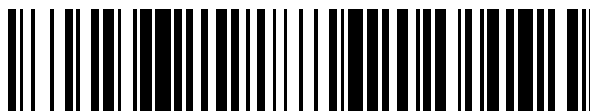


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 352**

51 Int. Cl.:

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08F 8/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2015 PCT/US2015/068003**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2016 WO16109628**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2015 E 15826115 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3240681**

54 Título: **Derivado de sulfonil-azida para una capa de enlace**

30 Prioridad:

30.12.2014 US 201462097855 P

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

16.04.2019

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

KLOSIN, JERZY;

MADKOUR, AHMAD;

MONCADA, ADRIANA, I. y

WALTHER, BRIAN, W.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 709 352 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

Derivado de sulfonil-azida para una capa de enlace

Antecedentes

5 La presente descripción se refiere a estructuras de multicapas con una capa de enlace sintetizada o preparada a partir de un derivado de sulfonil-azida, y composiciones, los artículos y procedimientos para su preparación.

Las capas de enlace que contienen anhídrido maleico (MAH) injertada en poliolefina (MAH-g-PO) se usan en películas multicapas para el envasado de alimentos y el envasado especiales. La capa de enlace de MAH-g-PO se usa normalmente para unir una capa de poliolefina a otras capas que contienen un sustrato polar, como nilón, por ejemplo. Actualmente, es producida una capa de enlace MAH-g-PO a través de un injertado por radicales libres de anhídrido maleico sobre poliolefina en un procedimiento de combinación en estado fundido. Sin embargo, el injertado por radicales libres es problemático porque se producen reacciones secundarias de reticulación no deseadas que afectan a las propiedades reológicas (como la viscosidad en estado fundido, por ejemplo) del MAH-g-PO producido. Además, cuando la poliolefina es polipropileno, se producen reacciones secundarias de escisión de cadenas no deseadas (que dan lugar a un peso molecular inferior y un caudal en estado fundido superior) durante el injertado por radicales libres.

10 El documento EP834415 A2 describe una estructura multicapas que comprende una capa de una composición polímera de etileno modificada, que es modificada por injertado a un ácido carboxílico insaturado o derivado del mismo. Los documentos WO00/78861 A1 y WO99/10415 A1 describen ambos la modificación de polímeros mediante reacción con una poli(sulfonil-azida).

15

20 Sería deseable una poliolefina con funcionalización de MAH que no esté sometida a una sesión de reticulación y/o escisión de cadena durante su producción.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona una película multicapas como se define en las reivindicaciones anejas 1 a 9.

La presente descripción proporciona un procedimiento como se define en las reivindicaciones anejas 10 y 11.

25 El procedimiento incluye el derivado de sulfonil-azida al sustrato de poliolefina con una eficacia de injertado de al menos 50%, y producir una poliolefina injertada al derivado de sulfonamida.

Una ventaja de la presente descripción es una capa de enlace para la adhesión entre materiales dispares.

Una ventaja de la presente descripción es una capa de enlace polímera para la adhesión entre una capa que contiene un componente polímero no polar y una capa que contiene un componente polímero polar.

30 Una ventaja de la presente descripción es una película multicapas con una capa de enlace basada en olefina injertada a un derivado de sulfonamida con propiedades de adhesión adecuadas para el envasado de alimentos y aplicaciones de envasado de especialidades y la capa de polímero basada en olefina injertada a un derivado de sulfonamida evita los inconvenientes de tratamiento de la capa MAH-g-Po injertada por radicales libres.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una curva de calibración por FTIR para el porcentaje en peso (% p) de MAH.

35 La figura 2 es representación esquemática de un ensayo de la fuerza de adhesión de acuerdo con la realización 2 de la presente descripción.

Definiciones

40 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria descriptiva hacen referencia a la Tabla de los Elementos publicada y con derechos protegidos por la entidad CRC Press, Inc., 2003. También, cualesquiera referencias a un grupo o grupos deben ser a los grupos o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usado el sistema IUPAC para la numeración de grupos. Salvo que se establezca lo contrario, de forma implícita a partir del contexto, o de uso habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basadas en peso.

45 Los intervalos numéricos descritos en la presente memoria descriptiva incluyen todos los valores desde el valor inferior hasta el valor superior, ambos incluidos. Para intervalos que contienen valores explícitos (por ejemplo, 1 o 2, o 3 a 5, o 6 o 7) cualquier subintervalo entre dos valores explícitos cualesquiera (por ejemplo, 1 a 2; 2 a 6; 5 a 7; 3 a 7; 5 a 6; etc.).

50 El término "alquilo" (o "grupo alquilo") como se define en la presente memoria descriptiva, se refiere a un radical orgánico derivado de un hidrocarburo alifático mediante la supresión de un átomo de hidrógeno del mismo. Un grupo alquilo puede ser lineal, ramificado, cíclico o una combinación de los mismos. La expresión "alquilo sustituido", como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un alquilo en el que al menos un átomo de hidrógeno está

sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, pero sin limitación, O, N, P y S. Los sustituyentes incluyen, pero sin limitación, haluro, OR', NR'₂, PR'₂, P(=O)R'₂, SiR'₃ en que cada R' es independientemente un grupo hidrocarbilo de C₁-C₂₀.

5 El término "arilo" (o "grupo arilo"), como se describe en la presente memoria descriptiva, se refiere a un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático mediante la supresión de un átomo de hidrógeno del mismo. Cualquier grupo arilo puede ser un sistema de anillos monocíclico y/o condensado, cada anillo del cual contiene adecuadamente de 5 a 7, preferentemente 5 o 6 átomos. Las estructuras en las que dos o más grupos arilo están combinadas a través de enlace(s) simple(s) también están incluidas. Ejemplos específicos incluyen, pero sin limitación, fenilo, toliilo, naftilo, bifenilo, antrilo, indenilo, fluorenilo, benzofluorenilo, fenantrino, trifenilenilo, pirenilo, pirilenilo, crisenilo, naftacenilo, fluorantenilo y similares. El naftilo puede ser 1-naftilo o 2-naftilo, el antrilo puede ser 1-antrilo, 2-antrilo o 9-antrilo y el fluorenilo puede ser cualquiera de 1-fluorenilo, 2-fluorenilo, 3-fluorenilo, 4-fluorenilo y 9-fluorenilo. La expresión "arilo sustituido", como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un arilo en el que al menos uno el átomo de hidrógeno está sustituido con un sustituyente que comprende al menos un heteroátomo. Los heteroátomos incluyen, pero sin limitación, O, N, P y S. Los sustituyentes incluyen, pero sin limitación, haluro OR', NR'₂, PR'₂, P(=O)R'₂, SiR'₃, en que cada R' es independientemente un grupo hidrocarbilo de C₁-C₂₀.

Los términos "combinación" o "combinación de polímeros", como se usan en la presente memoria descriptiva, se refieren a una combinación de dos o más polímeros. Esta combinación puede ser miscible o no (no se separada en fases a nivel molecular). Esta combinación puede estar o no estar separada en fases. Esta combinación puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina mediante espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

El término "composición", como se usa en la presente memoria descriptiva, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

La expresión "que comprende" y sus derivados, no está previsto que excluya la presencia de cualquier componente, etapa o procedimiento adicional, siempre que el mismo esté descrito en la presente memoria descriptiva. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria descriptiva a través del uso de la expresión "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sean polímeros u otros, salvo que se establezca lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier referencia posterior a cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto los que no sean esenciales para poder actuar. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente indicado o citado. El término "o", salvo que se establezca otra cosa, se refiere a los miembros citados individualmente, así como en cualquier combinación.

La expresión "polímero de etileno/alfa-olefina", como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un interpolímero que comprende un monómero de etileno polimerizado en porcentaje en peso en mayoría (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos una α -olefina polimerizada.

La expresión "polímero basado etileno", como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un polímero que comprende un monómero de etileno polimerizado en porcentaje en peso en mayoría (basado en el peso total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

El término "heteroátomo" se refiere a un átomo distinto de carbono o hidrógeno. Ejemplos no limitativos de heteroátomos adecuados incluyen: F, Cl, Br, N, O, P, B, S, Si, Sb, Al, Sn, As, Se y Ge.

Los términos "hidrocarbilo" e "hidrocarburo" se refieren a sustituyentes que contienen solamente átomos de hidrógeno y carbono, incluidas las especies ramificadas o sin ramificadas, saturadas o no saturadas, cíclicas, policíclicas o no cíclicas. Ejemplos incluyen los grupos alquilo, cicloalquilo, alquenilo, alcadienilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, arilo y alquinilo. "Hidrocarbilo sustituido" e "hidrocarburo sustituido" se refieren a un grupo hidrocarbilo que está sustituido con uno o más grupos sustituyentes monohidrocarbilo. Las expresiones "hidrocarbilo que contiene heteroátomo", "heterohidrocarbilo" y términos similares se refieren a grupos en los que al menos un átomo distinto del hidrógeno o carbono está presente junto con uno o más átomos de carbono y uno o más átomos de hidrógeno.

El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a polímeros preparados mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye por tanto copolímeros, habitualmente empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros y polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros diferentes.

La expresión "polímero basado olefina" (o "poliolefina" o "PO") es un polímero que contiene, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de una olefina, por ejemplo, etileno o propileno, basado en el peso total del polímero. Ejemplos no limitativos de polímeros basados olefinas incluyen polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno. La expresión "polímero basado en olefina" y "poliolefina" se usan de forma intercambiable.

El término "polímero" es un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros del mismo tipo o diferente. "Polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. El término

“interpolímero” significa un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no sin limitación, copolímeros (que se refieren habitualmente a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros), terpolímeros (que se refieren habitualmente a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (que se refieren habitualmente a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y similares.

La expresión “polímero de propileno/alfa-olefina”, como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un interpolímero que comprende un peso molecular mayoritario de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y al menos una α -olefina polimerizada.

La expresión “polímero basado en propileno”, como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un polímero que comprende un porcentaje en peso mayoritario de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

La expresión “copolímero de propileno/etileno”, como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un interpolímero que comprende un porcentaje mayoritario en peso de monómero de propileno polimerizado. (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables), monómero de etileno polimerizado (segundo monómero predominante) y, opcionalmente, al menos una α -olefina polimerizada.

Descripción detallada

La presente descripción proporciona una estructura multicapas. En una realización, la estructura multicapas es una película multicapas e incluye:

una capa (A) que comprende un polímero basado en olefina;

una capa (B) que es una capa de enlace que comprende un polímero basado en olefina injertada a un derivado de sulfonamida (SD-g-PO), y

una capa (C) que comprende un componente polar.

En una realización, la película multicapas puede tener un grosor de 0,00762 milímetros (mm) a 0,508 mm.

1. Capa A

La capa (A) incluye uno o más polímero(s) basado(s) en olefinas. El polímero basado en olefina puede ser un polímero basado en etileno, un polímero basado en propileno y una combinación de los mismos.

En una realización, el polímero basado en etileno es un polímero de etileno/alfa-olefina. El polímero de etileno/alfa-olefina puede ser un polímero de etileno/alfa-olefina aleatorio o un polímero multibloques de etileno/alfa-olefina. La alfa-olefina se selecciona entre propileno, buteno, metil-1-penteno, hexeno, octeno, deceno, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno, octadeceno, ciclohexil-1-propeno (alilciclohexano), vinil-Ciclohexano y sus combinaciones. El polímero de etileno/alfa-olefina tiene un contenido de alfa-olefina de 1 por ciento en moles (%moles), o 4% moles, o 5% moles, o 10% moles a 15% moles, o 20% moles, o 30% moles. El % en moles está basado en los comonómeros en el polímero.

En una realización, el polímero basado en etileno es un copolímero de etileno/ α -olefina lineal sustancialmente ramificado homogéneo. Las α -olefinas adecuadas se exponen con anterioridad.

En una realización, el copolímero de etileno/alfa-olefina es un polímero de etileno/ α -olefina lineal ramificado homogéneo y adicionalmente un copolímero.

Los términos “homogéneo” y “homogéneamente ramificado” se usan en referencia a un polímero de etileno/ α -olefina, en el que el comonómero de α -olefina está distribuido aleatoriamente en una molécula de polímero dada y la totalidad de las moléculas del polímero tienen la misma o sustancialmente la misma relación de comonómero a etileno.

Los copolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados son polímeros basados en etileno que carecen de una ramificación de cadena larga, pero que tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonómero polimerizado en el interpolímero y que están homogéneamente distribuidas, en la misma cadena de polímero y entre diferentes cadenas de polímeros. Estos copolímeros de etileno/ α -olefina tienen una cadena principal de polímero lineal, una ramificación de cadena larga no medible y una distribución estrecha de peso molecular. Esta clase de polímeros se describe, por ejemplo, por Elston en la patente de EE.UU. n° 3.645.992, y los posteriores procedimientos para producir estos polímeros, por ejemplo, usando catalizadores de bis-metaloceno, han sido descritos como se muestra, por ejemplo, en los documentos EP 0.129.368, EP 0.260.999, en la patente de EE.UU. n° 4.701.432, patente de EE.UU. n° 4.937.301, patente de EE.UU. 4.935.397, patente de EE.UU. n° 5.055.438 y documento WO 90/07526.

Como se expone, los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de una ramificación de cadena larga (no medible), justo como es el caso de los polímeros de polietileno lineales de baja densidad o polímeros de polietileno lineales de densidad elevada. Ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen polímeros TAFMER® de la empresa Mitsui Chemical Company, y polímeros

EXACT® y EXCEED® de la empresa ExxonMobil Chemical Company.

Los polímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales tienen una ramificación de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomeros que la cadena principal del polímero y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal del polímero.

5 "Substancialmente lineal" hace referencia normalmente a un polímero que está sustituido, como media, con "0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono" o "3 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono". La longitud de una ramificación de cadena larga es mayor que la longitud de átomos de carbono de una ramificación de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonomero en la cadena principal del polímero. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. nºs 5.272.236 y 5.278.272.

10 Los polímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados como se expuso anteriormente y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales "polimerizados con catalizador de Ziegler-Natta" homogéneos convencionales (por ejemplo, polietileno de densidad ultra-baja (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de

15 densidad elevada (HDPE) preparados, por ejemplo, usando la técnica de descrita por Anderson *et al.*, en la patente de EE.UU. nº 4.076.698) ni están en la misma clase de los polietilenos altamente ramificados, iniciados por radicales libres a presión elevada como, por ejemplo, el polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno- acetato de vinilo (EVA).

