 | EPR           | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 11  | PP1-g-MAH_4  | 62 | PB5          | 22 | EPR           | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 12  | PP2-g-MAH    | 62 | PB3          | 22 | EPR           | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 13  | PP2-g-MAH    | 62 | PB4          | 22 | EPR           | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 14  | PP2-g-MAH    | 62 | PB5          | 22 | EPR           | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 15  | PP2-g-MAH    | 62 | PB3          | 22 | EBA1          | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 16  | PP2-g-MAH    | 62 | PB3          | 22 | EPR /<br>EBA1 | 15,83 | Millad3988   | 0,17 |
| Ej. 17  | PP2-g-MAH    | 62 | PB3          | 22 | EBA1          | 15,83 | Rikafast     | 0,17 |
| Ej. 18  | PP2-g-MAH    | 56 | PB3          | 28 | EBA1          | 15,83 | Rikafast     | 0,17 |
| Ej. 19  | PP2-g-MAH    | 50 | PB3          | 34 | EBA1          | 15,83 | Rikafast     | 0,17 |
| Ej. 20  | PP2-g-MAH    | 50 | PB3          | 34 | EBA1          | 15,70 | Rikafast     | 0,3  |

5

La Tabla 2 contiene la fuerza del adhesivo y el MFI de los ejemplos comparativos y las composiciones adhesivas de acuerdo con la invención desveladas en la Tabla 1.

Tabla 2.

| Ejemplo | Adhesión<br>(N/cm) | MFI (230 °C, 2,16 kg)<br>g/10min |
|---------|--------------------|----------------------------------|
| Comp. 1 | 19,8               | 4,12                             |
| Ej. 1   | 49,7               | 3,49                             |
| Comp. 2 | 23,2               | 3,22                             |
| Ej. 2   | 76,2               | 3,56                             |
| Comp. 3 | 14,8               | 2,55                             |
| Ej. 3   | 109,1              | 2,03                             |
| Ej. 4   | 48,4               |                                  |
| Ej. 5   | 86,8               |                                  |
| Ej. 6   | 79,2               |                                  |
| Ej. 7   | 109,2              |                                  |
| Comp. 4 | 12,5               | 2,58                             |
| Ej. 8   | 82,2               | 2,45                             |
| Ej. 9   | 87,2               | 2,05                             |
| Ej. 10  | 70,9               | 3,98                             |
| Ej. 11  | 74,6               | 3,29                             |
| Ej. 12  | 58,0               | 5,59                             |
| Ej. 13  | 49,1               | 6,09                             |
| Ej. 14  | 44,4               | 7,31                             |
| Ej. 15  | 32,3               | 7,77                             |
| Ej. 16  | 46,1               | 5,90                             |
| Ej. 17  | 49,2               | 6,56                             |
| Ej. 18  | 46,9               | 6,58                             |
| Ej. 19  | 58,1               | 5,59                             |
| Ej. 20  | 64,9               | 4,91                             |

## Ejemplo 2. Películas multicapa. Propiedades y coextrusión

- 5 La composición adhesiva del ejemplo 1 se extruyó como capa de unión con los siguientes materiales: PB5\_4/ EVAL F171 B y PP\_04/ EVAL T101 B.

No se observó deslaminación en ninguna de las películas multicapa durante el proceso de extrusión. La migración global y específica del MAH demostraba que la composición adhesiva era adecuada para el contacto alimentario.

10

La película multicapa se sometió a termoformado y no se observó deslaminación.

Por último, la película multicapa se esterilizó y no se observó pérdida de propiedades.

## 15 REFERENCIAS CITADAS EN LA SOLICITUD

1. WO2007/030172
2. WO2012/068576
3. US4727120
4. EP603906
- 20 5. UNE-EN ISO1133
6. Polymer 41 (2000), 1989-1999
7. UNE-EN ISO1183
8. Macromolecules 15 (1982), 1150-1152
9. ISO11339-10-T.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
- 5 a) entre el 45 y el 90% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un homo- o copolímero de polipropileno modificado, injertado con entre el 0,05 y el 2% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico insaturado, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;
- b) entre el 5 y el 35% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un homo- o copolímero de polipropileno;
- 10 c) entre el 3 y el 40% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre
- i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y
- ii) un compuesto elastomérico a base de etileno;
- y
- 15 d) entre el 0,05 y el 1,5% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;
- la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente a) es un copolímero
- 20 aleatorio o en bloque de polipropileno modificado, injertado con entre el 0,05 y el 2% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas.
3. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, que comprende
- a) entre el 45 y el 80% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero
- 25 aleatorio de polipropileno modificado, que comprende entre el 0,5 y el 7% en peso de etileno, injertado con entre el 0,1 y el 1,8% en peso de un ácido carboxílico insaturado, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;
- b) entre el 15 y el 30% en peso del homo- o copolímero de polipropileno;
- c) entre el 10 y el 25% en peso del componente a base del copolímero de etileno; y
- d) entre el 0,10 y el 1,0% en peso de al menos un nucleador;
- 30 la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.
4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, que comprende
- a) entre el 50 y el 75% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero
- aleatorio de polipropileno modificado, que comprende entre el 2 y el 5% de etileno, injertado con entre el 0,15 y el
- 1,5% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico insaturado, un derivado
- 35 de ácido carboxílico o sus mezclas;
- b) entre el 20 y el 29% en peso, con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero de polipropileno;
- c) entre el 12 y el 18% en peso, con respecto al peso total de la composición, del componente a base del copolímero de etileno; y
- 40 d) entre el 0,12 y el 0,6% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;
- la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.
5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende
- 45 a) entre el 45 y el 80% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un copolímero en bloque de polipropileno modificado, que comprende entre el 0,3 y el 15% en peso de etileno, con respecto al peso total del polipropileno injertado; injertado con entre el 0,1 y el 1,8% en peso, con respecto al peso total del polipropileno injertado, de un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico, o sus mezclas;
- b) entre el 15 y el 30% en peso, con respecto al peso total de la composición, del homo- o copolímero
- 50 de polipropileno;
- c) entre el 10 y el 25% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un componente a base de copolímero de etileno seleccionado entre
- i) un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares, y
- ii) un compuesto elastomérico a base de etileno; y
- 55 d) entre el 0,10 y el 1,0% en peso, con respecto al peso total de la composición, de al menos un nucleador;
- la suma de los porcentajes de todos los componentes de la composición es igual al 100% en peso/peso.
6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que tiene una fuerza de
- 60 adhesión comprendida entre 30 y 150 N/cm como se mide mediante un ensayo de desprendimiento en T de acuerdo con la norma ISO 11339:2010(T) midiendo la fuerza de desprendimiento de un ensamblaje unido con forma de T de los adherentes flexibles de aluminio; y que tiene un IF, como se mide de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 1133 a 230 °C/2,16 kg, comprendido entre 0,5 g/10 min y 12 g/10 min.

