(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 743 488**

(51) Int. CI.:

C09J 123/06	(2006.01)	***B32B 27/18***	(2006.01)
C09J 123/08	(2006.01)	***B32B 27/30***	(2006.01)
C09J 123/04	(2006.01)	***B32B 27/32***	(2006.01)
C08L 51/06	(2006.01)	***B32B 27/34***	(2006.01)
C08L 23/04	(2006.01)	***B32B 27/36***	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)		
C08L 23/16	(2006.01)		
C09J 4/00	(2006.01)		
B32B 7/12	(2006.01)		
B32B 27/08	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2015 PCT/US2015/043642**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016 WO16022581**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2015 E 15829204 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3177691**

(54) Título: **Composiciones a base de poliolefina, adhesivos y estructuras de capas múltiples relacionadas preparadas a partir de dichas composiciones**

(30) Prioridad:

06.08.2014 US 201462033944 P
19.06.2015 US 201514744970

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2020

(73) Titular/es:

EQUISTAR CHEMICALS LP (100.0%)
1221 Mckinney, Suite 700, Lyondellbasell Tower
Houston, TX 77010, US

(72) Inventor/es:

LEE, CHUN D.;
BOTROS, MAGED G. y
PODBORNY, WILLIAM R.

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones a base de poliolefina, adhesivos y estructuras de capas múltiples relacionadas preparadas a partir de dichas composiciones

Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

Campo de la invención

En general, la presente divulgación se refiere al campo de la química. Más específicamente, la presente divulgación se refiere a composiciones basadas en poliolefinas útiles como adhesivos o composiciones adhesivas de capa de enlace para estructuras de capas múltiples.

En particular, las composiciones son útiles como adhesivos para unir una capa basada en poliéster a un sustrato diferente.

Antecedentes de la invención

Los adhesivos de capa de enlace se usan para unir poliésteres a sustratos diferentes en estructuras de capas múltiples coextruidas, envases de bebidas y alimentos (por ejemplo, bolsas, bolsas retráctiles, saquitos, envolturas, bandejas, bandejas con tapa, bandejas envueltas, envases retráctiles, envases al vacío, envases *flow-wrap*, envases termoformados, folloetería para envases o combinaciones de estos), envases de medicamentos y maquillaje, embalajes para envíos, componentes electrónicos, fibras sintéticas, aplicaciones de relleno de fibra (por ejemplo, aislamientos para el hogar, almohadones y almohadas) y aplicaciones de laminados metálicos (por ejemplo, productos de construcción, productos comerciales y de consumo, contenedores y productos de embalaje, equipos eléctricos, maquinaria y equipos industriales, letreros y pantallas y productos de transporte). Se pueden usar en laminación, extrusión (o coextrusión), extrusión de láminas, revestimiento por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado, termoformado por fusión, película soplada, película fundida y otros procesos. El documento US 2009/035594 se refiere a una composición adhesiva que comprende polímeros de etileno reforzados con anhídrido maleico y estructuras de capas múltiples. El documento WO2008/085238 se refiere a composiciones adhesivas para su uso como capa de enlace. Esta composición comprende dos polímeros de etileno funcionalizados y una resina base. El documento US 2003/175538 se refiere a composiciones adhesivas para usar como capa de enlace. La composición puede comprender un HDPE modificado, un polietileno no modificado, un LLDPE modificado y/o no modificado y un polietileno de ultra baja densidad modificado y/o no modificado.

Se necesitan composiciones adhesivas de capa de enlace mejoradas adecuadas para su uso en la fabricación de estructuras de capas múltiples con buena adhesión, alta claridad, temperaturas de fusión y capacidad de impresión.

Breve compendio de la invención

En algunas realizaciones, la presente divulgación proporciona una composición a base de polieolefina que contiene:

(A) una primera composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno de alta densidad (HDPE) injertado con un monómero insaturado;

(B) una segunda composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado con un monómero insaturado;

(C) una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno que comprende un segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno;

(D) una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta;

(E) una composición elastomérica que comprende:

(i) un copolímero de etileno elastomérico seleccionado de un copolímero de etileno/octeno; y

(ii) un elastómero de etileno-propileno; y

(F) una composición adhesiva que comprende un adhesivo basado en hidrocarburos.

Opcionalmente, la composición basada en poliolefina puede contener adicionalmente una composición de aditivos. La composición polimérica es adecuada para uso como una composición adhesiva de capa de enlace.

En otras realizaciones, la presente divulgación proporciona un adhesivo que contiene:

(A) del 5 al 20 por ciento en peso de una primera composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno de alta densidad (HDPE) injertado con un monómero insaturado, en función del peso total de la

composición basada en poliolefina;

(B) del 5 al 15 por ciento en peso de una segunda composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado con un monómero insaturado, en función del peso total de la composición basada en poliolefina;

(C) del 10 al 30 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno que comprende un segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno, en función del peso total de la composición basada en poliolefina;

(D) del 15 al 35 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta, en función del peso total de la composición basada en poliolefina;

(E) una composición elastomérica que comprende:

(i) del 10 al 20 por ciento en peso de un copolímero de etileno elastomérico seleccionado de un copolímero de etileno/octeno, en función del peso total de la composición basada en poliolefina; y

(ii) del 10 al 20 por ciento en peso de un elastómero de etileno-propileno en función del peso total de la composición a base de polieolefina; y

(F) del 2 al 20 por ciento en peso de una composición adhesiva que comprende un adhesivo basado en hidrocarburos, en función del peso total de la composición a base de poliolefina.

En otras realizaciones, la presente divulgación proporciona una estructura de capas múltiples que contiene:

(A) un adhesivo de capa de enlace y

(B) una capa de polímero como se describe en la reivindicación 11.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá con más detalle a continuación. Sin embargo, la presente invención puede incorporarse en muchas formas diferentes y no debe interpretarse que se encuentra limitada a las realizaciones expuestas en el presente documento, sino que, por el contrario, dichas realizaciones se proporcionan de modo que la presente divulgación satisfaga los requisitos legales aplicables. De este modo, será evidente para los entendidos en la técnica que las realizaciones pueden incorporar cambios y modificaciones sin apartarse del alcance general de la invención. Se pretende incluir todas las modificaciones y alteraciones en la medida en que estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas o sus equivalentes.

Conforme se utiliza en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los términos en singular "un", "una", "el" y "la" incluyen términos en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Como se utilizan en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones, los términos "que comprende", "que contiene" o "que incluye" significan que al menos el compuesto, el elemento, el material, la partícula o la etapa del método mencionado, está presente en la composición, el artículo o el método, pero no excluye la presencia de otros compuestos, elementos, materiales, partículas o pasos del método, etc., incluso si los otros compuestos, elementos, materiales, partículas o etapas del método similares, etc. tienen la misma función que la que se nombra, a menos que se excluya expresamente en las reivindicaciones. También debe entenderse que la mención de una o más etapas del método no excluye la presencia de etapas adicionales del método antes o después de las etapas combinadas citadas o las etapas del método intermedio entre las etapas identificadas expresamente.

Además, también debe entenderse que la enumeración de las etapas o los ingredientes del proceso son un medio conveniente para identificar actividades o ingredientes discretos y la enumeración se puede organizar en cualquier secuencia, a menos que se indique expresamente lo contrario.