20 La ramificación de cadena larga se puede determinar usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) ^{13}C y puede ser cuantificada usando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 y 3), 1989, págs. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeación sobre gel, acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPCLALLS) y cromatografía de permeación sobre gel acoplada con un detector viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga y las teorías subyacentes están bien documentadas en la bibliografía. Véanse, por ejemplo, Zimm, BH y Stockmayer, WH,

25 J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) págs. 103-112.

En contraste con un "polímero de etileno sustancialmente lineal", "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, el polímero está sustituido con una media de menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono.

30 En una realización, el polímero de etileno/alfa-olefina se selecciona entre copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímeros de etileno/1-hexeno, copolímero de etileno/1-octeno, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad y sus combinaciones.

En una realización, el copolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno/ α -olefina lineal homogéneamente ramificado o un copolímero de interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. Las α -olefinas adecuadas se exponen con anterioridad.

35

En una realización, el copolímero de etileno/alfa-olefina tiene una, algunas o la totalidad de las siguientes propiedades:

una densidad de 0,87 g/cm³, o 0,89 g/cm³, o 0,90 g/cm³, o 0,91 g/cm³ a 0,93 g/cm³, o 0,94 g/cm³, o 0,95 g/cm³ o 0,96 g/cm³;

un punto de fusión, T_m , de 80 °C, 90 °C, o 100 °C hasta 134 °C, o 153 °C o 164 °C;

40 un flujo en estado fundido (MF) (I2) de 0,3 g/10 min, o 1,0 g/10 min, o 2,0 g/10 min, o 6,0 g/10 min hasta 10 g/10 min, o 25 g/10 min o 50 g/10 min.

En una realización, el copolímero de etileno/alfa-olefina es un copolímero de etileno-octeno.

En una realización, el copolímero de etileno/alfa-olefina es un polietileno lineal de baja densidad. El polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE") comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de etileno basado en el peso total del LLDPE. En una realización, el LLDPE es un interpolímero de etileno y al menos un comonomero etilénicamente insaturado. En una realización, el comonomero es una α -olefina de C₃-C₂₀. En otra realización, el comonomero es una α -olefina de C₃-C₈. En otra realización, la olefina de C₃-C₈ se selecciona entre propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En una realización, el LLDPE es selecciona entre los siguientes copolímeros: copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno y copolímero de etileno/octeno.

45

50 En una realización, el LLDPE es un copolímero de etileno/hexeno.

En una realización, el LLDPE es un copolímero de etileno/octeno.

El LLDPE tiene una densidad en el intervalo de 0,89 g/cm³, o 0,91 g/cm³ hasta 0,92 g/cm³ o 0,94 g/cm³. El LLDPE tiene un flujo en estado fundido (MF) (I2) de 0,1 g/10 a 5 g/10 min o 10 g/10 min.

5 El LLDPE puede ser producido con catalizadores Ziegler-Natta o catalizadores de sitio único, como catalizadores de vanadio y catalizadores de metalloceno. En una realización, el LLDPE es producido con un catalizador tipo Ziegler-Natta. El LLDPE es lineal y no contiene ramificaciones de cadena larga y es diferente del polietileno de baja densidad ("LDPE") que es polietileno ramificado o heterogéneamente ramificado. El LDPE tiene un número relativamente grande de ramificaciones de cadena larga que se extienden desde la cadena principal del polímero. El LDPE puede ser preparado a presión elevada usando iniciadores de radicales libres y normalmente tiene una densidad de 0,915 g/cm³ a 0,940 g/cm³.

10 En una realización, el LLDPE es un copolímero de etileno y octeno catalizado por Ziegler-Natta y tiene una densidad de 0,91 g/cm³ a 0,93 g/cm³ o 0,92 g/cm³. El LLDPE tiene una cristalinidad de aproximadamente 40% a aproximadamente 50% o aproximadamente 47%. Ejemplos no limitativos de LLDPE catalizados con Ziegler-Natta son polímeros comercializados bajo la marca registrada DOWLEX, disponible en la empresa The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. En una realización adicional, el LLDPE es DOWLEX 2045 o DOWLEX 2045G.

El polímero basado en etileno puede comprender dos o más realizaciones descritas en la presente memoria descriptiva.

15 En una realización, el polímero basado en olefina es un polímero basado en propileno. Los polímeros basados en propileno adecuados incluyen homopolímeros de propileno e interpolímeros de propileno. El homopolímero de polipropileno puede ser polipropileno isotáctico, sindiotáctico o atáctico. El interpolímero de propileno puede ser un copolímero aleatorio o de bloques o un terpolímero basado en propileno. Pueden ser usados también copolímeros de reactor de polipropileno. Un ejemplo no limitativo de un polímero basado en propileno adecuado es PRO-FAX® 6361, disponible en la empresa LyondellBasell Industries.

Los comonómeros adecuados para una polimerización con propileno incluyen etileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno, dodeceno, así como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, vinilciclohexano y estireno. En una realización, los comonómeros incluyen etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

25 La capa A puede ser una combinación de dos o más poliolefinas como se describen en la presente memoria descriptiva.

2. Capa (B)

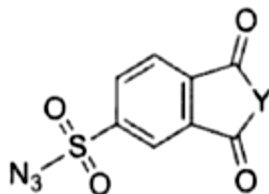
La presente estructura multicapas incluye una capa (B) que es una capa de enlace. La capa de enlace está colocada entre la capa (A) y la capa (C), uniendo así, o enlazando de algún otro modo, la capa (A) a la capa (C).

30 En una realización, la capa (B) está directamente en contacto con la capa (A). La expresión "directamente en contacto", como se usa en la presente memoria descriptiva, es una configuración de capas en la que una primera capa está colocada de forma inmediatamente contigua a una segunda capa y no están presentes capas que intervengan ni estructuras que intervengan entre la primera capa y la segunda capa.

35 La capa de enlace, la capa (B), incluye un derivado de sulfonamida (SD) injertado a polímero basado en olefina (SD-g-PO). El polímero basado en olefina del SD-g-PO puede ser cualquier polímero basado en olefina como se describe para la capa (A).

El agente de injertado usado para preparar la capa de enlace, capa (B), es un derivado de sulfonil-azida con la estructura (1) siguiente.

Estructura (1)



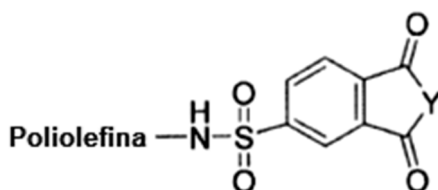
40 Para la estructura (1), Y se selecciona entre O, S, PH, PR, NH y NR. Cuando Y es NR o PR, R se selecciona entre un grupo alquilo y un grupo arilo.

45 El SD-g-PO se forma mezclando el derivado de sulfonil-azida con el polímero basado en olefina y calentando la mezcla hasta al menos a la temperatura de descomposición del derivado de sulfonil-azida. La temperatura de descomposición es la temperatura a la que el derivado de sulfonil-azida se convierte en sulfonil-nitreno, eliminando nitrógeno y calor en el procedimiento. En una realización, el polímero basado en olefina y el derivado de sulfonil-azida se combinan en seco para formar una mezcla uniforme y esta mezcla es posteriormente añadida a la instalación de tratamiento en estado fundido, por ejemplo, un extrusor en estado fundido para conseguir la reacción de injertado a una temperatura

que es al menos la temperatura de descomposición del derivado de sulfonyl-azida. La expresión "tratamiento en estado fundido" (o "condiciones de tratamiento en estado fundido") se refiere a un procedimiento en el que el polímero basado en olefina es ablandado o fundido. Ejemplos no limitativos de procedimientos de tratamiento en estado fundido adecuados incluyen extrusión (incluida la coextrusión), granulación, soplado de películas, extensión de películas, termoconformación y composición en forma fundida de polímeros.

Aunque no se desean vinculaciones teóricas particulares, se cree que, bajo las condiciones de tratamiento en estado fundido, el derivado de sulfonyl-azida se descompone para formar un sulfonyl-nitreno singlete intermedio y gas nitrógeno. El sulfonyl-nitreno singlete reactivo experimenta una inserción de enlaces carbono-hidrógeno para formar conexiones de sulfonamida secundaria a la cadena principal del polímero basado en olefina, produciendo así un SD-g-PO con la estructura (2) siguiente.

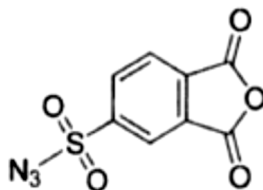
Estructura (2)



Y en la estructura (2) se selecciona entre O, S, PH, PR, NH y NR. Cuando Y es NR o PR, R se selecciona entre un grupo alquilo y un grupo arilo. El nitrógeno, N, en la estructura (2) está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina.

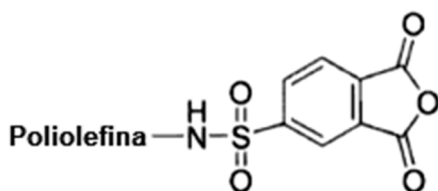
En una realización, el derivado de sulfonyl-azida es anhídrido de ácido 4-sulfonylftálico (ASPA). El ASPA tiene la estructura (3) proporcionada a continuación.

Estructura (3)



Bajo condiciones de tratamiento en estado fundido, el ASPA se descompone para formar un sulfonyl-nitreno singlete intermedio y gas nitrógeno. El sulfonyl-nitreno singlete reactivo experimenta inserción de enlaces carbono-hidrógeno para formar conexiones de sulfonamida secundarias a la cadena principal del polímero basado en olefina, produciendo así una poliolefina injertada a sulfonamida-anhídrido ftálico o "SPA-g-PO" con la estructura (4) siguiente. El nitrógeno, N, en la estructura (4) está unido a un carbono, C, de la poliolefina.

Estructura (4)



Cuando el ASPA está injertado al polímero basado en olefina, se forma un polímero basado en olefina de sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA-g-PO). El solicitante ha descubierto que la reacción de injertado de ASPA se produce con poca o ninguna reticulación y poca degradación del peso molecular por escisión de cadenas cuando el polímero basado en propileno es el polímero basado en olefina de base.

En una realización, el polímero basado en olefina es un copolímero de etileno/alfa-olefina y el derivado de sulfonyl-azida es el ASPA. El copolímero de etileno/alfa-olefina y el ASPA se mezclan bajo condiciones de tratamiento en estado fundido para producir un polímero basado en etileno injertado con sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA-g-PE) con una eficacia de injertado (GE) de al menos 50%, o 60%, o 70%, o 80% hasta 90%, o 95%, o 99%. En una realización adicional, el SPA-g-PE contiene anhídrido maleico en una cantidad de 0,1% p, o 0,2% p, o 0,3% p, o 0,4% p, o 0,5% p, o 0,6% p hasta 0,7% p, o 0,8% p, o 0,9% p, o 1,0% p, o 1,1% p, o 1,5% p, o 2,0% p, o 10% p. El porcentaje en peso de anhídrido maleico está basado en el peso total del SPA-g-PE.

3. Capa (C)

La presente estructura multicapas incluye una capa (C). La capa (C) incluye un componente polar. La capa (B) es una capa de enlace y está colocada entre la capa (A) y la capa (C) uniendo así, o enlazando de algún otro modo la capa (A) a la capa (C).

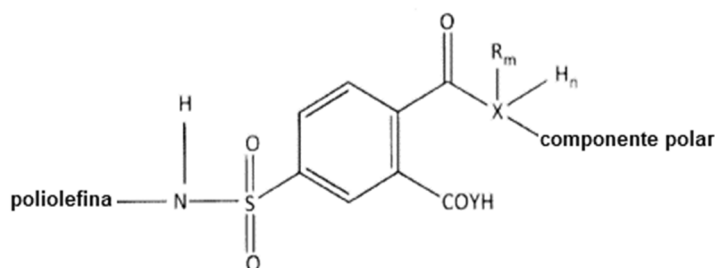
- 5 En una realización, la capa (B) es una capa de enlace que está directamente en contacto con la capa (C). En una realización adicional, la capa (B) está directamente en contacto con la capa (A) (o un primer lado de la capa (B)) y la capa (B) está directamente en contacto con la capa (C) (en un segundo lado que está opuesto al primer lado de la capa (B)), proporcionando a la película multicapas la siguiente configuración de capas: A/B/C.

- 10 La capa (C) incluye un componente polar. Ejemplos no limitativos de componentes polares adecuados incluyen una hoja metálica, nilón, copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), copolímeros de etileno/ácido metacrílico (EMAA), poli(ácido láctico), un material celulósico (como papel) y sus combinaciones.

- 15 En una realización, el componente polar es un polímero polar. Un "polímero polar" es una molécula de polímero con un dipolo permanente, es decir, la molécula de polímero tiene un extremo positivo y un extremo negativo. Dicho de otro modo, los electrones en una molécula polar no están compartidos de forma igual entre los átomos de la molécula. Por el contrario, un "polímero no polar" es una molécula de polímero que no tiene un dipolo permanente, es decir, el polímero no tiene un extremo positivo y un extremo negativo. Los electrones en una molécula no polar están compartidos de forma esencialmente igual entre los átomos de la molécula. La mayoría de los hidrocarburos líquidos y son polímeros y son no polares. Ejemplos no limitativos de polímeros polares adecuados incluyen polímeros que
- 20 contienen un protón reactivo como una funcionalidad hidroxilo (-OH) o amino (-NH).

Bajo condiciones de tratamiento en estado fundido, el SD-g-PO en la capa (B) forma al menos una conexión con el componente polar en la capa (C). La conexión tiene la estructura (5).

Estructura (5)



- 25 en la que el átomo de nitrógeno, N, está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina;

X se selecciona entre O, P, S y N;

Y se selecciona entre O, S, PH, PR, NH y NR;

R es un grupo alquilo de C₁-C₈;

- 30 m y n son cada una independientemente 0 o 1 con la condición de que cuando m=1, n=0 y cuando n=1, m=0. Dicho de otro modo, la estructura (5) contiene R_m o H_n

En una realización, X de la estructura (5) es derivado de un componente polar.

En una realización, Y de la estructura (5) es oxígeno, u O.

En una realización, Y de la estructura (5) es oxígeno, O; X de la estructura (5) es nitrógeno, N; m=0 y n=1.

