

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 954 059**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2019 PCT/US2019/039182**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2020 WO20009854**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2019 E 19739496 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2023 EP 3818123**

54 Título: **Adhesivos termoplásticos universales para películas multicapa**

30 Prioridad:

**02.07.2018 EP 18305862**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.11.2023**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2211 H.H. Dow Way  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**OLRY, CAMILLE;  
HAUSMANN, KARLHEINZ y  
LEE, I-HWA**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 954 059 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Adhesivos termoplásticos universales para películas multicapa

### 5 **Campo técnico**

Las realizaciones de la presente descripción se refieren, en general, a composiciones adhesivas termoplásticas y se refieren más específicamente a composiciones adhesivas termoplásticas usadas como capas de adhesivo de coextrusión en películas multicapa.

10

### **Antecedentes**

El documento WO-A-2016/022581 se refiere a una composición a base de poliolefina elaborada de o que contiene (A) una primera composición de poliolefina injertada, (B) una segunda composición de poliolefina injertada elaborada de o que contiene un primer polietileno lineal de baja densidad catalizado por metaloceno injertado con un monómero insaturado, (C) una segunda composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por metaloceno, (D) una composición de polietileno lineal de baja densidad catalizada por Ziegler-Natta, (E) una composición elastomérica elaborada de o que contiene (i) un copolímero de etileno elastomérico y (ii) un elastómero de etileno-propileno, y (F) una composición de pegajosidad. La composición polimérica es adecuada para su uso como composición adhesiva de capa tie.

15

20

El documento WO-A-2009/017588 se refiere a una poliolefina funcionalizada y modificada de forma reológica y mezclas adhesivas de capa de adhesivo de coextrusión formuladas a partir de la anterior que comprenden un polímero de etileno que tiene una densidad de 0,85 a 0,965 g/cm<sup>3</sup> injertado con 0,25 a 5 por ciento en peso de anhídrido maleico y que tiene un tiempo de relajación de 0,12 segundos a 0,001 segundos.

25

Las películas de envasado se fabrican cada vez más mediante sistemas y procesos de coextrusión. Estos sistemas, a su vez, crecen constantemente en sofisticación. Por tanto, es ventajoso desarrollar materiales para películas multicapa que puedan fabricarse mediante una variedad de sistemas de coextrusión, incluyendo película soplada, película moldeada, moldeo por inyección, lámina/botella y otros. Mientras que hace unos años era habitual que las máquinas de extrusión fueran capaces de coextruir estructuras de tres a cinco capas, ahora es habitual que las máquinas coextruyan nueve o más capas, por ejemplo, usando un número igual de prensas extrusoras para alimentar estas capas.

30

Las películas multicapa para el envasado de alimentos tales como, por ejemplo, las películas retráctiles, las películas sellables, las películas de tapa, las películas de envoltura o similares, pueden producirse mediante una variedad de procesos de coextrusión y biorientación, por ejemplo, el proceso de marco tensor, el proceso Triple Bubble o el proceso Double Bubble. El proceso Triple Bubble®, que es un proceso desarrollado por Kuhne Anlagenbau GmbH, puede producir una película multicapa coextruida biaxialmente orientada altamente funcional en una sola operación sin necesidad de preparar por separado una capa de soporte mecánico biaxialmente orientada y laminarla con una segunda película multicapa para obtener la estructura final. Esto simplifica enormemente el proceso de fabricación para tales películas. Sin embargo, debido a que las películas Triple Bubble suelen incluir tantas capas diferentes, es un reto mantener la resistencia adhesiva entre todas las diferentes capas, por ejemplo, entre capas de polietileno y poliamida, o entre capas de polipropileno y poliamida, o entre capas de poliéster y polipropileno, o entre capas de poliéster y polietileno a un nivel de adhesión razonable de al menos 2 N/15 mm después de la orientación biaxial.