A los fines de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, salvo que se indique lo contrario, se debe entender que todos los números que expresan montos, cantidades, porcentajes, etc., están modificados en todos los casos por el término " ". Además, todos los intervalos incluyen cualquier combinación de los puntos máximos y mínimos divulgados e incluyen cualquier intervalo intermedio, que puede o no estar específicamente enumerado en la presente.

Definiciones

En la presente descripción, el término "composición de aditivos" se refiere a una composición que contiene al menos un aditivo.

En la presente descripción, los términos "capa adhesiva" y "capa de enlace" significan una capa o un material colocado en uno o más sustratos para promover la adhesión de ese sustrato a otra capa. Preferiblemente, las capas adhesivas

se colocan entre dos capas de una estructura de capas múltiples para mantener las dos capas en posición una respecto de la otra y evitar una delaminación indeseable.

En la presente descripción, el término "a-olefina" o "alfa-olefina" significa una olefina de fórmula CH_2 = CH-R, donde

R es un alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. La α-olefina se puede seleccionar, por ejemplo, de:

propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno y similares.

En la presente descripción, los términos "catalizador de geometría restringida" y "CGC" tienen el mismo significado que en la Patente de Estados Unidos No. 5,272,236 y la Patente de Estados Unidos No. 5,278,272.

En la presente descripción, los términos "polímero catalizado por catalizador de geometría restringida" y "polímero catalizado por CGC" significan cualquier polímero que se fabrica en presencia de un un catalizador de geometría restringida.

En la presente descripción, el término "elastómero" se refiere a compuestos poliméricos que tienen propiedades similares al caucho y una cristalinidad en el intervalo de 0 por ciento a 20 por ciento. El polímero puede tener una cristalinidad en el rango de 0 por ciento a 5 por ciento.

En la presente descripción, el término "composición de copolímero de etileno elastomérico" se refiere a una composición que contiene al menos un copolímero de etileno elastomérico.

En la presente descripción, el término "poliolefina injertada" se refiere a una poliolefina injertada con un monómero insaturado. El monómero insaturado puede ser un monómero polar insaturado. El monómero insaturado puede contener uno o más átomos de oxígeno.

En la presente descripción, el término "composición de poliolefina injertada" se refiere a una composición que contiene al menos una poliolefina injertada.

En la presente descripción, el término "homopolímero" como se usa en la presente es coherente con su significado corriente. En la medida en que un homopolímero pueda contener una o más unidades monoméricas, la incorporación de cualquier unidad monomérica adicional no tiene esencialmente ningún efecto sobre la estructura primaria, secundaria o terciaria del polímero y/o ningún efecto sobre las propiedades físicas o químicas del polímero. En otras palabras, no hay diferencia medible entre un polímero que comprende 100 % en peso de una primera unidad monomérica y un copolímero que incluye más de una unidad monomérica.

En la presente descripción, el término "interpolímero" significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, a modo no taxativo, copolímeros (que pueden referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros, aunque se pueden usar indistintamente con "interpolímero" para referirse a polímeros hechos de tres o más tipos diferentes de monómeros o comonómeros), terpolímeros (que pueden referirse a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (que pueden referirse a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y similares.

En la presente descripción, el término "metaloceno" significa un compuesto que contiene metal, que tiene al menos un grupo ciclopentadienilo sustituido o no sustituido unido al metal.

En la presente descripción, el término "composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno" se refiere a una composición que contiene al menos un polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno.

En la presente descripción, el término "polímero catalizado por metaloceno" significa cualquier polímero que se fabrica en presencia de un catalizador de metaloceno.

En la presente descripción, los términos "monómero" y "comonómero" se usan de manera intercambiable. Los términos significan cualquier compuesto con un resto polimerizable que se agrega a un reactor para producir un polímero. En aquellos casos en los que se describe que un polímero comprende uno o más monómeros, por ejemplo, un polímero que comprende propileno y etileno, el polímero, por supuesto, comprende unidades derivadas de los monómeros, por ejemplo, -CH_2-CH_2-, y no el monómero en sí, por ejemplo, CH_2 = CH_2.

En la presente descripción, el "envase de película plástica" es de particular interés y se analiza a lo largo de ella. Para facilitar ese análisis, en la presente se usan varios acrónimos de polímeros, conforme se indica a continuación. Cuando se hace referencia a mezclas de polímeros, la descripción puede usar dos puntos (:) para indicar que los componentes a la izquierda y a la derecha de los dos puntos están mezclados. Cuando se hace referencia a una estructura de capas múltiples, la descripción puede usar una barra "/" para indicar que los componentes a la izquierda y a la derecha de la barra están en capas diferentes y la posición relativa de los componentes en las capas puede indicarse así mediante el uso de una barra oblicua para indicar los límites de la capa.

A continuación, se incluyen algunos de los acrónimos comúnmente empleados en la presente:

EAA: Copolímero de etileno con ácido acrílico

EAO: Copolímeros de etileno con al menos una alfa-olefina

EBA: Copolímero de etileno con acrilato de butilo

EEA: Copolímero de etileno con acrilato de etilo

EMA: Copolímero de etileno con acrilato de metilo

EMAA: Copolímero de etileno con ácido metacrílico

EVA: Copolímero de etileno con acetato de vinilo

EVOH: Copolímero saponificado o hidrolizado de etileno y acetato de vinilo

PB: Polibutileno-1 (un homopolímero o copolímero de butileno de una porción principal de butileno-1 con una o más alfaolefinas)

PE: Polibutileno1 (un homopolímero o copolímero de butileno de una porción principal de etileno con una o más alfaolefinas)

PP: Homopolímero o copolímero de polipropileno

PET: Tereftalato de polietileno

PETG: Tereftalato de polietileno modificado con glicol

PLA: Ácido poliláctico

PVDC: Cloruro de polivinilideno (también incluye copolímeros de cloruro de vinilideno, especialmente con cloruro de vinilo o acrilato de metilo (MA)).

En la presente descripción, el término "poliéster" significa un homopolímero o un copolímero que tiene un enlace éster entre unidades de monómero. En general, los poliésteres son polímeros sintéticos preparados por policondensación de uno o más ácidos carboxílicos difuncionales con uno o más compuestos hidroxilo difuncionales. Típicamente, el ácido carboxílico difuncional es un ácido dicarboxílico o un ácido hidroxicarboxílico y el compuesto hidroxílico difuncional es un alcohol dihídrico, como glicoles y dioles. El éster puede ser representado por la fórmula general:

[R--C(O)O--R']

donde R y R' = grupo alquilo.

El ácido dicarboxílico puede ser lineal o alifático, es decir, ácido oxálico, ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico y similares; o puede ser aromático o aromático sustituido con alquilo, es decir, diversos isómeros de ácido ftálico, como ácido paraftálico (o ácido tereftálico), ácido isoftálico y ácido naftálico. Los ejemplos específicos de poliésteres alifáticos incluyen, a modo no taxativo, homopolímero y copolímeros de ácido poliláctico (PLA) y los descritos en la Patente de Estados Unidos No. 7,422,782. Entre los ejemplos de ácidos aromáticos sustituidos con alquilo se incluyen los diversos isómeros de ácido dimetiloftálico, como ácido dimetiloftálico, ácido dimetilortoftálico, ácido dimetiltereftálico, los diversos isómeros del ácido dietiloftálico, como ácido dietilisoftálico, ácido dietiltoftoftálico, los diversos isómeros del ácido dimetilnaftálico, como ácido 2,6-dimetilnaftálico y ácido 2,5-dimetilnaftálico, y los diversos isómeros de ácido dietilnaftálico.