En una realización, la película multicapas incluye:

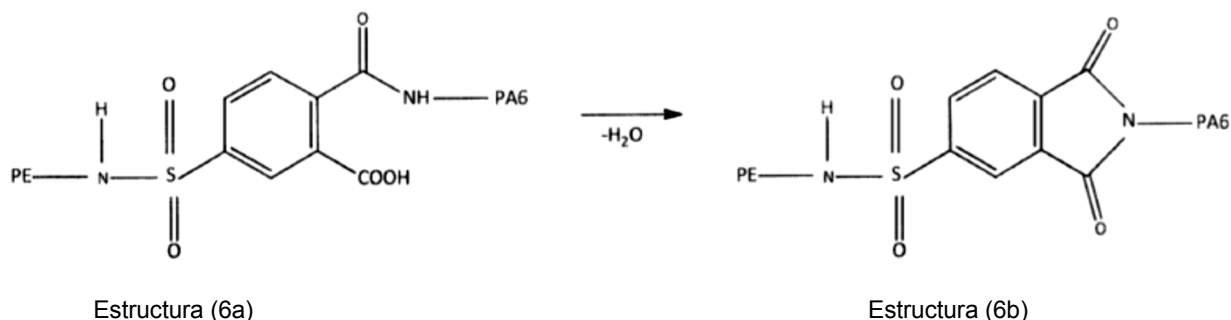
- 35 la capa (A) compuesta por un copolímero de etileno/alfa-olefina;

la capa (B) compuesta por SPA-g-PE; y

la capa (C) compuesta por un nilón. La capa (B) está en contacto directo con la capa (A) y la capa (C). La película multicapas tiene una resistencia al desprendimiento de 538 N/m a 813 N/m, medida de acuerdo con el ensayo T-Peel.

- 40 En una realización, la capa (A), la capa (B) y la capa (C) están coextruidas para formar una película multicapas con la estructura A/B/C. El SPA-g-PE en la capa (B) de enlace está unido con la capa (C) por medio del nitrógeno en la cadena polímera de nilón (mostrado como N-PA6) para formar una estructura (6b) de imida en la en el esquema 1

siguiente.



5 La presente película multicapas puede tener tres capas o más de tres capas. Por ejemplo, la película multicapas puede tener cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez, once o más capas.

En una realización, la película multicapas incluye:

la capa (A) que comprende un polímero basado en olefina;

la capa (B) que es una capa de enlace que comprende el SD-g-PO;

la capa (C) que comprende un componente polar;

10 una capa (D) que es una capa de enlace, comprendiendo la capa (D) el SD-g-PO; y

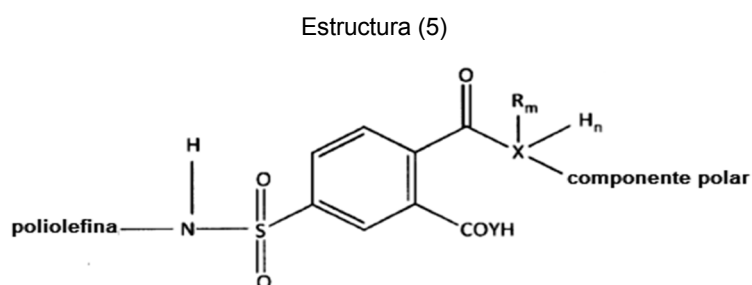
una capa (E) que comprende un polímero basado en olefina. La película multicapas tiene la estructura. A/B/C/D/E.

La poliolefina en la capa (E) puede ser igual o diferente a la poliolefina en la capa (A). En una realización, la poliolefina en la capa (E) es igual a la poliolefina en la capa (A). En otra realización, la poliolefina en la capa (E) es diferente de la poliolefina en la capa (A).

15 En una realización, la película multicapas de cinco capas tiene un grosor de 0,00762 milímetros (mm) a 0,508 mm.

En una realización, al menos una de la capa de enlace (B) y la capa de enlace (D) están directamente en contacto con la capa (C).

20 En una realización, la capa (B) y la capa (D) están directamente en contacto con la capa (C). El SD-g-PO en la capa (B) y el SD-g-PO en la capa (D) forman cada uno al menos una conexión con el componente polar de la capa (C). Las conexiones tienen la estructura (5) siguiente.



en la que el átomo de nitrógeno, N, está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina;

X se selecciona entre O, P, S y N;

25 Y se selecciona entre O, S, PH, PR, NH y NR;

R es un grupo alquilo C₁-C₈;

m y n son cada uno independientemente 0 o 1 con la condición de que cuando m=1, n=0 y cuando n=1, m=0. Dicho de otro modo, la estructura (5) contiene R_m o H_n.

En una realización, Y de la estructura (5) es oxígeno, O; X de la estructura (5) es nitrógeno, N; m=0; y n=1.

30 En una realización, la película multicapas incluye:

la capa (A) compuesta por un copolímero de etileno/alfa-olefina;

la capa (B) compuesta por un polímero basado en etileno injertado con sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA) (SPA-g-PE);

la capa (C) compuesta por nilón;

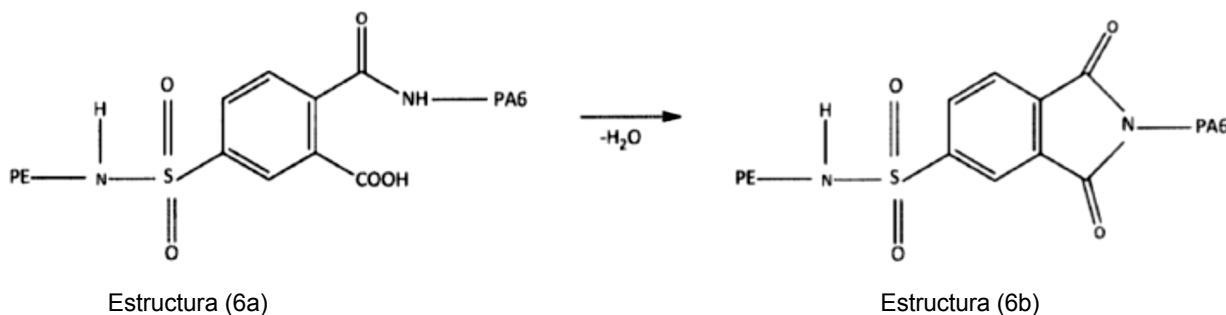
5 la capa (D) compuesta por polímero basado en etileno injertado con sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA) (SPA-g-PE); y

la capa (E) compuesta por un copolímero de etileno/alfa-olefina

En una realización, la capa (B) y la capa (D) están directamente en contacto con el nilón en capa (C). El SPA-g-PE en la capa (B) y el SPA-g-PE en la capa (D) forman conexiones de imida con el nilón en capa (C). La conexión de imida tiene la estructura (6b) siguiente.

10

Estructura (6b)



PA6 = Nilón (componente polar)

15 En una realización, las capas (A) y (E) están compuestas cada una por un LLDPE que es un copolímero de etileno/1-octeno, las capas (B) y (D) están compuestas cada una por un copolímero sulfonamida de etileno/1-octeno injertado con sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA) y la capa (B) y la capa (D) están directamente en contacto con el nilón en la capa (C). En una realización, la película multicapas tiene una resistencia al desprendimiento de 627 N/m a 1068 N/m, medida de acuerdo con el ensayo T-Peel.

En una realización, Y de la estructura (5) es oxígeno, O; X de la estructura (5) es oxígeno, O; m=0; y n=0.

20 En una realización, la película multicapas incluye:

la capa (A) compuesta por un copolímero de etileno/alfa-olefina;

la capa (B) compuesta por un polímero basado en etileno injertado con sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA) (SPA-g-PE);

la capa (C) compuesta por un copolímero EVOH;

25 la capa (D) compuesta por un polímero basado en etileno injertado con sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA) (SPA-g-PE); y

la capa (E) compuesta por un copolímero de etileno/alfa-olefina.

En una realización, la capa (B) y la capa (D) están directamente en contacto con el copolímero EVOH en la capa (C). El SPA-g-PE en la capa (B) y el SPA-g-PE en la capa (D) forman conexiones con el copolímero EVOH en la capa (C).

30 En una realización, las capas (A) y (E) están compuestas cada una por un LLDPE que es un copolímero de etileno/1-octeno, las capas (B) y (D) están compuestas cada una por un copolímero de etileno/1-octeno injertado con sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA) y la capa (B) y la capa (D) están cada una directamente en contacto con el copolímero EVOH en la capa (C). En una realización, la película multicapas tiene una resistencia al desprendimiento de 677 N/m, medida de acuerdo con el ensayo T-Peel.

35 En una realización, la película de cinco capas con la configuración de capas A/B/C/D/E se forma como una película multicapas soplada con capas contiguas en contacto directo unas con otras. La película multicapas soplada tiene un grosor de 0,00762 mm a 0,508 mm y tiene una fuerza de adhesión de 500 Newton por metro (N/m), o 600 N/m, o 700 N/m a 800 N/m, o 900 N/m, o 1000 N/m o 1100 N/m.

4. Procedimiento

40 La presente descripción proporciona un procedimiento. En una realización, el procedimiento incluye

combinar en estado fundido una poliolefina y un derivado de sulfonil-azida a una temperatura mayor o igual a la temperatura de descomposición del derivado de sulfonil-azida;

injetar el derivado de sulfonil-azida al sustrato de poliolefina con una eficacia de injertado de al menos 50%; y

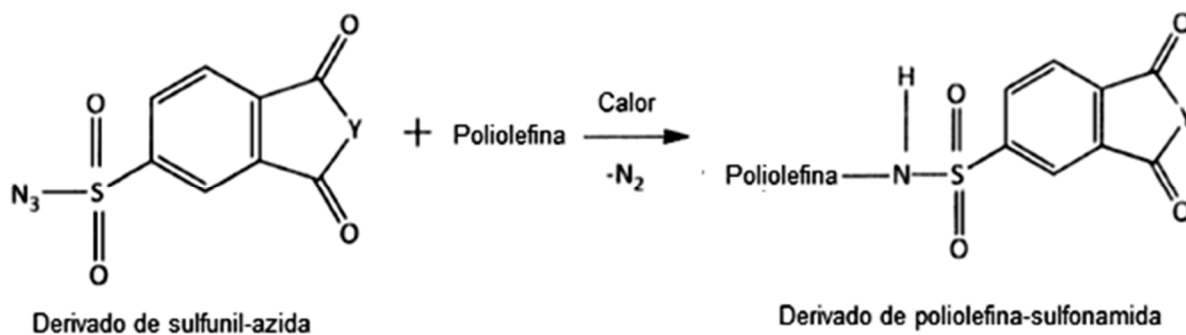
producir una poliolefina injertada a un derivado de sulfonamida (SD-g-PO).

- 5 En una realización, la poliolefina es un LLDPE que es un copolímero de etileno/1-octeno (PE) que tiene un primer flujo en estado fundido (MF1) y el SD-g-PE tiene de 0,15% p, o 0,25% p hasta 0,41% p, o 0,61% p de MAH, teniendo el SD-g-PE un segundo flujo en estado fundido (MF2), en que MF1 - MF2 es de 0,06 g/10 min, o 0,13 g/10 min hasta 0,28 g/10 min o 0,50 g/10 min medido de acuerdo con la norma ASTM D 1238 (190 °C/2,16 kg). En otra realización, el SD-g-PE tiene 0,23% p de MAH y MF1 - MF2 es de 0,26 g/10 min. En otra realización, ELSD-g-PE tiene un 0,17% p de MAH y MF1 - MF2 es de 0,12 g/10 min.

En una realización, el derivado de sulfonil-azida tiene la estructura (1) siguiente y la combinación en estado fundido convierte la sulfonil-azida en sulfonil-nitreno y elimina el gas nitrógeno. El procedimiento incluye adicionalmente:

insertar el sulfonil-nitreno en un enlace de carbono-hidrógeno de la poliolefina; y

- 15 formar una poliolefina injertada a un derivado de sulfonamida que tiene la estructura (2) según el esquema de reacción 1 siguiente:



Estructura (1)

Estructura (2)

en el que Y se selecciona entre el grupo que consiste en O, S, PR₁ y NR₂; y el átomo de nitrógeno, N, en la estructura (2) está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina. En una realización, Y es oxígeno, O.

- 20 En una realización, la combinación en estado fundido comprende un antioxidante. Un ejemplo no limitativo de un antioxidante adecuado es Irganox 1010, disponible en la empresa Ciba Specialty Chemicals. En una realización, la combinación en estado fundido contiene desde más de 0,04% p, o 0,01% p hasta 0,04% p o 0,05% p de antioxidante. En una realización, la combinación en estado fundido contiene 0,05% p de antioxidante.

A modo de ejemplo, y no de limitación, se proporcionan ejemplos de la presente descripción.

25 Ejemplos

1. Materiales

Los materiales usados en los ejemplos se proporcionan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Material/descripción	Propiedades	Fuente
Dowlex 2045G-LLDPE	Flujo en estado fundido, 190 °C/2,16 Kg = 1,0 g/10 min, densidad = 0,92 g/cm ³ , punto de fusión t = 122 °C, punto de ablandamiento Vicat = 108 °C	Dow
PRO-FAX® 6361	Flujo en estado fundido, 190 °C/2,16 Kg = 12 g/10 min, Densidad = 0,9 g/cm ³	Lyondell Basell Industries
Anhídrido maleico	Punto de fusión = 52 - 54 °C, punto de ebullición = 200 °C, Densidad relativa = 1,48 g/cm ³ , presión de vapor = 0,33 hPa a 20 °C	Aldrich

ES 2 709 352 T3

Material/descripción	Propiedades	Fuente
Anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico	Temperatura de descomposición = 189 °C (DSC), energía de impacto limitante determinada mediante el ensayo de BAM Fall Hammer = 30-40 julios. Semivida prevista (neta) a 210 °C (DSC, análisis isoconversional) = 36,3 s, Semivida prevista (en combinación de ENGAGE® 8400 a 1,96% p de concentración de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico) a 210 °C (DSC, análisis isoconversional) = 41,5 s	Dow
Luperox 101 (2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxi-hexano), 90%	Punto de ebullición = 55-57 °C a 9 hPa, densidad = 0,877 g/cm ³ a 25 °C, punto de inflamación = 65 °C -cerrado	Aldrich
AMPLIFY® TY 1451	Densidad = 0,91 g/cm ³ , flujo en estado fundido (190 °C/2,16 Kg) = 1,7 g/10 min, nivel de injertado de MAH = bajo	Dow
AMPLIFY® TY 1353	Densidad = 0,92 g/cm ³ , flujo en estado fundido (190 °C/2,16 Kg) = 2,1 g/10 min, nivel de injertado de MAH = bajo	Dow
Nilón (Ultramid C33 01) Poliamida PA 6/66	Punto de fusión = 196 °C, densidad = 1,12 g/cm ³	BASF
Irganox 1010 (tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol)	intervalo de punto de fusión = 110-125 °C, densidad específica = 1,15 g/cm ³ (20 °C), punto de inflamación = 297 °C	Ciba
EVAL® H1718 (copolímero de EVOH)	Densidad = 1,17 g/cm ³ , Temperatura de fusión = 172 °C, temperatura de transición vítrea = 53 °C, caudal en estado fundido (190 °C/2,16 Kg) = 1,7 g/10 min	Kuraray
DJM-1810H (copolímero de etileno-1-hexeno)	Densidad = 0,918 g/cm ³ , flujo en estado fundido (190 °C/2,16 kg) = 1,0 g/10 min, temperatura de fusión = 124 °C	Dow (materia prima interna)

2. Métodos de ensayo

Se usa calorimetría de exploración diferencial (DSC) para medir la cristalinidad en el polímero (por ejemplo, polímeros basados en etileno (PE), o polímeros basados en propileno (PP)). Se pesan aproximadamente 5 a 8 mg de muestra de polímero y se colocan en una bandeja de DSC. La tapadera se engarza a la bandeja para asegurar una atmósfera cerrada. La bandeja de muestra se coloca en una celda de DSC y seguidamente se calienta a una velocidad de aproximadamente 10 °C/min, hasta una temperatura de 180 °C para PE (230 °C para polipropileno). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Seguidamente la muestra se enfría a una velocidad de 10 °C/min hasta -60 °C para PE (-40 °C para PP) y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. Seguidamente la muestra se calienta a una velocidad de 10 °C/min hasta completar la fusión (segundo calor). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado a partir de la curva del segundo calor, por el calor teórico de fusión de 292 J/g para PE (165 J/g para PP) y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % crist. = (H_f/292 J/g) x 100 (para PE)).