35

40

En consecuencia, las películas de Triple Bubble convencionales utilizan múltiples composiciones adhesivas coextrusionables distintas (también denominadas capas tie), en donde cada composición se adapta específicamente a las capas de polímero concretas que deben adherirse entre sí. Por consiguiente, existe una necesidad continua de formulaciones universales de capa tie que puedan proporcionar una adhesión adecuada a través de diversas capas de polímero en una película multicapa.

45

50

### **Breve descripción de los dibujos**

La siguiente descripción detallada de realizaciones específicas de la presente descripción puede entenderse mejor cuando se lee junto con los dibujos adjuntos al presente documento.

55

La figura 1 es un gráfico de barras que representa el rendimiento de la fuerza de adhesión de las formulaciones de la invención de capa tie frente a una formulación de tie comparativa, en donde cada formulación adhiere capas de poliamida y polietileno en una película Triple Bubble de 13 capas.

60

La figura 2 es un gráfico de barras que representa el rendimiento de la fuerza de adhesión de las formulaciones de la invención de capa tie frente a una formulación de tie comparativa, en donde cada formulación adhiere capas de copolímero de poliéster y polipropileno en una película Triple Bubble de 13 capas.

65

## Descripción detallada

### Definiciones

El término “polímero” se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término “homopolímero”, normalmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de sólo un tipo de monómero, así como “copolímero”, que se refiere a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes. El término “interpolímero”, como se usa en la presente descripción, se refiere a un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero incluye así copolímeros, y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros, tales como terpolímeros.

“Polietileno” o “polímero a base de etileno” significará polímeros que comprenden más del 50 % en moles de unidades que se han derivado de monómero de etileno. Esto incluye homopolímeros o copolímeros de polietileno (que significa unidades derivadas de dos o más comonómeros). Las formas comunes de polietileno conocidas en la técnica incluyen polietileno de baja densidad (LDPE); polietileno lineal de baja densidad (LLDPE); polietileno de densidad ultra baja (ULDPE); polietileno de densidad muy baja (VLDPE); polietileno lineal de baja densidad catalizado de un solo sitio, que incluye resinas tanto lineales como sustancialmente lineales de baja densidad (m-LLDPE); polietileno de densidad media (MDPE); y polietileno de alta densidad (HDPE).

El término “polipropileno” o “polímero a base de propileno”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, se refiere a polímeros que comprenden más del 50 % en moles de unidades que se han derivado del monómero de propileno. Esto incluye homopolímero de propileno, copolímero aleatorio de polipropileno, copolímero de impacto de polipropileno, copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina y copolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina.

El término “LDPE” también puede referirse a “polímero de etileno a alta presión” o “polietileno altamente ramificado” y se define como que el polímero está parcial o totalmente homopolimerizado o copolimerizado en autoclave o reactores tubulares a presiones por encima de 100 MPa (14.500 psi) con el uso de iniciadores de radicales libres, tales como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente US-4.599.392). Las resinas de LDPE tienen normalmente una densidad en el intervalo de 0,916 a 0,935 g/cc.

El término “LLDPE” incluye la resina elaborada usando sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta, así como la resina elaborada usando catalizadores de sitio único, que incluyen, pero no se limitan a, catalizadores de bis-metaloceno (a veces denominados “m-LLDPE”), fosfinimina y catalizadores de geometría restringida, y resinas elaboradas usando catalizadores moleculares posteriores a metaloceno, incluyendo, pero sin limitación, catalizadores de bis(bifenilfenoxi) (también denominados catalizadores polivalentes de ariloxiéter). LLDPE incluye copolímeros o homopolímeros a base de etileno lineales, sustancialmente lineales o heterogéneos. Los LLDPE contienen menos ramificación de cadena larga que los LDPE e incluyen los polímeros de etileno sustancialmente lineales que se definen adicionalmente en la patente de Estados Unidos n.º 5.272.236, en la patente de Estados Unidos n.º 5.278.272, en la patente de Estados Unidos n.º 5.582.923 y en la patente de Estados Unidos n.º 5.773.155; las composiciones de polímero de etileno lineales homogéneamente ramificadas tales como las de la patente US-3.645.992; los polímeros de etileno heterogéneamente ramificados tales como los preparados según el proceso descrito en la patente US-4.076.698; y mezclas de los mismos (tales como los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 3.914.342 o la patente de Estados Unidos n.º 5.854.045). Las resinas de LLDPE pueden elaborarse mediante polimerización en fase gaseosa, en fase en disolución o en suspensión o cualquier combinación de las mismas, usando cualquier tipo de reactor o configuración de reactores conocido en la técnica.