El compuesto hidroxilo difuncional puede ser de cadena lineal o ramificada. Entre los ejemplos específicos se incluyen etilenglicol, propilenglicol, trimetilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, un diol aromático (como hidroquinona) y similares.

En la presente descripción, el término "polímero" significa un compuesto macromolecular preparado por polimerización de monómeros del mismo o diferente tipo. El término "polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etc.

En la presente descripción, el término "composición de polímeros" se refiere a una composición que contiene al menos un polímero.

En la presente descripción, el término "poliolefina" se usa ampliamente para incluir polímeros como polietileno, copolímeros de etileno-alfa-olefina (EAO), polipropileno, polibuteno y copolímeros de etileno que tienen al menos el 50 por ciento en peso de etileno polimerizado con una menor cantidad de un comonómero, como acetato de vinilo y otras resinas poliméricas dentro de la familia de "olefinas".

Las poliolefinas pueden fabricarse mediante una variedad de procesos que incluyen procesos discontinuos y continuos que utilizan reactores simples, por etapas o secuenciales, procesos de suspensión, solución y lecho fluidizado y uno o más catalizadores que incluyen, por ejemplo, sistemas heterogéneos y homogéneos y Ziegler, Phillips, metaloceno, catalizadores de geometría limitada y de sitio único para producir polímeros que tienen diferentes combinaciones de propiedades. Dichos polímeros pueden ser altamente ramificados o sustancialmente lineales y la ramificación, la dispersión y el peso molecular promedio pueden variar en función de los parámetros y procesos elegidos para su fabricación de conformidad con las enseñanzas de las técnicas de polímeros.

En la presente descripción, el término "temperatura ambiente" se refiere a una temperatura de alrededor de 25 grados centígrados.

En la presente descripción, el término "polímero termoplástico" significa un polímero que se suaviza cuando se expone al calor y vuelve a su estado original cuando se enfría a temperatura ambiente.

En la presente descripción, el término "composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta" se refiere a una composición que contiene al menos un polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta.

En la presente descripción, los términos "polímero catalizado por Ziegler-Natta" y "polímero catalizado por Z-N" significan cualquier polímero que se fabrica en presencia de un catalizador Ziegler-Natta.

Ensayos

La norma ASTM D 1238 se titula "Método de ensayo de índices de fluidez de termoplásticos por plastómetro de extrusión". El término "ASTM D 1238", como se usa en la presente, se refiere al método de ensayo estándar para determinar los índices de fluidez de termoplásticos mediante plastómetro de extrusión. En general, este método de ensayo cubre la determinación de la velocidad de extrusión de resinas termoplásticas fundidas mediante el uso de un plastómetro de extrusión. Después de un tiempo de precalentamiento especificado, la resina se extruye a través de un troquel con una longitud y un diámetro de orificio especificados en las condiciones prescritas de temperatura, carga y posición del pistón en el barril

Este método de ensayo fue aprobado el 1 de febrero de 2012 y publicado en marzo de 2012. Para conocer los estándares ASTM a los que se hace referencia, visite el sitio web de ASTM, www.astm.org, o comuníquese con el Servicio al Cliente de ASTM a la siguiente dirección de correo electrónico: service@astm.org.

A lo largo de la presente descripción y las reivindicaciones, todos los valores de índice de fluidez estándar se miden de conformidad con la norma ASTM D 1238, mediante el uso de una carga de pistón de 2,16 kg y a una temperatura de 190 grados centígrados. Los valores del índice de fluidez de carga alta (o HLMI) también se miden de conformidad con la norma ASTM D 1238, pero mediante el uso de una carga de pistón de 21,6 kg y a una temperatura de 190 grados centígrados.

La norma ASTM D 1746 se tituloa "Método de ensayo estándar par determinar la trasparencia de las láminas de plástico". El término "ASTM D 1746", como se usa en la presente, se refiere al método de ensayo estándar para determinar la transparencia de las láminas de plástico. El atributo de claridad de una lámina, medido por su capacidad de transmitir luz que forma imágenes, se correlaciona con su transmitancia regular. La sensibilidad a las diferencias mejora con la disminución del ángulo del haz de luz incidente y el ángulo del receptor. Si el ancho angular del haz de luz incidente y de la abertura del receptor (como se ve desde la posición de la muestra) es del orden de 0,1 ° o menos, las láminas de interés comercial tienen un intervalo de transparencia de aproximadamente 10 a 90% medido a través de este ensayo. Los resultados obtenidos mediante el uso de este método de ensayo están muy influenciados por los parámetros de diseño de los instrumentos; por ejemplo, la resolución está determinada en gran medida por el ancho angular de la apertura del receptor. Por lo tanto, se debe tener precaución al comparar los resultados obtenidos de diferentes instrumentos, especialmente para muestras con baja transmitancia regular. Los datos de transmitancia regular de conformidad con este método de ensayo se correlacionan con la propiedad comúnmente conocida como "transparencia", que se clasifica subjetivamente por el efecto de una muestra portátil en la capacidad de un observador para distinguir claramente un objetivo relativamente distante. Esta correlación es pobre para materiales altamente difusos debido a la interferencia de la luz dispersa en la prueba visual. Este método de ensayo fue aprobado el domingo, 1 de febrero de 2009 y publicado en marzo de 2009. Para conocer los estándares ASTM a los que se hace referencia, visite el sitio web de ASTM, www.astm.org, o comuníquese con el Servicio al Cliente de ASTM a la siguiente dirección de correo electrónico: service@astm.org.

La norma ASTM D 1876 se titula "Método de ensayo estándar para la resistencia al desprendimiento de los adhesivos (ensayo de resistencia al desprendimiento en T)". El término "ASTM D 1876", como se usa en la presente, se refiere a un método de ensayo para determinar la resistencia relativa al desprendimiento de los enlaces adhesivos entre adherentes flexibles por medio de una muestra de tipo T. La precisión de los resultados de los ensaytos de resistencia de las uniones adhesivas dependerá de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso de unión. Este método de ensayo fue aprobado el 10 de octubre de 2001 y publicado en diciembre de 2001. Para conocer los estándares ASTM a los que se hace referencia, visite el sitio web de ASTM, www.astm.org, o comuníquese con el Servicio al Cliente de ASTM a la siguiente dirección de correo electrónico: service@astm.org.

La fuerza requerida para separar la estructura de capas múltiples en una configuración de desprendimiento en T a 25,4 cm (10 pulgadas)/min se mide con un medidor de tracción INSTRON™. La adhesión promedio de cinco muestras se registra como la resistencia al desprendimiento en kg/cm (lb/in).