Salvo que se establezca otra cosa, el (o los) punto(s) de fusión (T_m) de cada polímero se determina a partir de la curva del segundo calor (pico T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determina a partir de la curva del primer enfriamiento (pico T_c).

La densidad se determina de acuerdo con la entidad American Society for Testing and Materials (ASTM) procedimiento ASTM D792-00, Método B.

El flujo en estado fundido (MF) (I2) en g/10 min para polímeros basados en propileno y polímeros basados en etileno se mide usando la norma ASTM D-1238-04 condición 190 °C/2,16 kg. El flujo en estado fundido (MF) (I10) en g/10 min para polímeros basados en propileno y polímeros basados en etileno se mide usando la norma ASTM D-1238-04, condición 190 °C/10,0 kg.

La semivida prevista del anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico se mide usando DSC mediante exploración de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico a diversas velocidades de calentamiento. Los datos de DSC recogidos se utilizan para contabilizar los parámetros cinéticos usando el software AKTS-Thermokinetics (disponible en la entidad Advanced Kinetics and Technology Solutions AG). Aplicando los parámetros cinéticos contabilizados, se prevé el progreso de la reacción para un perfil de temperaturas específico. Posteriormente, se obtiene la semivida prevista del monómero de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico a partir del gráfico del progreso de la reacción frente al tiempo a una temperatura

dada. Se usa el mismo procedimiento para una combinación de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico en ENGAGE® 8400 (un copolímero de etileno/octeno disponible en la empresa The Dow Chemical Company) a una concentración de 1,96% p de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico. La semivida prevista se mide en segundos (s).

- 5 La energía de impacto limitante se determina usando el ensayo de golpe de martillo (BAM) de la entidad German Federal Institute for Testing Materials. La energía de impacto es conferida a una muestra de 40 mm³ de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico mediante un peso en caída usando el aparato de golpe de martillo BAM. La energía de impacto limitante se determina como la energía más baja a la que se observa un destello, llama o explosión. El ensayo valora la sensibilidad del anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico al impacto del peso en caída. El método produce resultados cuantitativos en forma de energía de impacto limitante. El ensayo se lleva a cabo en la entidad Chilworth Technology Inc., actualmente parte de DEKRA Insight. La energía de impacto limitante se mide en julios (J).

A. Preparación de muestras a escala pequeña para el ensayo de miniadhesión:

- 15 Se preparan muestras de ensayo de miniadhesión mediante moldeo por compresión para obtener los datos de adhesión de los polímeros SPA-g-PE sintetizados usando una película de poliamida como sustrato (ULTRAMID C33-01L). Se preparó una película de ensayo de poliamida especial que consistía de una estructura de cinco capas. DOWLEX 2045G/AMPLIFY TY 1353/poliamida/DOWLEX 2045G/DOWLEX 2045G con un 30/10/20/10/30% p para cada capa, respectivamente.

El procedimiento de preparación de la muestra de ensayo se describe a continuación para determinar la fuerza de adhesión entre la poliolefina modificada y una película de nilón. Este ensayo es un método simplificado para determinar la adhesión en un procedimiento de tratamiento comercial:

- 20 1a) Se prepara una película de capa de enlace (ejemplo) mediante moldeo por compresión de ~7 a 10 g del SPA-g-PE sintetizado entre recubrimientos de láminas Mylar de 125 micrómetros usando el siguiente programa en una prensa de 4 platinas de la entidad Pasadena Hydraulics Inc. (PHI), modelo: 30U1212S4JCS-N-MS, con todas las zonas ajustadas a ~170 °C:

- 5 minutos a una fuerza 453,592 kg en el ajuste de presión "baja" ("fundida").
- 25 • 7 minutos a una fuerza de 13.601,771 kg en el ajuste de presión "elevada" ("curado").
- 10 minutos a una fuerza 13.601,771 kg en el ajuste de presión "elevada" con el enfriamiento con agua activo.

- 30 1b) Preparación de película de capa de enlace (testigo) usando la muestra de MAH-g-PE sintetizada a través de injertado por radicales libres, se realiza mediante moldeo por compresión de 7 g a 10 g de material entre hojas de aluminio recubiertas de Teflón y siguiendo el mismo programa anteriormente descrito en la prensa de 4 platinas de Pasadena Hydraulics Inc. (PHI).

- 2) Se cortan dos cuadrados de aproximadamente 200 mm por 200 mm de las películas de ensayo de poliamida. Las láminas de cubrimiento de polietileno de las películas de poliamida se desestratifican y las películas de ensayo de poliamida se colocan de forma que las porciones de poliamida estén contra la película de la capa de enlace. La capa DOWLEX 2045G puede ser desestratificada de la superficie de poliamida ya que no está presente una capa de enlace.

- 35 3) La película de la capa de enlace, cortada hasta un cuadrado de 150 mm por 150 mm, se coloca entre las películas de ensayo de poliamida desestratificadas.

4) Una tira de Teflón de 50 micrómetros de ~ 25 mm de ancho se coloca como separador a lo largo del borde de la capa de enlace entre las películas de poliamida.

- 40 5) El conjunto preparado se coloca entre dos láminas de Teflón y se moldea por compresión ~160 °C, a una fuerza de 2721,554 kg durante 3 horas en la prensa PHI. El conjunto preparado usando la muestra testigo de PE-g-MAH se coloca entre dos láminas de hojas de aluminio revestidas con Teflón y se moldean por compresión a ~160 °C y una fuerza de 2721,554 kg durante 3 horas en la prensa PHI. Análogamente, el conjunto preparado usando la muestra testigo de DOWLEX 2045G sin tratar se coloca entre dos láminas de hojas de aluminio recubiertas con Teflón y se moldean por compresión a ~160 °C), a una fuerza de 2721,554 kg durante 3 horas en la prensa PHI.

- 45 6) Después de tres horas, se activa el enfriamiento mientras se mantienen una fuerza de 2721,554 kg. Los conjuntos de muestras se retiran de la prensa una vez que la temperatura de la platina es de 80 °C y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

B. Ensayo de desprendimiento T realizado sobre muestras moldeadas por compresión a pequeña escala del tipo: poliamida/SPA-g-PE/Poliamida

- 50 Para el ensayo de desprendimiento T, las muestras moldeadas por compresión a pequeña escala anteriormente descritas se preparan separando las capas una vez que se retira la tira de Teflón separadora con lo que un lado tiene capa de enlace-poliamida y el otro es solamente poliamida. Posteriormente, las películas se cortan en tiras de 25 mm de ancho y aproximadamente 150 mm de longitud usando un "Cortador de muestras de precisión" JDC, modelo JDC

1-10. Los cortes se hacen con los bordes separados en la "parte superior" de las tiras. Los datos de adhesión se recogen usando un analizador TA. XT. Plus Texture Analyzer, de la entidad Textures Technology Corp., Stable Micro Systems, con el software Exponent Stable Micro Systems Vers. 4,0,13,0, Formula One & First Impression (Visual Components, Inc.). El instrumento se calibra en cuanto a la altura de la sonda y la fuerza antes de realizar los ensayos.

5 El procedimiento de ensayo de desprendimiento T se describe a continuación:

1) Las etiquetas adhesivas se inician en la zona en la que terminó la tira de teflón separadora. La "superficie interfacial" de separación se ajusta para conseguir una línea recta a lo largo de la tira a 90° de bordes la tira.

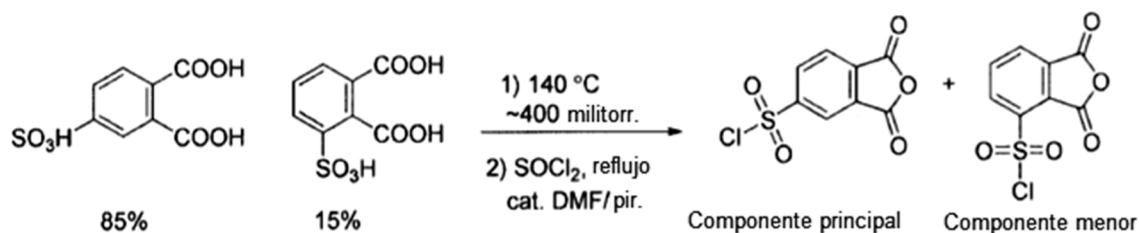
2) El lado de la capa de enlace-poliamida se coloca en la abrazadera "estacionaria" inferior del Analizador TA XT. Plus Texture Analyzer. Se afianza una capa de solamente poliamida en la abrazadera "en desplazamiento" superior.

10 3) La muestra se desprende a una velocidad mandibular de 250 mm por minuto, con un desplazamiento total ajustado a 125 mm para permitir la realización de más de un ensayo sobre una tira si se desea. La fuerza de adhesión media por tira de muestra se registra como una función de desplazamiento.

4) El valor de la resistencia al desprendimiento resultante se expresa en newtons (N) por metro (m) o N/m y generalmente es la media de tres a cinco lecturas independientes.

15 3. Síntesis ilustrativa de anhídrido 4-azidosulfonilftálico (ASPA)

A. Preparación de cloruro de 1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-sulfonilo y cloruro de 1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-4-sulfonilo



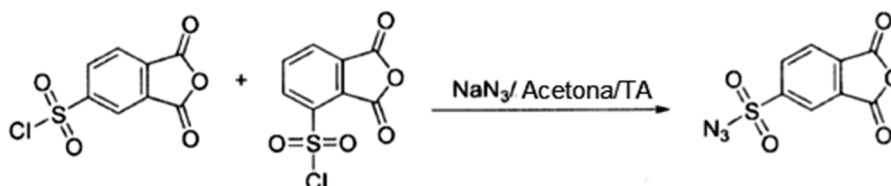
20 En un matraz de fondo redondo de 500 ml, se coloca 200 g de solución acuosa de ácido sulfotálico (50% p). La solución se evapora usando un evaporador rotatorio a $95\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que no se evapora más agua y posteriormente se coloca en un aparato Kugelrohr y se calienta a bajo alto vacío ($\sim 400\text{ mtorr}$) a $\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$ hasta que no se evapora más agua para producir 98 g de un material amarillento viscoso. Después de enfriar, se añade cloruro de tionilo (200 ml) al producto con cantidades catalíticas de DMF (dimetilformamida) (2 gotas) y piridina (2 gotas). El matraz está equipado con un condensador de reflujo conectado a un conducto de nitrógeno (N_2) y la mezcla de reacción se calienta a $90\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura por baño de aceite) durante la noche. Transcurre aproximadamente 1 hora hasta conseguir una solución homogénea. La mezcla de reacción se enfría y el cloruro de tionilo en exceso se separa bajo vacío usando un evaporador rotativo. Se añade dicloroetano y se separa al vacío (para ayudar a la separación de cloruro de tionilo residual) para proporcional 95,42 g de material viscoso amarillo pálido. El producto se destila usando un aparato Kugelrohr. Se aíslan dos fracciones. La primera fracción (67 g) contiene 85% del isómero 4 y 15% del isómero 3. La segunda fracción (17 g) contiene 73% del isómero 4 y 27% del isómero 3. La primera fracción se cristaliza dos veces en una mezcla disolvente de diclorometano-hexanos para proporcionar 48,5 g de producto en forma de una mezcla del isómero 4 y el isómero 3 en una relación de 85%:15%, respectivamente.

^1H RMN (producto principal) (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8,68 (dd, $J = 1,7, 0,9\text{ Hz}$, 1H), 8,58 (dd, $J = 8,1, 1,7\text{ Hz}$, 1H), 8,32 (dd, $J = 8,1, 0,7\text{ Hz}$, 1H).

35 ^1H NMR (producto menor) (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 8,53 (dd, $J = 7,9, 0,9\text{ Hz}$, 1H), 8,41 (dd, $J = 7,7, 0,9\text{ Hz}$, 1H), 8,23-8,15 (m, 1H).

^{13}C RMN (producto principal) (101 MHz, CDCl_3): δ 160,44, 160,11, 150,64, 135,97, 134,37, 132,62, 127,56, 124,52.

B. Síntesis de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico (ASPA)



Una mezcla de cloruro de 1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-sulfonilo y cloruro de 1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-4-sulfonilo (35 g, 0,142 mol) se disuelve en acetona (500 ml). Se añade NaN_3 sólido (10,92 g, 0,168 mol) y la mezcla de reacción se agita durante una noche bajo nitrógeno. La mezcla de reacción se filtra a partir del subproducto de cloruro de sodio usando papel de filtración (parte del precipitado pasa a través del papel de filtración). El disolvente se separa bajo vacío y se añade acetato de etilo (300 ml). El producto de sulfonil-azida se disuelve, mientras que el NaCl y cualquier NaN_3 sin reaccionar permanecen insolubles. La solución de acetato de etilo se lava con agua y posteriormente se lava con solución acuosa saturada de cloruro de sodio y se seca con sulfato de sodio anhidro y se filtra. El disolvente se separa bajo vacío y el producto se recristaliza dos veces en diclorometano/hexanos para proporcionar 9,1 g del producto final (rendimiento = 25,3%).