7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el nucleador se selecciona del grupo que consiste en sales de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos; amidas de ácidos policarboxílicos alifáticos; derivados de benceno-trisamida; derivados de alquildibenciliden sorbitol; derivados de 5 nonitol; alcoholes de azúcares de alosa, altrosa, fructosa, galactosa, glucosa, gulosa, idosa, mannososa, sorbosa, talosa, tagatosa, arabinosa, ribosa, ribulosa, xilosa, xilulosa, lixosa, ertosa, sorbitol y xilitol; arcilla; talco; sílice; grafito; mica; caolín; hidróxidos metálicos; cloruro de amonio; nitrato de boro; benzoato sódico; benzoato de litio; ácido poliláctico; polivinilciclohexano; poliolefinas sustituidas con fósforo; polioximetileno; poliamidas; polioximetileno reticulado; sulfuro de polifenileno; ácido poliglicólico; polifitalamidas; y sus mezclas.
- 10 8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el nucleador se selecciona del grupo que consiste en derivados de alquildibenciliden sorbitol, derivados de nonitol, sales de ácidos dicarboxílicos, y sus mezclas; preferentemente el nucleador se selecciona del grupo que consiste en 1,3:2,4-dibenciliden sorbitol, 1,2,3,4-di-para-metilbenciliden sorbitol, 1,2,3,4-di-meta, para-metilbenciliden sorbitol, bis(4-propilbenciliden) propil sorbitol, 1,3:2,4-(4-metildibenciliden)sorbitol, bis(3,4-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,2,3-trideoxi-15 4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metil]-nonitol, biciclo[2.2.1]heptano-2,3-dicarboxilato disódico, ácido hexahidroftálico de calcio, y sus mezclas.
9. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que el ácido 20 carboxílico insaturado o derivado del ácido carboxílico insaturado se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido 4-metil ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido biciclo(2.2.1)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido metilbencilido(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido itacónico, ácido citracónico, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de glicidilo, ácido butenoico, ácido isobutenoico, ácido hexenoico, ácido sórbico, y sus haluros de 25 ácido, amida, imida, anhídridos ácidos y derivados de éster, y sus mezclas.
10. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 en la que el ácido carboxílico insaturado o derivado del ácido carboxílico insaturado se selecciona entre ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido maleico, ácido o anhídrido 4-metil ciclohex-4-eno-1,2-30 dicarboxílico, ácido o anhídrido biciclo(2.2.2)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido o anhídrido biciclo(2.2.1)oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido o anhídrido tetrahidroftálico, ácido o anhídrido metilbencilido(2.2.1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, ácido o anhídrido itacónico, ácido butenoico, ácido isobutenoico, ácido hexenoico, ácido sórbico, y sus mezclas.
11. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 en la que el componente 35 c) a base del copolímero de etileno se selecciona entre:
- un copolímero aleatorio de etileno con uno o más monómeros polares seleccionados entre etileno alquilacrilatos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, etileno alquilmetacrilato C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> y etilenvinilacetatos;
  - un compuesto elastomérico a base de etileno seleccionado entre caucho de etileno-propileno, caucho monomérico de etileno-propileno-dieno y copolímero en bloque de estireno-etileno-butileno-estireno.
- 40 12. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11 en la que el componente c) a base del copolímero de etileno se selecciona entre etilenvinilacetato, etilenoalquilacrilato, etilenoalquilmetacrilato, etilenoalquilmetacrilato, etilenoalquilacrilato, etilenoalquilmetacrilato, caucho de etileno-propileno, y caucho monomérico de etileno-propileno-dieno.
- 45 13. Un artículo de barrera multicapa que comprende:
- al menos una capa de resina de barrera; y
  - al menos una capa de unión unida de forma adhesiva a la primera capa, la al menos una capa de unión que comprende la composición adhesiva como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 50 14. Una estructura multicapa que comprende:
- un sustrato metálico;
  - la composición adhesiva como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
15. Uso de la composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 como adhesivo.
- 55

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

**Documentos de patentes citados en la descripción**

10

- WO2007/030172
- WO2012/068576
- US4727120
- EP603906

15

**Literatura diferente de patentes citada en la descripción**

20

- UNE-EN ISO1133
- Polymer 41 (2000), 1989-1999
- UNE-EN ISO1183
- Macromolecules 15 (1982), 1150-1152
- ISO11339-10-T