Monómero insaturado incorporado (porcentaje en peso): La cantidad de monómero insaturado incorporado en la poliolefina injertada se puede medir por métodos químicos húmedos (valoración, etc.) o por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La "Distribución del peso molecular (Mw/Mn)" se mide por cromatografía de permeación en gel. La MWD y la relación M_w/M_n se determinan utilizando un sistema Waters 150-C ALC/cromatografía de permeación de gel (GPC) equipado con un conjunto de columnas TSK (tipo GMHXL-HT) que funciona a 135 grados centígrados con 1,2-diclorobenceno como disolvente (ODCB) (estabilizado con 0,1 vol de 2,6-di-t-butil p-cresol (BHT)) a un caudal de 1 ml/min. La muestra se disuelve en ODCB agitando continuamente a una temperatura de 140 grados centígrados durante 1 hora. La solución se filtra a través de una membrana de teflón de 0,45 mm. El filtrado (concentración de 0,08-1,2 g/l de volumen de inyección 300 ml) se somete a GPC. Las fracciones monodispersas de poliestireno (proporcionadas por Polymer Laboratories) se utilizan como estándar.

En una realización general, la presente divulgación proporciona una composición a base de polieolefina, conforme se informa en la reivindicación 1.

En una realización general, la presente divulgación proporciona una composición a base de polieolefina, conforme se describe en la reivindicación 10.

Primera composición de poliolefina injertada

En una realización, la primera composición de poliolefina injertada está presente en una cantidad de entre el 5 y el 20 por ciento en peso en función del peso total de la composición a base de poliolefina. La primera composición de polioefina injertada puede estar presente en una cantidad de entre el 5 y el 15 por ciento en peso. En algunas realizaciones, la primera polioelfina injertada está presente en una cantidad del 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 por ciento en peso, en función del peso total de la composición a base de poliolefina.

Las poliolefinas injertadas para usar en la fabricación de la composición de poliolefina injertada se pueden preparar mediante la reacción de polietileno de alta densidad (HDPE) con un primer monómero insaturado a temperaturas elevadas, con o sin un iniciador de radicales libres, en condiciones adecuadas para injertar las primeras unidades monoméricas insaturadas en el esqueleto del HDPE. Preferiblemente, la reacción de injerto ocurre bajo un gas inerte, como el nitrógeno.

En algunas realizaciones, el HDPE tiene (a) un índice de fluidez de carga alta (HLMI) en el intervalo de 2 gramos por 10 minutos a 10 gramos por 10 minutos y (b) una densidad en el intervalo de 0,950 gramos por centímetro cúbico a 0,967 gramos por centímetro cúbico.

En algunas realizaciones, el primer monómero insaturado puede ser ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y derivados de ácidos, particularmente ésteres, anhídridos, sales de ácidos y similares. Los ejemplos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido anhídrido norborn-5-eno-2,3-dicarboxílico, anhídrido nádico, anhídrido himico y similares y mezclas de estos. En particular, se prefiere el anhídrido maleico. En la patente de EE.UU. No. 6,385,777 y en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. No. 2007/0054142 se describen otros monómeeros insaturados.

En algunas realizaciones, la primera poliolefina injertada es un HDPE injertado con anhídrido maleico.

Las cantidades relativas de HDPE y el primer monómero insaturado utilizadas variarán y dependerán de factores como la naturaleza del HDPE y el primer monómero insaturado, las propiedades de capa de enlace deseadas, las condiciones de reacción, el equipo disponible y otros factores. En algunas realizaciones, el primer monómero insaturado se usa en una cantidad de entre el 0,1 y el 15 por ciento en peso, en función del peso total de la primera poliolefina injertada. En otras realizaciones, el primer monómero insaturado se usa en una cantidad de entre el 0,5 y el 6 por ciento en peso. Incluso en otras realizaciones, el primer monómero insaturado se usa en una cantidad de entre el 1 y el 3 por ciento en peso.

El injerto del o los primeros monómeros insaturados en el HDPE se puede lograr al calentar una mezcla del o los primeros monómeros insaturados y el HDPE. La poliolefina injertada se puede preparar mezclando en estado fundido la poliolefina con el monómero insaturado en un extrusor/reactor que imparte cizallamiento. Los extrusores de dos tornillos como aquellos comercializados por Coperion con las designaciones ZSK-53, ZSK-83, ZSK-90 y ZSK-92 son especialmente útiles para realizar la operación de injerto. Se puede emplear un iniciador de radicales libres, como un peróxido orgánico.

El injerto del primer monómero insaturado al HDPE se realiza a temperaturas elevadas. Las velocidades de corte en la extrusora pueden variar en un amplio intervalo.

Segunda composición de poliolefina injertada

En algunas realizaciones, la segunda composición de poliolefina injertada está presente en una cantidad de entre el 5 y el 15 por ciento en peso en función del peso total de la composición a base de poliolefina. En algunas realizaciones, la segunda polioelfina injertada está presente en una cantidad del 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 por ciento en peso, en función del peso total de la composición a base de poliolefina.

Las poliolefinas injertadas para usar en la fabricación de la segunda composición de poliolefina injertada se pueden preparar mediante la reacción de poliolefinas con un segundo monómero insaturado a temperaturas elevadas, con o sin un iniciador de radicales libres, en condiciones adecuadas para injertar las unidades monoméricas insaturadas en el esqueleto de la poliolefina. Preferiblemente, la reacción de injerto ocurre bajo un gas inerte, como el nitrógeno.

Las poliolefinas para fabricar las poliolefinas injertadas de la segunda composición de poliolefina injertada es un primer polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno. En algunas realizaciones, el segundo monómero insaturado puede ser ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y derivados de ácidos, particularmente ésteres, anhídridos, sales de ácidos y similares. Los ejemplos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidroftálico, norborn-5-eno-2,3-dicarboxílico anhídrido de ácido, anhídrido nórdico, anhídrido iónico y similares y mezclas de estos.

En algunas realizaciones, la poliolefina injertada con un segundo monómero insaturado es un primer polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado con anhídrido maleico. En algunas realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado tiene un índice de fluidez de 0,5 a 20 gramos por 10 minutos, una densidad de 0,840 a 0,920 gramos por centímetro cúbico y el segundo monómero insaturado en una cantidad dentro del intervalo del 0,2 al 1,0 por ciento en peso, en función del peso total de la poliolefina injertada.

Dichas poliolefinas injertadas están disponibles comercialmente como polímeros TAFMER™ (Mitsui Chemical).

Segunda composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno

En una realización, la segunda composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno está presente en una cantidad de entre el 10 y el 30 por ciento en peso en función del peso total de la composición a base de poliolefina. En algunas realizaciones, la segunda composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno está presente en una cantidad de entre el 15 y el 25 por ciento en peso en función del peso total de la composición a base de poliolefina. En algunas realizaciones, la segunda composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno está presente en una cantidad del 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 o 25 por ciento en peso, en función del peso total de la composición a base de poliolefina.

La segunda composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno para uso en la presente invención contiene o se preparó a partir de un segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno que tiene un índice de fluidez de 0,5 a 10 gramos por 10 minutos. En algunas realizaciones, el segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno tiene una densidad de 0,900 a 0,925 gramos por centímetro cúbico. En algunas realizaciones, el segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno tiene un índice de polidispersidad de 2 a 4. Composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta

En una realización, la composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta está presente en una cantidad de entre el 15 y el 35 por ciento en peso en función del peso total de la composición a base de poliolefina. En algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta está presente en una cantidad de entre el 20 y el 30 por ciento en peso en función del peso total de la composición a base de poliolefina. En algunas realizaciones, la composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta está presente en una cantidad del 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 o 30 por ciento en peso, en función del peso total de la composición a base de poliolefina.

La composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta para uso en la presente invención contiene o se preparó a partir de un polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta que tiene un índice de fluidez de 0,5 a 5 gramos por 10 minutos. En algunas realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta tiene una densidad de 0,910 a 0,930 gramos por centímetro cúbico.

Composición elastomérica

La composición elastomérica contiene o está preparada a partir de (i) un copolímero de etileno elastomérico y (ii) un elastómero de etilenopropileno.

En una realización, el copolímero de etileno elastomérico está presente en una cantidad de 10 a 20 por ciento en peso, en función del peso total de la composición a base de poliolefina. En algunas realizaciones, el copolímero de etileno elastomérico está presente en una cantidad del 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 por ciento en peso, en función del peso total de la composición a base de poliolefina.

El copolímero de etileno elastomérico es un copolímero de etileno/octeno. En otras realizaciones, el copolímero de

etileno/octeno tiene un índice de fluidez de 0,1 a 10,0 gramos por 10 minutos y una densidad de 0,820 a 0,920 gramos por centímetro cúbico.

Dichos copolímeros de etileno elastoméricos están disponibles comercialmente como polímeros ENGAGE™ (The Dow Chemical Company), EXACT™ (ExxonMobil Chemical Company) o TAFMER™ (Mitsui Chemical).

En una realización, el elastómero de etileno-propileno está presente en una cantidad de 10 a 20 por ciento en peso, en función del peso total de la composición a base de poliolefina. En algunas realizaciones, el elastómero de etileno-propileno está presente en una cantidad del 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 por ciento en peso, en función del peso total de la composición a base de poliolefina.

Ejemplos de elastómeros de etileno-propileno incluyen caucho de etileno-propileno (EPR), caucho de monómero de etileno-propilendieno (EPDM), similares, y mezclas de ellos. En algunas realizaciones, los elastómeros de etileno-propileno contienen de 10 a 80 por ciento en peso de unidades recurrentes de etileno, en función del peso total del elastómero de olefina. En otras realizaciones, los elastómeros de etileno-propileno contienen de 10 a 70 por ciento en peso de unidades de etileno. En algunas otras realizaciones, el elastómero de etileno-propileno es un caucho de etileno-propileno (EPR) que tiene (a) un índice de fluidez de 0,2 a 20,0 gramos por 10 minutos y (b) un contenido total de unidades derivadas de etileno en una cantidad de entre 55 y 85 por ciento en peso, en función del peso total del caucho de etileno propileno.

Los elastómeros de etileno-propileno comercialmente disponibles incluyen BUNA™ EP T2070 de Lanxess Corporation (68 por ciento en peso de etileno y 32 por ciento en peso de propileno, en función del peso total del copolímero); BUNA™ EP T2370 (3 por ciento en peso de etilideno norborneno, 72 por ciento en peso de etileno y 25 por ciento en peso de propileno, en función del peso total del copolímero); BUNA™ EP T2460 (4 por ciento en peso de etilideno norborneno, 62 por ciento en peso de etileno y 34 por ciento en peso de propileno, en función del peso total del copolímero); VISTALON™ 707 de ExxonMobil Chemical (72 por ciento en peso de etileno y 28 por ciento en peso de propileno, en función del peso total del copolímero); VISTALON™ 722 (72 por ciento en peso de etileno y 28 por ciento en peso de propileno, en función del peso total del copolímero); y VISTALON™ 828 (60 por ciento en peso de etileno y 40 por ciento en peso de propileno, en función del peso total del copolímero).

Los elastómeros de etileno-propileno adecuados también incluyen los elastómeros VISTAMAXX™ de ExxonMobil Chemical, particularmente los grados 6100, 1100 y 3000, y los elastómeros VERSIFY™ de The Dow Chemical Company, particularmente los grados DP3200.01, DP3300.01 y DP3400.01, que tienen contenidos de etileno de 9 por ciento en peso, 12 por ciento en peso y 15 por ciento en peso, respectivamente, en función del peso total del copolímero.

Cauchos EPDM adicionales incluyen caucho de hidrocarburos NORDEL™ de Dow, por ejemplo, los grados 3722P, 4760P y 4770R.

Composición adhesiva

En algunas realizaciones, el adhesivo está presente en una cantidad de entre el 2 y el 20 por ciento en peso en función del peso total de la composición a base de poliolefina. En otras realizaciones, la cantidad de la composición de adhesivo es de entre el 2 y el 10 por ciento en peso.

La composición adhesiva contiene o está preparada a partir de un adhesivo a base de hidrocarburos. Los ejemplos de adhesivos a base de hidrocarburos incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, hidrocarburos modificados, versiones hidrogenadas y mezclas de dos o más de estos adhesivos. Estas resinas adhesivas tienen un punto de ablandamiento de anillo y bola de 70 grados Celsius a 150 grados Celsius.

Los ejemplos incluyen EASTOTAC™ H-100, H-115 y H-130 (Eastman Chemical Co.), que son resinas de hidrocarburos de petróleo cicloalifáticos parcialmente hidrogenados con puntos de ablandamiento de 100 grados Celsius, 115 grados Celsius y 130 grados Celsius, respectivamente. Estos están disponibles en el grado E, el grado R, el grado L y el grado W, lo que indica diferentes niveles de hidrogenación.

Otras resinas adhesivas incluyen ESCOREZ™ 5300, 5320, 5340, 5380, 5400 y 5637, resinas de hidrocarburos de petróleo alifáticos parcialmente hidrogenados y ESCOREZ™ 5600, 5620 y 5690, resinas de hidrocarburos de petróleo modificados aromáticos parcialmente hidrogenados, todos disponibles de ExxonMobil Químico; WINGTACK™ Extra, que es una resina alifática y aromática de hidrocarburos de petróleo (Goodyear Chemical); HERCOLITE™ 2100, una resina de hidrocarburo de petróleo cicloalifático parcialmente hidrogenado (Hércules); resinas de hidrocarburos NORSOLENE™ (Cray Valley); y resinas de hidrocarburos hidrogenados de agua blanca ARKON™ (Arakawa Europe).

En algunas realizaciones, el adhesivo a base de hidrocarburos es un adhesivo a base de hidrocarburos cíclicos.

La composición a base de poliolefina puede incluir otros componentes como aditivos. Los ejemplos incluyen promotores de adhesión, polímeros elastoméricos, inhibidores de UV, antioxidantes, estabilizadores térmicos y similares.

En otra realización general, la presente divulgación proporciona un adhesivo conforme se describe en la reivindicación 11.

La composición adhesiva puede tomar cualquier forma, por ejemplo, termofusible, sensible a la presión, a base de disolvente, etc.

Estructura de capas de enlace

Los adhesivos son útiles como una capa de enlace para crear estructuras de múltiples capas, como películas y láminas, incluidas películas de barrera. Una película puede tener un grosor de menos de 10 milésimas de pulgada, mientras que una lámina tiene un grosor de al menos 10 milésimas de pulgada. Las estructuras de múltiples capas tienen al menos dos capas además de la capa adhesiva, que une a las otras capas. En algunas realizaciones, al menos una capa sirve como capa de barrera.

Los adhesivos de capa de enlace de la presente divulgación pueden utilizarse en numerosas estructuras de múltiples capas, que incluyen estructuras que tienen de 2 a 11 capas a base de polímeros.