^1H RMN (500 MHz, acetona- d_6): δ 8,68-8,60 (m, 2H), 8,48-8,41 (m, 1H).

^{13}C RMN (126 MHz, acetona- d_6): δ 162,38, 162,07, 146,10, 137,21, 135,73, 133,89, 128,05, 125,17.

4. Muestra testigo-preparación de MAH-g-PE

Se pesaron gránulos de polietileno (DOWLEX 2045G) (44,82 g de testigo, 44,87 g de muestra comparativa (CS-A)) en una botella de polipropileno de boca ancha de 125 ml con tapadera de ajuste. La reacción de injertado se realiza usando un dispositivo reconstruido Thermo Scientific Haake PolyLab, modelo 557-9301, con un Rheomix 600p, modelo 557-1302, recipiente de Hastelloy y rotores/paletas de rodillos coincidentes instalados y conectados a un ordenador portátil de Windows 8 Gateway. El control del sistema de motor es a partir de un controlador de motor SEW Eurodrive MDX61B con un software MOVITOLS - MotionStudio, vers. 5.70 (5.7.0.2). Se usa una caja externa con unidades de Watlow EZ-ZONE instaladas para ajustar las temperaturas de la placa/recipiente y los límites de la temperatura superior. Se usa un software de aplicación Graphtec midi logger GL220 con GL220 820APS para la recogida de datos. La temperatura en el instrumento Haake se ajusta a 180 °C y se deja que el sistema se equilibre. Se agregan los gránulos de polietileno al instrumento Haake y se funden a 30 rpm durante 2 minutos (min). Se añade la cantidad deseada de anhídrido maleico (N/A para el testigo, 0,40% p, 0,181 g para CS-A) al instrumento a través de una bolsa de dosificación (0,183 g para el testigo, 0,130 g para CS-A), las rpm se aumentan hasta 80 y la mezcla se funde durante 2 min. Posteriormente, se añade Luperox 101 (N/A para el testigo, 0,11% p, 57 μl para CS-A) a través de una jeringuilla y la mezcla se funde durante 6 minutos adicionales. El instrumento Haake se detiene y el polímero de MAH-g-PE se retira del mezclador mientras está caliente. La tabla 2 muestra los resultados de caracterización a partir del polímero basado en etileno injertado con MAH (MAH-g-PE).

A. Niveles de injertado de MAH-g-PE de determinación de anhídrido maleico (MAH)

Los niveles de injertado de MAH se determinaron a través de una titulación colorimétrica manual. La muestra de MAH-g-PE (7 g) se purifica a través de una precipitación de una solución de polímero de tolueno caliente (350 ml) en acetona (1 l). El polímero injertado a MAH se recoge por filtración, se lava con acetona (2 x 300 ml) y la muestra de polímero se seca en una estufa a vacío a 80 °C durante la noche. Antes del experimento de titulación, el polímero purificado se seca en una estufa a vacío con purga de nitrógeno a 130 °C durante una hora. Posteriormente, se disuelve 1 gramo de polímero injertado a MAH seco en xilenos calientes. La muestra se titula con hidróxido de tetrabutilamonio 0,025 N en metanol/tolueno 50/50 usando un indicador de azul de bromotimol hasta un punto final de color azul constante. La muestra de MAH-g-PE se titula tres veces y se halla la media de los resultados.

Los datos de la resistencia al desprendimiento preliminares se obtienen como se describió anteriormente.

Tabla 2. Caracterización de polímero testigo de MAH-g-PE

Experimento n°	% p de MAH ^a (titulación)	GE (%)	M_p^b	M_n^b	PDI ^b	I2 ^c	I10 ^c	Relación I10/I2	Resistencia al desprendimiento (N/m) ^d
Testigo de DOWLEX 2045G tratado a 180 °C	N/A	N/A	103,590	26,585	3,90	0,22	5,29	24,0	ND
Muestra A comparativa (CS-A)	0,26 ± 0,03	65 ± 9	98,435	21,315	4,62	0,13	3,14	24,1	657 ± 161

^a Media de tres determinaciones.

^b Los datos de GPC a temperaturas elevadas se obtienen muestras en bruto (una medición).

^c Los datos de I2 y de I10 se obtienen sobre muestras en bruto usando un instrumento de flujo de fusión Melt Flow Jr. de la entidad CEAST, que sigue el método de la norma ASTM D 1238.

^d Promedio de cuatro mediciones.

ND = no detectado

GE = eficacia de injertado = ((% p de MAH injertado)/(% p equivalente de MAH añadido a la reacción)) x 100.

5. Muestra testigo-preparación de MAH-g-PP

5 Se injerta MAH sobre polipropileno (PRO-FAX® 6361) en un sistema extrusor de dos husillos corrotantes (ZSK-25). El sistema contiene un extrusor con secciones de 12 cilindros, de los que 11 están independientemente controlados con calentamiento eléctrico y enfriamiento con agua, un extrusor de dos husillos de 25 mm, un dispositivo de alimentación por pérdida de peso (K-Tron, modelo KCLQX3), una bomba de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Alltech, modelo 627) para inyectar una solución de anhídrido/metiletil-cetona/Luperox 101, un sistema de vacío para separar cualesquiera MAH sin reaccionar y subproductos, un baño de agua y un granulador de corte en filamentos. La relación de longitud a diámetro del extrusor es de 48. El dispositivo de alimentación K-Tron alimenta el polvo de polímero con purga de nitrógeno a la garganta de alimentación del extrusor (cilindro 1). La solución de anhídrido maleico/metiletil-cetona/Luperox 101 se forma disolviendo anhídrido maleico en metiletil-cetona en una relación 1:1 (en peso), pesando una parte alícuota de la solución de anhídrido maleico/metiletil-cetona y añadiendo peróxido Luperox 101. La cantidad de peróxido Luperox 101 añadida a la parte alícuota. Depende de la relación deseada de anhídrido maleico/Luperox 101. La bomba de HPLC inyecta la solución de anhídrido maleico/metiletil-cetona/Luperox 101 entre las secciones 5^a y 6^a del cilindro. El sistema de vacío (que contiene 3 recipientes de eliminación) está conectado a un orificio de desvolatilización en el cilindro 11 para separar el anhídrido maleico no reaccionado y los subproductos de la reacción. Se hace fluir continuamente una corriente de nitrógeno en el sistema de vacío para evitar condiciones peligrosas. Finalmente, el polipropileno injertado con MAH resultante (MAH-g-PP) se hace fluir en estado fundido a través del extrusor y el producto extrudido que sale de la matriz es inmediatamente enfriado por medio de un baño de agua. Los filamentos de polímero son posteriormente granulados por medio de un granulador. La velocidad de alimentación total es de 6,8 kg/h y la carga de anhídrido maleico es 0,4% p. La carga de metiletil-cetona es de 0,4% p. La relación de anhídrido maleico/Luperox 101 es de 10 y, por tanto, la carga de Luperox 101 es 0,04% p. El nivel de injertado de MAH diana es de 0,2%. La tabla 3 muestra el perfil de temperaturas del cilindro para un extrusor de dos husillos en la extrusión reactiva de anhídrido maleico sobre polipropileno. La tabla 4 muestra los resultados de la caracterización del polipropileno injertado con MAH testigo sintetizado (MAH-g-PP).

Tabla 3. Perfil de temperaturas del cilindro para el extrusor de dos husillos en la extrusión reactiva de anhídrido maleico sobre polipropileno

Zona del cilindro	Temperatura (°C)
Zona nº 1	120
Zona nº 2	210
Zona nº 3	218
Zona nº 4	231
Zona nº 5	230
Zona nº 6	203
Zona nº 7	229
Zona nº 8	194
Zona nº 9	180
Zona nº 10	180
Zona nº 11	160

30

A. Determinación de niveles de injertado de MAH-g-PP de anhídrido maleico (MAH)

Los niveles de injertado de MAH se determinan a través de una titulación colorimétrica manual. La muestra de MAH-g-PP (9,76 g) se purifica mediante una precipitación de una solución de polímero de tolueno caliente (350 ml) en acetona (1 l). El polímero injertado a MAH se recoge por filtración, se lava con acetona (2 x 300 ml) y la muestra de polímero se seca en una estufa a vacío a 80 °C durante la noche. Antes del experimento de titulación, el polímero purificado se seca en una estufa a vacío con purga de nitrógeno a 130 °C durante una hora. Posteriormente, se disuelve 1 gramo del polímero injertado a MAH en seco en xilenos caliente. La muestra es titulada con hidróxido de tetrabutamonio 0,025 N en metanol/tolueno 50/50 usando un indicador azul de bromotimol hasta un punto final de color azul constante. La muestra de MAH-g-PP es titulada tres veces y se haya la media de los resultados.

35

Tabla 4. Caracterización de polímero testigo de MAH-g-PP

Experimento nº	% MAH (titulación) ^a	GE (%)	M _p ^b	M _n ^b	PDI ^b	I2 ^c	I10 ^c	Relación de I10/I2
PRO-FAX® 6301			254,710	37,930	6,74	7,47	137,0	18,3
Testigo de PRO-FAX® 6301 tratado en extrusor a 230 °C	N/A	N/A	202,590	33,260	6,09	10,71	185,4	17,3
Muestra comparativa B (CS-B)	0,19 ± 0,03	48,6	128,315	30,085	4,26	42,81	602,9	14,1

^a Promedio de tres mediciones.

^b Los datos de GPC a temperatura elevada se obtienen sobre muestras en bruto (promedio de dos mediciones).

^c Los datos de I2 y de I10 se obtienen sobre muestras en bruto usando un instrumento Melt Flow Jr. de la entidad CEAST, que sigue el método de la norma ASTM D 1238.

GE = eficacia de injertado = ((% p de MAH injertado)/(% p equivalente de MAH añadido a la reacción)) x 100.

6. Ejemplos-Preparación de SPA-g-PE

Procedimiento para reacciones de injertado de anhídrido 4-azidosulfonilftálico sobre polietileno en forma de gránulos realizado en un mezclador Haake: Se pesan gránulos de polietileno (DOWLEX 2045G) en un vaso de boca ancha de 125 ml con una tapadera recubierta con Teflón. Se añade el peso deseado de aceite mineral. El contenido del frasco se sella y se coloca dentro de una jarra de polietileno secundaria, que contiene un cartucho con material absorbente. El contenido combinado se voltea en un rodillo durante 2 horas. Después de dos horas, se añade la cantidad deseada de Irganox 1010 extra, seguido de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico. El contenido de la jarra se sella y se coloca en una jarra de polietileno secundaria, que contiene un cartucho con material absorbente. El contenido combinado se voltea en un rodillo durante una noche para distribuir uniformemente el compuesto de azida en los gránulos de polietileno. Al día siguiente, se realiza la reacción de injertado usando un dispositivo termo. Scientific Haake PolyLab reconstruido, modelo 557-9301, con un Rheomix 600p, modelo 557-1302, recipiente de Hastelloy y rotores/paletas de rodillos ajustado instalados y conectados a un ordenador portátil de Windows 8 Gateway. El control del sistema de motor es de un controlador de motores SEW Eurodrive MDX61B con un software MOVITOOLS - MotionStudio, vers. 5.70 (5.7.0.2). Se utiliza una caja externa con unidades Watlow EZ-zone instaladas para ajustar las temperaturas de las placas/recipientes y los límites de las temperaturas elevadas. Se usa una aplicación software Graphtec Midi Logger GL220 con GL220 820APS para la recogida de datos. La temperatura en el instrumento Haake se ajusta a 200 °C y se deja que el sistema se equilibre. Los gránulos de polietileno previamente mezclados con anhídrido 4-azidosulfonilftálico se añaden al dispositivo Haake y la mezcla se hace fluir durante 5 minutos con rpm = 80. Seguidamente se detiene el instrumento Haake y el polímero de SPA-g-PE se retira del mezclador mientras está caliente. La tabla 5 muestra las cantidades de material usadas en los experimentos de injertado y la tabla 7 muestra los resultados de caracterización a partir de los polímeros de SPA-g-PE sintetizados.

A. Determinación de los niveles de injertado de SPA-g-PE de anhídrido maleico (MAH)

Los niveles de injertado de MAH se determinan a través de una titulación colorimétrica manual. Se purifican muestras de SPA-g-PE (10 g) a través de la precipitación de soluciones de polímeros de tolueno calientes (350 ml) en acetona (1 l). Los polímeros de SPA-g-PE se recogen por filtración, se lavan con acetona (2 x 300 ml) y las muestras de polímeros se secan en una estufa a vacío a 80 °C durante la noche. Antes de los experimentos de titulación, los polímeros purificados se secan en una estufa a vacío con purga de nitrógeno a 130 °C durante al menos una hora. Posteriormente, se disuelven 1-2 gramos del polímero de SPA-g-PE seco en xilenos calientes. Las muestras son tituladas con hidróxido de tetrabutilamonio 0,025 N en metanol/tolueno 50/50 usando un indicador de azul de bromotimol hasta un punto final de color azul constante. Cada muestra de SPA-g-PE es titulada tres veces y se halla la media de los resultados.

Tabla 5. Cantidades de materiales usadas en las reacciones de injertado de anhídrido 4-azidosulfonilftálico sobre polietileno en gránulos realizados en un mezclador Haake

Ejemplo nº	DOWLEX 2045G (g)	Aceite mineral (% p, g)	Irganox 1010 (% p, g)	anhídrido 4-azidosulfonilftálico (% p, g)	% p equivalente de MAH	Residuo en la jarra (g) ^a
Testigo de DOWLEX 2045G tratado a 100 °C	45,02	N/A	N/A	N/A	N/A	—
Ejemplo 1	44,99	0,198, 0,089	0,0492, 0,0223	0,496, 0,225	0,192	0,027
Ejemplo 2	45,00	0,406, 0,185	0,0493, 0,0225	0,985, 0,449	0,381	0,027
Ejemplo 3	44,99	0,782, 0,362	0,0484, 0,0224	1,945, 0,900	0,752	0,066
Ejemplo 4	45,00	1,153, 0,541	0,0480, 0,0225	2,877, 1,350	1,11	0,089

Condiciones generales de injertado: T = 200 °C, rpm = 80, tiempo = 5 minutos DOWLEX 2045G (gránulo).