En otra realización general, la presente divulgación proporciona una estructura de capas múltiples que contiene o está preparada a partir de:

(A) un adhesivo de capa de enlace y

(B) una capa de polímero.

Las películas de múltiples capas, típicamente hechas por coextrusión, frecuentemente incluyen una capa de poliolefina como LDPE, LLDPE, HDPE, EVA, copolímeros de ácido etileno-acrílico, copolímeros de ácido etileno-metacrílico, copolímeros de éster de ácido etileno-acrílico, copolímeros de éster ácido etileno-metacrílico, ionómeros y similares. Las resinas de barrera utilizadas son típicamente polímeros polares como Etilen-Vinil-Alcohol (EVOH) o resinas de poliamida, como nylon. Otras capas pueden contener o prepararse a partir de un poliéster.

Los adhesivos de capa de enlace de la presente divulgación pueden utilizarse en numerosas construcciones de películas de barrera de múltiples capas.

Las construcciones de múltiples capas ilustrativas genéricas incluyen las siguientes:

- PE/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PP/capa de enlace/PE
- PE/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PE/capa de enlace/PP
- PP/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PE/capa de enlace/PP
- PE/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PE/capa de enlace/PE
- PP/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PP/capa de enlace/PP
- PE/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PE
- PE/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PP
- PP/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PP
- PET/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PP/capa de enlace/PET
- PET/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PET/capa de enlace/PP
- PP/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PET/capa de enlace/PP
- PET/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PET/capa de enlace/PET
- PP/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PP/capa de enlace/PP
- PET/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PET
- PET/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PP
- PP/capa de enlace/barrera/capa de enlace/PP
- Ejemplos más específicos, donde "FCL" representa una capa de contacto con alimentos, incluyen:
- HDPE/capa de enlace/EVOH/capa de enlace/HDPE

- HDPE/capa de enlace/poliamida/capa de enlace/HDPE
- EVOH/capa de enlace/HDPE/capa de enlace/EVOH
- LDPE/capa de enlace/poliamida/capa de enlace/FCL
- LDPE/capa de enlace/EVOH/capa de enlace/FCL
- LLDPE/capa de enlace/EVOH/capa de enlace/FCL
- LLDPE/capa de enlace/poliamida/capa de enlace/FCL
- HDPE/capa de enlace/EVOH/capa de enlace/FCL
- HDPE/capa de enlace/poliamida/capa de enlace/FCL
- HDPE/capa de enlace/poliamida/EVOH/poliamida/capa de enlace/FCL

En algunas realizaciones, el adhesivo de capa de enlace es adyacente a una capa de poliéster. En otras realizaciones, el adhesivo de la capa de enlace une la capa de poliéster a un sustrato diferente. En algunas otras realizaciones, el poliéster es un tereftalato de polietileno o un copoliéster.

En algunas realizaciones, la estructura de múltiples capas puede tener tres capas: una primera capa de polímero, una capa de enlace y una segunda capa de polímero. La primera capa de polímero puede tener un espesor que oscila entre 20 y 50 por ciento, en función del espesor total de la estructura. La capa de enlace puede tener un espesor que oscila entre 3 y 12 por ciento, en función del espesor total de la estructura. La segunda capa de polímero puede tener un espesor que oscila entre 20 y 50 por ciento, en función del espesor total de la estructura.

En algunas realizaciones, la estructura de múltiples capas puede tener cinco capas: una primera capa de polímero, una primera capa de enlace, una segunda capa de polímero, una segunda capa de enlace y una tercera capa de polímero. La primera capa de polímero puede tener un espesor que oscila entre 20 y 50 por ciento, en función del espesor total de la estructura. La primera capa de enlace puede tener un espesor que oscila entre 3 y 12 por ciento, en función del espesor total de la estructura. La segunda capa de polímero puede tener un espesor que oscila entre 3 y 15 por ciento, en función del espesor total de la estructura. La segunda capa de enlace puede tener un espesor que oscila entre 3 y 12 por ciento, en función del espesor total de la estructura. La tercera capa de polímero puede tener un espesor que oscila entre 20 y 50 por ciento, en función del espesor total de la estructura.

Ejemplos

Los ejemplos a continuación se incluyen para demostrar las realizaciones de la invención. Los entendidos en la técnica apreciarán que las técnicas divulgadas en los ejemplos que siguen representan técnicas descubiertas por el inventor para funcionar bien en la práctica de la presente invención y, por lo tanto, puede considerarse que constituyen modos ejemplares para su práctica. Sin embargo, los entendidos en la técnica deberían, a la luz de la presente divulgación, apreciar que pueden hacerse muchos cambios en las realizaciones específicas que se divulgan y todavía obtener un resultado igual o similar, sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

Para los ejemplos comparativos y los ejemplos de una realización de la presente invención, se formularon diversos compuestos para preparar la muestra de prueba. Los materiales se mezclaron en los porcentajes en peso que se muestran en la Tabla 1.

Poliolefinas injertadas: La primera poliolefina injertada fue el producto de reacción de un polietileno de alta densidad y anhídrido maleico, que tenía un índice de fluidez de 7 gramos por 10 minutos y un contenido de anhídrido maleico de 1,7 por ciento en peso, en función del peso total de la poliolefina injertada. (Antes del injerto, HDPE tenía un índice de fluidez de carga alta de 5,0 gramos por 10 minutos y una densidad de 0,956 gramos por centímetro cúbico). La segunda poliolefina injertada fue el polietileno lineal de baja densidad metaloceno injertado con anhídrido maleico TAFMER™ 8510 de Mitsui (Índice de fluidez: 3,5 gramos por 10 minutos; Densidad de 0,885 gramos por centímetro cúbico; y contenido de anhídrido maleico de 0,4 por ciento en peso, en función del peso total de la poliolefina injertada).

Polietilenos lineales de baja densidad: polietileno lineal de baja densidad metaloceno STARFLEX™ GM1210BAX01 de Equistar Chemical (Índice de fluidez: 1,0 gramos por 10 minutos; Densidad de 0,912 gramos por centímetro cúbico; Índice de polidispersidad: 2,74; Mn : 43.600; Mw : 119.300; Mz : 226.300; y Mz+1: 366.800); polietileno lineal de baja densidad metaloceno STARFLEX™ GM1835CAX01 de Equistar Chemical (Índice de fluidez: 3,5 gramos por 10 minutos; Densidad de 0,918 gramos por centímetro cúbico; Índice de polidispersidad: 2,58; Mn : 32.800; Mw : 84.700; Mz : 160.400; y Mz+1: 263.000); y polietileno lineal de baja densidad GA502019 catalizado por Ziegler-Natta (Índice de fluidez: 2,0 gramos por 10 minutos; Densidad de 0,920 gramos por centímetro cúbico).

Poliolefina ramificada de cadena larga: polietileno de baja densidad de grado de extrusión PETROTHENE™ NA940000 de Equistar Chemical (Índice de fluidez: 0,25 gramos por 10 minutos; Densidad: 0,918 gramos por

centímetro cúbico).