5 ^a El residuo se deja en los recipientes después de transferir la mezcla de molécula de PE y anhídrido sulfonil-azida al instrumento Haake

Tabla 6. Caracterización de polímeros SPA-g-PE

Experimento nº	% p de MAH (titulación) ^a	GE (% ^b)	M _p ^c	M _n ^c	PDI ^c	I2 ^d	I10 ^d	Relación de I10/I2	Resistencia al desprendimiento (N/M)
Testigo de DOWLEX 2045G tratado a 200 °C	N/A	N/A	98,155	22,130	4,44	0,82	7,29	8,8	5,9 ± 3,3 ^e
Ejemplo 1	0,15 ± 0,02	78 ± 10	109,070	26,190	4,16	0,69			538 ± 87 ^f
Ejemplo 2	0,25 ± 0,02	65 ± 4	111,745	27,260	4,10	0,76	5,42	7,1	620 ± 651 ^f
Ejemplo 3	0,41 ± 0,03	55 ± 3	111,520	26,475	4,21	0,54			624 ± 164 ^f
Ejemplo 4	0,61 ± 0,01	55 ± 1	112,900	28,205	4,00	0,32	5,03	15,7	813 ± 94 ^g

^a Promedio de tres mediciones.

^b GE = eficacia de injertado = ((% p de MAH injertado)/(% p equivalente de MAH añadido a la reacción)) x 100.

^c Los datos de GPC a temperatura elevada se obtienen sobre muestras en bruto (una medición).

10 ^d Los datos de I2 y de I10 se obtienen sobre muestras en bruto usando un instrumento Melt Flow Jr. de la entidad CEAST, que sigue el método de la norma ASTM D 1238 (una medición).

^e Resistencia al desprendimiento obtenida sobre muestra de DOWLEX 2045G no tratada (media de tres mediciones).

^f Media de tres mediciones.

^g Media de dos mediciones.

15 7. Ejemplos-Preparación de SPA-g-PP

La extrusión reactiva de polipropileno (PRO-FAX® 6361) con anhídrido 4-azidosulfonilftálico se realiza en un extrusor de dos husillos Coperion ZSK-25MC. El extrusor está equipado con 25 segmentos de dos husillos y 12 cilindros con una relación de longitud total a diámetro de 48. Hay 11 secciones de cilindros independientemente controlados con calentamiento eléctrico y enfriamiento con agua. El perfil de temperaturas de la extrusión se proporciona en la tabla 8. Una cantidad predeterminada de polvo de polipropileno, anhídrido 4-azidosulfonilftálico y de Irganox 1010 se pesa y se mezcla dentro de una campana para humos para preparar un total de 4,5 kg de mezcla. La composición de la mezcla es de 99,45% de polipropileno, 0,5% p de anhídrido 4-azidosulfonilftálico. y 0,05% p de Irganox 1010. El polvo mezclado se transfiere cuidadosamente a un dispositivo alimentador por pérdida de peso K-Tron modelo KCL24KQX4 y se alimenta a la tolva del extrusor con purga de nitrógeno en la primera sección de cilindros. La velocidad de los husillos del extrusor es de 500 rpm. Correspondientemente, la presión de la matriz es de 4,63 MPa y la carga del par

5 detorsión del motor es de 48%. Finalmente, la materia fundida de polímero es granulada usando un sistema de granulación bajo agua GALA LPU. Se usa una matriz de dos orificios con una temperatura del agua de ~ 13 °C y una velocidad de los cortadores de 2300 rpm. La tabla 7 muestra el perfil de temperaturas de los cilindros para un extrusor de dos husillos para la extrusión reactiva de polipropileno con anhídrido 4-azidosulfonilftálico y la tabla 8 muestra los resultados de la caracterización del polímero de polipropileno injertado con SPA sintetizado (SPA-g-PP).

Tabla 7. Perfil de temperaturas de los cilindros para un extrusor de dos husillos para la extrusión reactiva de polipropileno con anhídrido 4-azidosulfonilftálico

Zona de cilindro	Temperatura (°C)
Zona nº 1	175
Zona nº 2	240
Zona nº 3	249
Zona nº 4	246
Zona nº 5	250
Zona nº 6	250
Zona nº 7	220
Zona nº 8	200
Zona nº 9	180
Zona nº 10	170
Zona nº 11	172

Tabla 8. Caracterización de polímeros de SPA-g-PP.

Experimento nº	% p de MAH (titulación) ^a	GE (%) ^b	M _p ^c	M _n ^c	PDI ^c	I2 ^d	I10 ^d	Relación de I10/I2
PRO-FAX® 6361			254,710	37,930	6,74	7,47	137,0	18,3
PRO-FAX® 6361 tratado en extrusor a 230 °C	N/A	N/A	202,590	33,260	6,09	10,71	185,4	17,3
Ejemplo 5	0,19 ± 0,01	103 ± 4 ,5	173,010	32,630	5,33	12,4	207,7	16,7

^a Promedio de tres mediciones.

10 ^b GE = eficacia de injertado = ((% p de MAH injertado)/(% p equivalente de MAH añadido a la reacción)) x 100.

^c Los datos de GPC a temperaturas elevadas se obtienen sobre muestras en bruto (promedio de dos mediciones).

^d Los datos de I2 y de I10 se obtienen sobre muestras en bruto usando un instrumento Melt Flow Jr. de la entidad CEAST, que sigue el método de la norma ASTM D 1238.

8. Ajuste a escala 1: Preparaciones de SPA-g-PE

15 Reacción de injertado ajustada a escala de anhídrido 4-azidosulfonilftálico sobre polietileno en forma de gránulos (2,5 Kg) realizada en un extrusor reactivo Leistritz (dos husillos) de 18 mm.

20 Se pesan gránulos de polietileno (DOWLEX 2045G) en 2 frascos separados de vidrio de boca ancha de 3,78 litros con tapaderas revestidas de Teflón. Se añade el peso deseado de aceite mineral. Los frascos se cierran herméticamente y el contenido se voltea en un rodillo durante 2 horas. Seguidamente, se añade la cantidad deseada de Irganox 1010 extra, seguido de anhídrido 4-azidosulfonilftálico. Los frascos se cierran herméticamente y el contenido se voltea en un rodillo durante una noche. El día anterior al ajuste a escala, el extrusor reactivo es purgado con resina DOWLEX 2045G durante 8 horas (h) al perfil de temperaturas deseado: temp. en la zona 1 = 65 °C, temp. de zona 2 = 140 °C, temp. de zona 3 a zona 8 (matriz) = 210 °C con rpm = 160 y el ajuste del caudal se establece para sea de 6 g/min. El uso adicional de un flujo bajo de gas de cubrimiento de nitrógeno que es impulsado a la garganta de alimentación se utiliza para minimizar la oxidación de la resina de base. Al día siguiente, el extrusor es adicionalmente purgado con DOWLEX 2045G durante 2 horas adicionales usando las mismas condiciones de extrusión anteriormente descritas. Posteriormente, los gránulos de polietileno previamente mezclados con anhídrido 4-azidosulfonilftálico se introducen en la tolva de alimentación del dispositivo de alimentación de sólidos K-Tron KCL24-KT20 en el interior de una campana para humos. La tolva de alimentación está conectada al panel de testigo del dispositivo de alimentación y

los gránulos de polietileno previamente mezclados y anhídrido 4-azidosulfonilftálico se hacen pasar a través del extrusor durante 20 minutos. Las condiciones del extrusor utilizadas son: Temp. en la zona 1 = 65 °C, temp. zona 2 = 140 °C, temp. zona 3 a zona 8 (matriz) = 210 °C con rpm = 160, el caudal se ajusta para que sea de 5,85 g/min y se usa un flujo bajo de gas de cubrimiento de nitrógeno impulsado a la garganta de alimentación durante el periodo del experimento para minimizar la oxidación de la resina base. Después de que el extrusor reactivo se estabiliza, el producto extruido se recoge continuamente en forma de un filamento único que es dirigido a una cinta transportadora. La cinta transportadora está conectada a un sistema de enfriamiento por aire con ventilación extra para enfriar el filamento de polímero. Cuando todo el material de ensayo es extruido, el extrusor es purgado con resina DOWLEX 2045G pura durante 30 min. El dispositivo de alimentación de sólidos se detiene y el extrusor se mantiene en funcionamiento hasta que cesa el flujo de polímero procedente de la matriz. El extrusor se apaga y se deja enfriar. El polímero de SPA-g-PE sintetizado es posteriormente granulado usando un cortador/granulador de filamentos de polímeros Conair Jetto. La tabla 9 muestra las cantidades de material usadas en el funcionamiento de ajuste a escala y la tabla 10 muestra los resultados de caracterización del polímero SPA-g-PE sintetizado (muestra que es recogida en un tiempo = 3,5 horas). La cantidad total de polímero recogido ~2.480 g.

15 A. Niveles de injertado de SPA-g-PE de determinación del anhídrido maleico (MAH) (ajuste a escala 1)

Niveles de injertado de determinación de anhídrido maleico (MAH).

Los niveles de injertado de anhídrido maleico (MAH) se determinan usando una curva de calibración de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) que se correlaciona el %p MAH (determinado mediante titulación) frente a la altura normalizada de la banda de 1788 cm⁻¹ (figura 1, ecuación 1). El método infrarrojo se desarrolla exclusivamente para muestras de SPA-g-PE sintetizadas a través de una química de sulfonil-azida, usando anhídrido 4-azidosulfonilftálico como monómero. Para las mediciones de FTIR, se purifican 1,5 gramos de polímero de SPA-g-PE a través de precipitación de una solución de tolueno caliente (60 ml) en acetona (400 ml). El polímero se recoge mediante filtración, se lava con acetona (2 x 150 ml) y se sedo en una estufa a vacío a 80 °C durante una noche. El SPA-g-PE purificado es moldeada por compresión en forma de una película usando una hoja de aluminio revestida de Teflón a 200 °C, 9.071,8474 kg durante 30 segundos. Antes del moldeo de la película, el polímero purificado se seca en una estufa a vacío con purga de nitrógeno durante 3 horas a 160 °C para convertir el nuevamente el diácido residual en el anhídrido. Los espectros de transmisión FTIR de la película moldeada por compresión se toman inmediatamente después de comprimir la película usando un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum One. El intervalo espectral cubierto es de 4500-400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹. Para cada espectro, se añaden conjuntamente 4 exploraciones. Se adquieren cuatro espectros a partir de ubicaciones diferentes en la película y se halla la media de los resultados.

Condiciones del espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum One

Número de exploraciones:	4
Resolución:	4
Intervalo espectral:	4500 - 400 cm ⁻¹
Corrección de fases:	Corrección de referencia automatizada
Base del formato final:	Haz único
Muestra del formato final:	Absorbancia
Banda de carbonilo de anhídrido:	1788 cm ⁻¹ (altura del pico)
Referencia de carbonilo de anhídrido:	2100 - 660 cm ⁻¹
Banda de normalización:	2751 cm ⁻¹ (altura del pico)
Referencia de normalización:	3517 - 2446 cm ⁻¹

La ecuación para determinar el % p de MAH a través de FTIR está proporcionada por la ecuación 1 siguiente.

Ecuación 1. Ecuación para determinar el % p de MAH a través de FTIR.

35
$$\% p \text{ MAH} = 0,3426 \times \left(\frac{\text{altura de pico corregida a } 1788 \text{ cm}^{-1}}{\text{altura de pico corregida a } 2751 \text{ cm}^{-1}} \right) + 0,0446$$

La figura 1 muestra la curva de calibración infrarrojos para % p de MAH.

Tabla 9. Cantidades de material usadas en la reacción de injertado ajustada a escala de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico sobre polietileno realizada en un extrusor reactivo Leistritz de 18 mm (dos husillos)

Experimento nº	DOWLEX 2045G (g)	Aceite mineral (% p. g)	Irganox 1010 (% p. g)	anhídrido 4-azidosulfonilftálico (% p. g)	% p equivalente de MAH	Residuo del frasco (g) ^a
DOWLEX 2045G (testigo)	Muestra extruida a partir de purga del extrusor	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Ejemplo 7-Frasco 1	1.300	0,394, 5,2	0,049, 0,650	0,936, 12,35	0,362	0,5
Ejemplo 7 -Frasco 2	1.300	0,394, 5,2	0,049 0,649	0,936, 12,35	0,362	0,1

Perfil de temperaturas: Temp. de zona 1 = 65 °C, Temp. de zona 2 = 140 °C, Temp. de zona 3 a zona 8 (matriz) = 210 °C rpm = 160.

5 DOWLEX 2045G (gránulo). Caudal = 5,85 g/min.

^a Residuo dejado en los frascos después de transferir la mezcla de molécula de PE y anhídrido de sulfonil-azida al dispositivo de alimentador de sólidos.

Tabla 10. Caracterización de Polímero SPA-g-PE.

Experimento nº	% p de MAH (FTIR) ^a	GE (%) ^b	M _p ^c	M _n ^c	PDI ^d	I2 ^d
DOWLEX 2045G (testigo) tratado a 210 °C	N/A	N/A	120.585	28.700	4,20	1,01
Ejemplo 7 (ejemplos combinados de Frascos 1 y 2, recogidos en un tiempo = 3,5 h)	0,23 ± 0,03	66± 9	117.565	30.915	3,80	0,75

^a Promedio de cuatro mediciones.

10 ^b GE = eficacia de injertado = ((% p de MAH injertado)/(% p equivalente de MAH añadido a la reacción)) x 100.

^c Los datos de GPC a temperatura elevada se obtienen sobre muestras en bruto (una medición).

^d Los datos I2 se obtienen sobre muestras en bruto usando un instrumento Melt Flow Jr. de la entidad CEAST, que sigue el método de la norma ASTM D 1238.

9. Película multicapas 1

15 Se usa una muestra de 2,5 kg de SPA-g-PE sintetizado usando DOWLEX 2045G como la resina base y anhídrido 4-azidosulfonilftálico (Ejemplo 7) como una capa de enlace en un ensayo de película soplada de 5 capas. Las muestras de películas se proporcionan en una línea de película soplada de 5 capas LabTech usando condiciones de funcionamiento estándar. Las 5 capas están representadas como A/B/C/D/E en que la capa "A" está en el interior de la burbuja. Las líneas de alimentación individuales varían en la posición en la burbuja. Las Capas "A" y "E" (capas externas) son alimentadas a partir de un husillo de tramo único de 25 mm, que no contiene elementos de mezcla. Las capas "B", "C" y "D" (tres capas internas) son alimentadas a partir de un husillo de tramo único de 20 mm, que no contiene elementos de mezcla. Los 5 extrusores combinados producen una alimentación a la matriz plana de 5 capas de 75 mm (30/11/18/11/30) de 23 kg/h. La relación de soplado es de 2,5. Las temperaturas de los cilindros varían en el intervalo de 166 °C a 232 °C. La altura de la línea de congelación estándar es de 30 cm.