Elastómeros: Copolímero de octeno/etileno ENGAGE™ 8180 de Dow Chemical Company (Índice de fluidez: 0,50 gramos por 10 minutos; Densidad de 0,863 gramos por centímetro cúbico); caucho de etileno propileno VISTALON™ 722 de ExxonMobil, que tiene 72 por ciento en peso de unidades recurrentes de etileno, en función del peso total del EPR (índice de fluidez de 1,0 gramos por 10 minutos).

Adhesivo: Resina de hidrocarburo hidrogenado EASTOTAC™ H-115W de Eastman Chemical Company (punto de ablandamiento de anillo y bola de 115 grados Celsius; Densidad: 1,04 gramos por centímetro cúbico).

Aditivos: B225 que es una mezcla 1:1 de antioxidante fenólico con impedimento estérico IRGANOX™ 1010 y estabilizador de procesamiento de trisarilfosfito IRGAFOS™ 168.

Resinas de película/lámina:

- polietileno lineal de baja densidad GA502019 catalizado por Ziegler-Natta (Índice de fluidez: 2,0 gramos por 10 minutos; Densidad de 0,920 gramos por centímetro cúbico).

- Copolímero de Etilen-Vinil-Alcohol (EVOH) Soarus SOARNOL ™ DC3203F (Contenido de etileno: 32 por ciento en moles; Índice de fluidez: 3,2 gramos por 10 minutos; Densidad de 1,19 gramos por centímetro cúbico); y

- Tereftalato de polietileno DAK Americas 9921. Condiciones de composición

Todos los componentes se mezclaron en seco. Luego, los materiales formulados se fundieron con un extrusor de doble tornillo Lestritz L-18 equipada con una matriz de múltiples orificios (1/8 de pulgada de diámetro) conectada a un cortador de hilo. La velocidad del tornillo del extrusor era de 200 RPM. La temperatura era 200 grados Celsius en la zona de medición y 210 grados Celsius en la matriz.

Preparación de película/hoja

Para evaluar la claridad, se prepararon películas coextruidas de cinco capas y 5 milésimas de pulgada. Para evaluar la adhesión de la composición de la capa de enlace, se prepararon láminas coextruidas de cinco capas y 40 milésimas de pulgada. Todas las estructuras de múltiples capas tenían una estructura de capa A/B/C/B/A, donde A representa la capa externa, B representa la capa de enlace y C representa la capa de barrera.

Para la muestra de claridad, la capa externa se preparó con el polietileno lineal de baja densidad GA502019 catalizado por Ziegler-Natta (LLDPE) y la capa barrera se preparó con un copolímero de Etilen-Vinil-Alcohol (EVOH) Soarus SOARNOL™ DC3203F. La distribución de la capa fue 41 por ciento de espesor, 5 por ciento de espesor, 8 por ciento de espesor, 5 por ciento de espesor y 41 por ciento de espesor, respectivamente, en función del espesor total de la estructura.

Para la muestra de adhesión, la capa externa era un tereftalato de polietileno (PET) para las evaluaciones de adhesión y la capa barrera era el polietileno lineal de baja densidad GA502019 catalizado por Ziegler-Natta (LLDPE). La distribución de la capa fue 35 por ciento de espesor, 10 por ciento de espesor, 10 por ciento de espesor, 10 por ciento de espesor y 35 por ciento de espesor, respectivamente, en función del espesor total de la estructura. Las estructuras de 20 milésimas de pulgada se prepararon mediante la reducción de las estructuras de 40 milésimas de pulgada.

Las estructuras se produjeron en un extrusor Killion (en este caso, tres extrusores) con una relación de longitud de cañón a diámetro de cañón (L/D) de 24:1, un diámetro de cañón de 2,54 cm (1 pulgada) a 3,18 cm (1,25 pulgadas), zonas de calentamiento de 3 barriles y una matriz plana de 10 pulgadas para producir una muestra continua de 8 pulgadas. Los extrusores Killion se pueden obtener de Killion Extruders, Inc. de Cedar Grove, N.J.

Para la muestra de claridad, las temperaturas en las tres zonas de calentamiento y en la matriz para cada una de los tres extrusores utilizados fueron las siguientes:

- LLDPE: 182°C (360 °F)/ 199°C (390 °F)/ 204°C (400 °F)/ 210°C (410 °F);

- EVOH: 193°C (380 °F)/ 193°C (380 °F)/ 199°C (390 °F)/210°C (410 °F);

- Capa de enlace: 177°C (350 °F)/193°C (380 °F)/ 204°C (400 °F)/ 224°C (435 °F).

Para la muestra de adhesión, las temperaturas en las tres zonas de calentamiento y en la matriz para cada una de los tres extrusores utilizados fueron las siguientes:

- PET: 274°C (525 °F)/ 282°C (540 °F)/ 271°C (520 °F)/ 274°C (526 °F);

- LLDPE: 193°C (380 °F)/ 193°C (380 °F)/ 199°C (390 °F)/ 210°C (410 °F);

- Capa de enlace: 177°C (350 °F)/193°C (380 °F)/ 204°C (400 °F)/ 224°C (435 °F).

Tabla 1

Componente/Ensayo	Ej. Comp. 1	Ejemplo 2
Primera poliolefina injertada	12	10
TAFMER 8510		10
GM1210BAX01	21	21
GM1835CAX01	21,85	
GA502019		23,85
NA940000	10	
ENGAGETM 8180	15	15
VISTALONTM 722	15	15
EASTOTACTM H-115W	5	5
Aditivo: B225	0,15	0,15
Total	100	100
0,508 mm (20-Mil) (con capa exterior PET) (Ensayo adhesión (7 días a 274 grados Celsius) kg/cm (libras/pulgadas) ASTM D 1876):	0,304 (1,7)	0,322 (1,8)
Adhesión (11 días a 274 grados Celsius) kg/cm (libras/pulgadas)	0,376 (2,1)	0,465 (2,6)
1,016 mm (40-Mil) (con capa exterior PET) (Ensayo ASTM D 1876): Adhesión (7 días a 274 grados Celsius) kg/cm (libras/pulgadas)	0,268 (1,5)	0,716 (4)
Adhesión (11 días a 274 grados Celsius) kg/cm (libras/pulgadas)	0,501 (2,8)	0,948 (5,3)
0,508 mm (20-Mil) (con capa exterior PET) (Ensayo ASTM D 1876): Adhesión (7 días a 280 grados Celsius) kg/cm (libras/pulgadas)	0,519 (2,9)	0,752 (4,2)
Adhesión (11 días a 280 grados Celsius) kg/cm (libras/pulgadas)	0,447 (2,5)	0,770 (4,3)
1,016 mm (40-Mil) (con capa exterior PET) (Ensayo ASTM D 1876): Adhesión (7 días a 280 grados Celsius) kg/cm (libras/pulgadas)	0,250 (1,4)	0,501 (2,8)
Adhesión (11 días a 280 grados Celsius) kg/cm (libras/pulgadas)	0,250 (1,4)	0,626 (3,5)
0,127 mm (5-Mil) (con capa exterior LLDPE) (Ensayo ASTM D 1746): Porcentaje NAS	23	29

* Todos los porcentajes en peso se expresan en función del peso total de la composición final.