25 Se preparan dos muestras de película y las composiciones de capa se indican en la tabla 11.

Tabla 11. Composición de la película soplada

Capa	% en peso de capa	Experimento nº 1 (testigo)	Experimento nº 2 (Ejemplo 8)
A	30	DOWLEX 2045G	DOWLEX 2045G
B	10	AMPLIFY TY 1451	SP A-g-PE *
C	20	Nilón	Nilón
D	10	AMPLIFY TY 1451	SPA-g-PE *

Capa	% en peso de capa	Experimento n° 1 (testigo)	Experimento n° 2 (Ejemplo 8)
E	30	DOWLEX 2045G	DOWLEX 2045G
Comentarios	grosor total de la película = 100 micrómetros	Parámetros del experimento establecidos usando capa de enlace comercial	Se sustituye AMPLIFY TY 1451 con SPA-g-PE del ejemplo 7 en capas B y D sin hacer ajustes para la velocidad o la temperatura.
Resistencia al desprendimiento	N/m	1103 N/m	1068 N/m

* SPA-g-PE del ejemplo 7.

A. Resistencia a la adhesión - películas multicapas

Las muestras de películas preparadas se recogen y se evalúan en cuanto a la resistencia al desprendimiento sin tratamiento de calor adicional. Las tiras del ensayo de adhesión se preparan mediante el siguiente procedimiento.

- 5 Las tiras de ensayo se preparan a partir de la película soplada de 5 capas, que se corta usando una matriz troqueladora de 2,54 cm x 15,24 cm en la dirección de la máquina. Se colocan dos tiras entre un sellador térmico con mandíbulas ajustadas a 140 °C y las tiras se exponen a la fuerza durante aproximadamente 0,3 segundos aproximadamente 2,54 cm desde un extremo. Esta acción sella efectivamente las dos tiras conjuntamente en el punto de impacto de las mandíbulas. Las lengüetas se retiran a mano y esto forzó una separación en la superficie interfacial entre el nilón y la
- 10 capa de enlace. Las partes recientemente separadas se colocan seguidamente en las mandíbulas de un dispositivo Instron y se retiran a una velocidad de 5,08 cm/min. Después de una subida inicial, la resistencia al desprendimiento se mide a partir del valor de plataforma en la fuerza. Los datos recogidos en la tabla 11 es el promedio de 5 muestras independientes. Una representación esquemática del ensayo de resistencia al desprendimiento se muestra en la figura 2.

15 10. Ajuste a escala 2

Reacción de injertado con ajuste a escala de anhídrido de 4-azidosulfonilftálico sobre polietileno en forma granular (2,5 kg) realizada en un extrusor reactivo de 18 mm Leistritz (dos husillos).

- 20 Se pesó polietileno en forma granular (copolímero de etileno/1-hexeno DJM-1810H) en 2 frascos de vidrio de boca ancha de 3,78 litros separadas con tapaderas recubiertas con Teflón en un frasco de vidrio de boca ancha de 3,78 litros con tapadera hermética Saran. Se pesa la cantidad deseada de anhídrido 4-azidosulfonilftálico en tres viales de vidrio de 20 ml separados en el interior de una campana para humos. En dos frascos de vidrio de 226,8 g separados con boca ancha y tapaderas revestidas con Teflón y un frasco de vidrio de 113,4 g con boca ancha y tapadera revestida con teflón se añaden las cantidades deseadas de Irganox 1010 y, posteriormente, el compuesto de anhídrido 4-azidosulfonilftálico se transfiere de los viales a los dos frascos de vidrio separados de 226,8 g y 113,4 g dentro de una
- 25 campana para humos. Posteriormente, a los frascos de 226,8 g y 113,4 g se añaden las cantidades deseadas de diclorometano para disolver el compuesto de azida y el Irganox 1010. Se aprecia alguna turbidez, lo que quiere decir que parte del compuesto puede que no se haya disuelto completamente. Las soluciones de anhídrido de ácido 4-sulfonilftálico/Irganox 1010 se añaden a los correspondientes frascos de vidrio de 3,78 l y el frasco de vidrio de 1,89 l que contiene el polietileno granular. Los frascos de vidrio de 226,8 g y 113,4 g se aclaran con diclorometano extra y las soluciones se añaden a los frascos de vidrio de 3,78 l y 1,89 l (esto se hace para asegurar que la totalidad de los
- 30 compuestos de azida/Irganox 1010 son transferidos a los frascos de vidrio de 3,78 l y 1,89 l). Posteriormente, los frascos de vidrio de 3,78 l y 1,89 l se sellan herméticamente; se agitan y el contenido se voltea sobre un rodillo durante la noche para hinchar uniformemente la solución de diclorometano en azida/Irganox 1010 en el polietileno granular. Al día siguiente, el frasco que contiene el polietileno granular recubierto con azida/Irganox 1010 se transfiere a una estufa a vacío calentada a 40 °C para separar el disolvente de diclorometano durante una noche. El extrusor reactivo es
- 35 purgado el día anterior al experimento durante 2 horas y el día del experimento durante 1 hora con polietileno granular (DJM-1810H, resina de fase gaseosa al perfil de temperaturas deseado: temp. en la zona 1 = 120 °C, temp. en la zona 2 = 190 °C, temp. en la zona 3 hasta zona 8 (matriz) = 220 °C con rpm = 200 y el ajuste del caudal se mantiene a 0,38 kg/h para obtener un tiempo de residencia de aproximadamente 4,10 min. El uso adicional de un flujo bajo de gas de
- 40 cubrimiento de nitrógeno impulsado a la garganta de alimentación se utiliza para minimizar la oxidación de la resina de base. Posteriormente, el polietileno granular previamente mezclado con anhídrido 4-azidosulfonilftálico e Irganox 1010 se introducen en la tolva de alimentación del dispositivo de alimentación de sólidos K-Tron KCL24-KT20 en una campana para humos. La tolva de alimentación se conecta posteriormente al panel de control del dispositivo de alimentación de sólidos y el polietileno granular y el anhídrido 4-azidosulfonilftálico previamente mezclados se hacen
- 45 pasar a través del extrusor durante 15 min antes de que comience la recogida de polímero. Después de que se establece el extrusor reactivo, el producto extruido se recoge continuamente en forma de un filamento único que se dirige a una cinta transportadora. La cinta transportadora está conectada a un sistema de enfriamiento con aire con ventilación extra para enfriar el filamento de polímero. Cuando se ha extruido la totalidad del material de ensayo, el extrusor es purgado con DJM-1810H puro, resina de polietileno. El dispositivo de alimentación de sólidos se detiene
- 50 y el extrusor se deja en funcionamiento hasta que cesa el flujo de polímero procedente de la matriz. El extrusor se

apaga y se deja enfriar. El polímero de SPA-g-PE sintetizado es posteriormente granulado usando un cortador/granulador de filamentos de polímeros Conair Jetro. La tabla 12 muestra las cantidades de material usadas en el experimento de ajuste a escala y la tabla 13 muestra los resultados de caracterización del polímero de SPA-g sintetizado (muestra que se recoge en un tiempo = 3,5 horas (h)). Cantidad total de polímero recogido es ~2.492 g.

5 A. Determinación de los niveles de injertado de anhídrido maleico (MAH)

Los niveles de injertado de MAH se determinan a través de una titulación colorimétrica manual. La muestra de SPA-g-PE (10 g) se purifica a través de precipitación de una solución de polímero de tolueno caliente (350 ml) en acetona (1 l). El polímero de SPA-g-PE se recoge por filtración, se lava con acetona (2 x 300 ml) y la muestra de polímero se seca en una estufa a vacío a 80 °C, durante una noche. Antes del experimento de titulación, el polímero purificado se seca en una estufa a vacío con purga de nitrógeno a 130 °C durante al menos una hora. Posteriormente, se disuelve 1 gramo del polímero de SPA-g-PE seco en xilenos calientes. La muestra se titula con hidróxido de tetrabutilamonio 0,020 N en metanol/tolueno 50/50 usando el indicador de azul de bromotimol hasta un punto final de color azul constante. La muestra de SPA-g-PE se titula tres veces y se halla la media de los resultados.

Tabla 12. Cantidades de material usadas en la reacción de injertado ajustada a escala de anhídrido 4-azidosulfonilftálico en polietileno en forma granular realizada en un extrusor reactivo de 18 mm Leistritz (de dos husillos)

Experimento nº	DJM-1810H (g)	Irganox 1010 (% p, g)	anhídrido 4-azidosulfonil-ftálico (% p, g)	% p equivalente de MAH	diclorometano total (ml)	residuo del frasco (g) ^a
Resina de fase gaseosa (testigo)	Muestra extruida a partir de la purga del instrumento	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Ejemplo 9 (frasco 1) 3,78 l	1050	0,0497, 0,525	0,493, 5,205	0,191	125	0,47
Ejemplo 9 (frasco 2) 3,78 l	1050	0,0497, 0,525	0,495, 5,226	0,191	125	0,52
Ejemplo 9 (frasco 3) 1,89 l	500	0,0498, 0,25	0,501, 2,519	0,193	60	0,32

Perfil de temperaturas: temp. de la zona 1 = 120 °C, temp. de la zona 2 = 190 °C, temp. de la zona 3 a zona 8 (matriz) = 220 °C, rpm = 200.

Resina de PE de fase gaseosa DJM-1810H (granular). Caudal = 0,38 kg/h.

20 ^a Residuo que queda en los frascos después de transferir la mezcla de molécula de PE y anhídrido de sulfonil-azida al dispositivo de alimentación de sólidos.

Tabla 13. Caracterización de polímero SPA-g-PE

Experimento nº	% p de MAH (titulación) ^a	GE (%) ^b	M _p ^c	M _n ^c	PDI ^c	I ₂ ^d
Resina de PE en fase gaseosa (testigo) tratada a 220 °C	N/A	N/A	100.390	27.990	3,59	0,76
Ejemplo 9 (ejemplos combinados a partir del ejemplo 9 frascos nº 1-3, recogidos en un tiempo = 3,5 h)	0,17 ± 0,01	89 ± 5	132.290	31.090	4,25	0,64

^a Promedio de tres mediciones.

^b GE = eficacia de injertado = ((% p de MAH injertado)/(% p de MAH equivalente añadido a la reacción)) x 100.

25 ^c Los datos de GPC a temperatura elevada se obtienen sobre muestras en bruto (una medición).

^d Los datos de I₂ se obtienen sobre muestras en bruto usando un instrumento Melt Flow Jr. de la entidad CEAST, que sigue el método de la norma ASTM D 1238.

Nota: las cantidades de materiales especificadas en la tabla 12 se combinaron y se hicieron pasar por el extrusor para preparar SPA-g-PE, (ajuste a escala nº 2 o ejemplo 9). Se recoge una muestra en un tiempo = 3,5 horas para los

ensayos mostrados en la tabla 13.

11. Película multicapas 2

Se preparan cuatro muestras de películas usando el SPA-g-PE del ejemplo nº 9 y las composiciones de las capas se indican en la tabla 14.

5 Tabla 14. Composición de películas sopladas

Capa	% peso de capa	Experimento nº 1 (testigo)	Ejemplo 10	Experimento nº 3 (testigo)	Ejemplo 11
A	30	DOWLEX 2045G	DOWLEX 2045G	DOWLEX 2045G	DOWLEX 2045G
B	10	AMPLIFY TY 1353	SPA-g-PE *	AMPLIFY TY 1353	SPA-g-PE *
C	20	Nilón	Nilón	Copolímero EVOH	copolímero EVOH
D	10	AMPLIFY TY 1353	SPA-g-PE *	AMPLIFICA TY 1353	SPA-g-PE *
E	30	DOWLEX 2045G	DOWLEX 2045G	DOWLEX 2045G	DOWLEX 2045G
Comentarios	Grosor total de la película = 50 micrómetros	Parámetros del experimento establecidos usando capa de enlace comercial	Se sustituye el AMPLIFY TY 1353 con SPA-g-PE en las capas B y D sin hacer ajustes para la velocidad o la temperatura	Parámetros del experimento establecidos usando capa de enlace comercial	Se sustituye AMPLIFY TY 1353 con SPA-g-PE en las capas B y D sin hacer ajustes para la velocidad o la temperatura
Resistencia al desprendimiento (media de cinco lecturas)	N/m	593	627	588	677

* SPA-g-PE del ejemplo 9.

Las muestras de películas preparadas se recogen y se evalúan en cuanto a la resistencia a la adhesión sin tratamiento de calor adicional. Las tiras de los ensayos de adhesión se prepararon mediante el siguiente procedimiento.

- 10 Las tiras de ensayo se preparan a partir de la película soplada de 5 capas que se corta usando matriz troqueladora de 2,54 cm x 15,24 cm en la dirección de la máquina. Se colocan dos tiras entre un sellador térmico con las mandíbulas ajustadas a 140 °C y las tiras se exponen a una fuerza durante aproximadamente 0,3 segundos a aproximadamente 2,54 cm de un extremo. Esta acción sella eficazmente las dos tiras conjuntamente en el punto de impacto de las mandíbulas. Las lengüetas se retiran a la mano y esto fuerza una separación en la superficie interfacial entre el nilón y la capa de enlace. Las partes recientemente separadas se colocan seguidamente en las mandíbulas de un dispositivo Instron y se retiran a una velocidad de 5,08 cm/min. Para 5 muestras independientes, la fuerza media necesaria para iniciar la desestratificación se recoge en la tabla 14. La fuerza necesaria para inducir la desestratificación para las muestras de azida es similar a la comparativa.
- 15

Las propiedades ópticas se evalúan también para las películas. Los datos se muestran en la tabla 15 (película de nilón del ejemplo 10) y la tabla 16 (película de EVOH del ejemplo 11) siguientes.

20 Tabla 15

Película de nilón (ejemplo 10)		
	SPA-g-PE	Testigo
Transmitancia (%) *	99,5	99,4
Turbidez (%) *	13,2	13,7
Claridad (%) Zebedee *	70,1	67,2

* Promedio de cinco lecturas.

Tabla 16

Película de EVOH (ejemplo 11)		
	SPA-g-PE	Testigo
Transmitancia (%)*	99,0	99,0
Turbidez (%)*	16,9	18,0
Claridad (%) Zebedee *	58,4	59,7

* Promedio de cinco lecturas.

Tabla 17 - Propiedades ópticas- Métodos de ensayo

Turbidez	Propiedad óptica	Película	ASTM D1003
Claridad - Zebedee -Película solamente	Propiedad óptica	Película	ASTM D1746
Transmitancia	Propiedad óptica	Película	ASTM D1003

- 5 El solicitante descubrió sorprendentemente que se produce una película de multicapas en la que la adhesión entre capas usando SPA-g-PE como la capa de enlace tiene propiedades de adhesión iguales o mejores que el MAH-g-PE convencional preparado mediante un procedimiento de radicales libres. La presente capa de enlace SPA-g-PE. Experimenta poca o ninguna escisión de cadenas y poca o ninguna reticulación no deseada. Adicionalmente, la
- 10 película multicapas producida con el presente SPA-g-PE exhibe propiedades ópticas como turbidez, claridad y transmitancia iguales o mejores a una película multicapas preparada con MAH-g-PE convencional preparada mediante un procedimiento de radicales libres. Estos resultados confirman que la poliolefina injertada derivada de sulfonamida (y el SPA-g-PE en particular) es una capa de enlace eficaz que evita ventajosamente los efectos de tratamiento negativos de la poliolefina injertada a MAH por radicales libres.

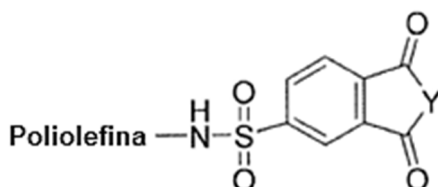
REIVINDICACIONES

1. Una película multicapas, que comprende:

una capa (A) que comprende un polímero basado en olefina;

5 una capa (B) que es una capa de enlace que comprende un polímero basado en olefina injertada a un derivado de sulfonamida (SD-g-PO) en el que el SD-g-PO tiene la estructura (2):

Estructura (2)



en la que el átomo de nitrógeno, N, está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina;

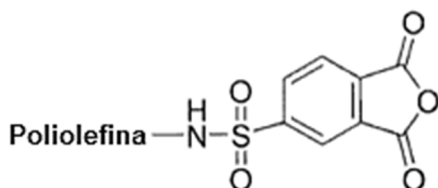
Y se selecciona entre el grupo que consiste en O, S, PH, PR, NH y NR; y

10 R se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

una capa (C) que comprende un componente polar; y en que la película multicapas tiene la estructura A/B/C.

2. La película multicapas de la reivindicación 1, en la que el derivado de sulfonamida es sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA) y el SPA-g-PO tiene la estructura (4) siguiente

Estructura (4)

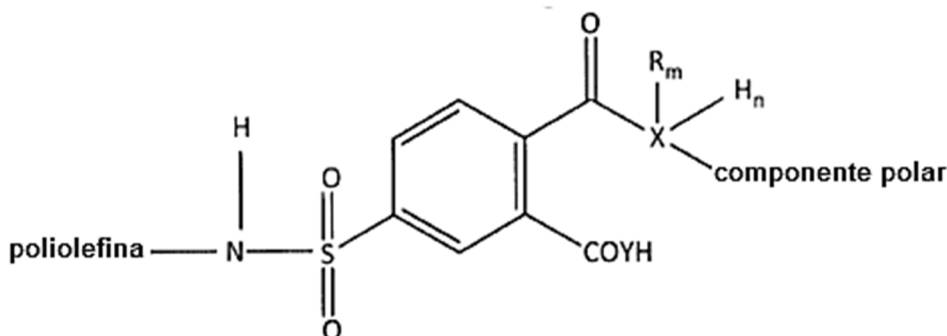


15

en la que el átomo nitrógeno, N, está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina.

3. La película multicapas de la reivindicación 1 o 2, en la que el SD-g-PO forma al menos una conexión con el componente polar de la capa (C), teniendo la conexión la estructura (5)

Estructura (5)



20

en la que el átomo de nitrógeno, N, está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina;

X se selecciona entre el grupo que consiste en O, S, P y N;

Y se selecciona entre O, PH, S y NH;

R es un grupo alquilo de C₁-C₈; y

25 m y n son cada una independientemente 0 o 1 con la condición de que cuando m=1, n=0 y cuando n=1, m=0.

4. La película multicapas de la reivindicación 3, en la que Y es O.

5. La película multicapas de la reivindicación 4, en la que la capa (A) comprende un copolímero de etileno/alfa-olefina; la capa (B) comprende un polímero basado en etileno injertado a sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA) (SPA-g-PE); la capa (C) comprende un nilón; y

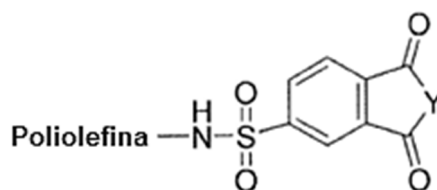
5 la película multicapas tiene una resistencia al desprendimiento de 538 N/m a 813 N/m, medida de acuerdo con el ensayo T-Peel.

6. Una película multicapas, que comprende:

una capa (A) que comprende un polímero basado en olefina;

10 una capa (B) que es una capa de enlace que comprende un polímero basado en olefina injertada a un derivado de sulfonamida (SD-g-PO) en el que el SD-g-PO tiene la estructura (2):

Estructura (2)



en la que el átomo de nitrógeno, N, está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina;

15 Y se selecciona entre el grupo que consiste en O, S, PH, PR, NH y NR; y

R se selecciona entre grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

una capa (C) que comprende un componente polar;

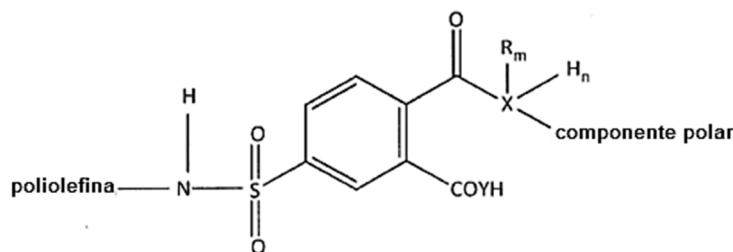
una capa (D) que es una capa de enlace, comprendiendo la capa (D) el SD-g-PO;

una capa (E) que comprende un polímero basado en olefina; y

20 la película multicapas tiene la estructura A/B/C/D/E.

7. La película multicapas de la reivindicación 6, en la que el SD-g-PO en la capa (B) y el SD-g-PO en la capa (D) forman cada uno al menos una conexión con el componente polar de la capa (C), teniendo las conexiones la estructura (5).

Estructura (5)



25

en la que el átomo de nitrógeno, N, está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina;

X se selecciona entre en grupo que consiste en O, S, P y N;

Y se selecciona entre O, S, PH y NH;

R es un grupo alquilo C₁-C₈; y

30 m y n son cada uno independientemente 0 o 1 con la condición de que cuando m=1, n=0 y cuando n=1, m=0.

8. La película multicapas de cualquiera de las reivindicaciones 6-7, en la cual

la capa (A) comprende un copolímero de etileno/alfa-olefina;

la capa (B) comprende un polímero basado en etileno injertado a sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA-g-PE);

la capa (C) comprende un nilón o un copolímero de etileno/alcohol vinílico (EVOH);

5 la capa (D) comprende un polímero basado en etileno injertado a sulfonamida-anhídrido ftálico (SPA-g-PE); y

la capa (E) comprende un copolímero de etileno/alfa-olefina.

9. La película multicapas de la reivindicación 8, en que la película es una película soplada y la película soplada tiene una resistencia al desprendimiento de 500 N/m a 1100 N/m.

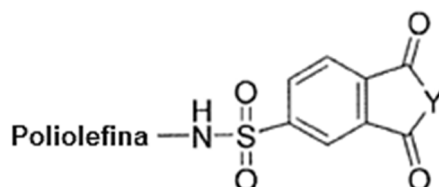
10. Un procedimiento, que comprende:

10 combinar en estado fundido una poliolefina y un derivado de sulfonil-azida a una temperatura mayor o igual a la temperatura de descomposición del derivado de sulfonil-azida;

injertar el derivado de sulfonil-azida al sustrato de poliolefina con una eficacia de injertado de al menos 50%; y

producir una poliolefina injertada a un derivado de sulfonamida (SD-g-PO) en que el SD-g PO tiene la estructura (2):

Estructura (2)



15

en la que el átomo de nitrógeno, N, está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina;

Y se selecciona entre el grupo que consiste en O, S, PH, PR, NH y NR; y

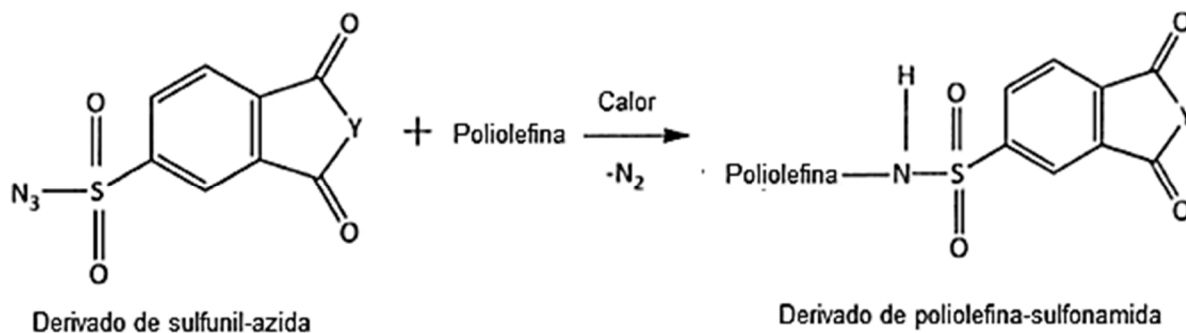
R se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el derivado de sulfonil-azida tiene la estructura (1) y la combinación en estado fundido convierte la sulfonil-azida en sulfonil-nitreno y elimina gas nitrógeno;

20

insertar el sulfonil-nitreno en un enlace de carbono-hidrógeno de la poliolefina;

formar una poliolefina injertada a un derivado de sulfonamida que tiene la estructura (2) según el esquema de reacción 1 siguiente.



Derivado de sulfonil-azida

Derivado de poliolefina-sulfonamida

25

Estructura (1)

Estructura (2)

en que Y se selecciona entre grupo que consiste en O, S, PR₁ y NR₂; y

el átomo de nitrógeno, N, en la estructura (2) está unido a un átomo de carbono, C, de la poliolefina.

Figura 1

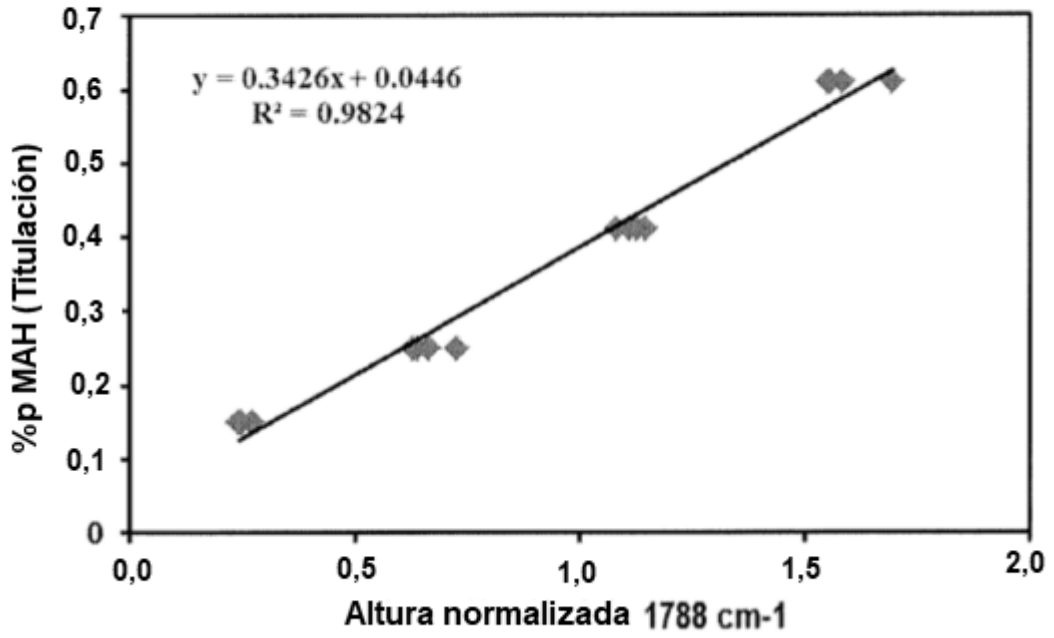
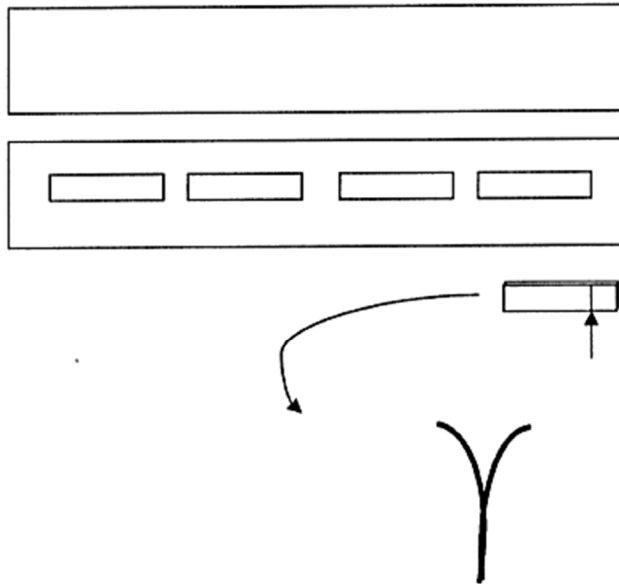


Figura 2



Muestra de película soplada
Dirección de la máquina →

corte de tiras de 2,54 cm x 15,24 cm

Térmicamente unida a 140°C a
0,3 segundos y 2,54 cm desde un
extremo

Etiquetas retiradas para exponer la capa entre
la capa de enlace y el nilón. Las etiquetas expuestas
se colocan en el dispositivo de ensayo Instron para
obtener la fuerza de adhesión.