REIVINDICACIONES

1. Una composición a base de poliolefina que comprende:

(A) una primera composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno de alta densidad (HDPE) injertado con un monómero insaturado;

(B) una segunda composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado con un monómero insaturado;

(C) una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno que comprende un segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno;

(D) una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta;

(E) una composición elastomérica que comprende:

(i) un copolímero de etileno elastomérico seleccionado de un copolímero de etileno/octeno; y

(ii) un elastómero de etileno-propileno; y

(F) una composición adhesiva que comprende un adhesivo basado en hidrocarburos.

2. La composición a base de poliolefina de la Reivindicación 1, donde:

(A) HDPE tiene:

un índice de fluidez de carga alta (HLMI), medido de conformidad con ASTM D 1238, mediante el uso de una carga de pistón de 21,6 kg y a una temperatura de 190 grados Celsius, de -2 gramos por 10 minutos a 10 gramos por 10 minutos; y

(i) una densidad de -0,950 gramos por centímetro cúbico a 0,967 gramos por centímetro cúbico; y

(B) el primer monómero insaturado es: anhídrido maleico.

3. La composición a base de poliolefina de la Reivindicación 1, donde el primer polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado con el segundo monómero insaturado tiene:

(A) un índice de fluidez de 0,5 a 20 gramos por 10 minutos, medido de conformidad con ASTM D 1238, mediante el uso de una carga de pistón de 2,16 kg y a una temperatura de 190 grados Celsius; y

(B) una densidad de 0,840 a 0,920 gramos por centímetro cúbico.

4. La composición a base de poliolefina de la Reivindicación 1, donde el segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno tiene:

(A) un índice de fluidez de 0,5 a 10 gramos por 10 minutos, medido de conformidad con ASTM D 1238, mediante el uso de una carga de pistón de 2,16 kg y a una temperatura de 190 grados Celsius;

(B) una densidad de 0,900 a 0,925 gramos por centímetro cúbico; y

(C) un índice de polidispersidad de 2 a 4.

5. La composición a base de poliolefina de la Reivindicación 1, donde el polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta tiene:

(A) un índice de fluidez de 0,5 a 5 gramos por 10 minutos, medido de conformidad con ASTM D 1238, mediante el uso de una carga de pistón de 2,16 kg y a una temperatura de 190 grados Celsius; y

(B) una densidad de 0,910 a 0,930 gramos por centímetro cúbico.

6. La composición a base de poliolefina de la Reivindicación 1, donde el copolímero de etileno elastomérico es un copolímero de etileno/octeno que tiene

(A) un índice de fluidez de 0,1 a 10,0 gramos por 10 minutos, medido de conformidad con ASTM D 1238, mediante el uso de una carga de pistón de 2,16 kg y a una temperatura de 190 grados Celsius; y

(B) una densidad de 0,820 a 0,920 gramos por centímetro cúbico.

7. La composición a base de poliolefina de la Reivindicación 1, donde el elastómero de etileno/propileno se selecciona

del grupo que consiste en:

(A) un caucho de etileno-propileno (EPR); y

(B) un caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

8. La composición a base de poliolefina de la Reivindicación 7, donde el elastómero de etileno-propileno es un caucho de etileno-propileno (EPR) que tiene

(A) un índice de fluidez de 0,2 a 20,0 gramos por 10 minutos, medido de conformidad con ASTM D 1238, mediante el uso de una carga de pistón de 2,16 kg y a una temperatura de 190 grados Celsius; y

(B) un contenido total de unidades derivadas de etileno en una cantidad de 55 a 85 por ciento en peso, en función del peso total del caucho de etileno propileno.

9. La composición a base de poliolefina de la Reivindicación 1, donde el adhesivo a base de hidrocarburos es un adhesivo a base de hidrocarburos cíclicos.

10. La composición a base de poliolefina de la Reivindicación 1, que comprende:

(A) de 5 a 20 por ciento en peso de una primera composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno de alta densidad

(HDPE) injertado con un monómero insaturado, en relación con el peso total de la composición basada en poliolefina;

(B) del 5 al 15 por ciento en peso de una segunda composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado con un monómero insaturado, en relación con el peso total de la composición a base de poliolefina;

(C) del 10 al 30 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno que comprende un segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno, en función del peso total de la composición a base de poliolefina;

(D) del 15 al 35 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta, en función con el peso total de la composición basada en poliolefina;

(E) una composición elastomérica que comprende:

(i) del 10 al 20 por ciento en peso de un copolímero de etileno elastomérico seleccionado de un copolímero de etileno/octeno, en función con el peso total de la composición basada en poliolefina; y

(ii) del 10 al 20 por ciento en peso de un elastómero de etileno-propileno, en relación con el peso total de la composición a base de poliolefina; y (F) del 2 al 20 por ciento en peso de una composición adhesiva que comprende un adhesivo a base de hidrocarburos, en relación con el peso total de la composición basada en poliolefina.

11. Un adhesivo que comprende:

(A) del 5 al 20 por ciento en peso de una primera composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno de alta densidad (HDPE) injertado con un monómero insaturado, en función del peso total de la composición a base de poliolefina;

(B) del 5 al 15 por ciento en peso de una segunda composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado con un monómero insaturado, en relación con el peso total de la composición a base de poliolefina;

(C) del 10 al 30 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno que comprende un segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno, en función del peso total de la composición a base de poliolefina;

(D) del 15 al 35 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta, en función del peso total de la composición a base de poliolefina;

(E) una composición elastomérica que comprende:

(i) del 10 al 20 por ciento en peso de un copolímero de etileno elastomérico seleccionado de un copolímero de etileno/octeno, en función del peso total de la composición a base de poliolefina; y

(ii) del 10 al 20 por ciento en peso de un elastómero de etileno-propileno en función del peso total de la composición a base de poliolefina; y

(F) del 2 al 20 por ciento en peso de una composición adhesiva que comprende un adhesivo basado en hidrocarburos, en función del peso total de la composición a base de poliolefina.

12. Una estructura de múltiples capas que comprende:

(A) un adhesivo de capa de enlace que comprende:

(i) del 5 al 20 por ciento en peso de una primera composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno de alta densidad (HDPE) injertado con un monómero insaturado, en función del peso total de la composición a base de poliolefina;

(ii) del 5 al 15 por ciento en peso de una segunda composición de poliolefina injertada que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado con un monómero insaturado, en función del peso total de la composición basada en poliolefina;

(iii) del 10 al 30 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno que comprende un segundo polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno, en función del peso total de la composición a base de poliolefina;

(iv) del 15 al 35 por ciento en peso de una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta que comprende un polietileno lineal de baja densidad catalizado por Ziegler-Natta, en función del peso total de la composición basada en poliolefina;

(v) una composición elastomérica que comprende:

(a) del 10 al 20 por ciento en peso de un copolímero de etileno elastomérico seleccionado de un copolímero de etileno/octeno, en función del peso total de la composición a base de poliolefina; y

(b) del 10 al 20 por ciento en peso de un elastómero de etileno-propileno en función del peso total de la composición a base de poliolefina; y

(vi) del 2 al 20 por ciento en peso de una composición adhesiva que comprende un adhesivo basado en hidrocarburos, en función del peso total de la composición a base de poliolefina; y

(B) una capa de polímero.

13. La estructura de múltiples capas de la Reivindicación 12, que comprende una capa de poliéster.

14. La estructura de múltiples capas de la Reivindicación 13, donde el poliéster se selecciona del grupo que consiste en un tereftalato de polietileno y un copoliéster.