Tal como se usa en el presente documento, las resinas de polímero a base de etileno normalmente en el intervalo de 0,928 a 0,940 g/cc, a veces se pueden denominar polietileno de densidad media (“MDPE”) o polietileno de densidad media lineal (LMDPE). Los polietilenos que tienen una densidad superior a 0,940 g/cc son polietilenos de alta densidad (“HDPE”), que generalmente se preparan con catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o incluso catalizadores de sitio único tales como catalizadores de metaloceno.

Se puede producir polietileno de muy baja densidad (“VLDPE”) por varios procesos diferentes que producen polímeros con diferentes propiedades. En general, sin embargo, tienen una densidad inferior a 0,916 g/cc, tal como de 0,880 a 0,915 g/cc, o de 0,900 a 0,915 g/cc.

El “ácido (met)acrílico” incluye el ácido metacrílico y/o el ácido acrílico y el “(met)acrilato” incluye el metacrilato y/o el acrilato. El (met)acrilato de alquilo se refiere al acrilato de alquilo y/o al metacrilato de alquilo.

“Estructura multicapa” significa cualquier estructura que tenga más de una capa. Por ejemplo, la estructura multicapa (por ejemplo, una película) puede tener dos, tres, cuatro, cinco o más capas. En algunas realizaciones, la película multicapa puede comprender 13 capas o incluso más.

Además, cuando una cantidad, concentración u otro valor o parámetro se proporciona o bien como un intervalo, intervalo preferido o una lista de valores preferibles superiores y valores preferibles inferiores, esto debe entenderse como que describe específicamente todos los intervalos formados a partir de cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si

los intervalos se describen por separado. Cuando se menciona un intervalo de valores numéricos en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, el intervalo pretende incluir los puntos finales de los mismos, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos recitados al definir un intervalo. Cuando un componente se indica como presente en un intervalo comenzando desde 0, tal componente es un componente opcional (es decir, puede o no estar presente). Cuando está presente un componente opcional puede ser de al menos el 0,1 % en peso de la composición o copolímero.

Cuando los materiales, métodos o maquinaria se describen en el presente documento con el término “conocido por los expertos en la técnica”, “convencional” o una palabra o expresión sinónima, el término significa que los materiales, métodos y maquinaria que son convencionales en el momento de presentar la presente solicitud están abarcados por esta descripción.

#### Composición adhesiva termoplástica

Las realizaciones de la presente descripción se refieren a composiciones adhesivas coextruibles termoplásticas que comprenden: al menos un polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico; al menos un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado que tiene una distribución de peso molecular (MWD)  $\geq 2,50$ , en donde MWD =  $M_w/M_n$ ; y un polietileno de densidad muy baja (VLDPE) que tiene una densidad de 0,885 a 0,915 g/cc.

#### Polímero a base de etileno con injerto de anhídrido maleico

El polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico es un polímero a base de etileno con un monómero de injerto de anhídrido maleico injertado en el mismo. Los polímeros a base de etileno adecuados para el polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico incluyen, sin limitación, homopolímeros y copolímeros de polietileno con  $\alpha$ -olefinas, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, y copolímeros de etileno y uno o más (met)acrilatos de alquilo. En realizaciones específicas, el polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico puede comprender uno o más de un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) injertado con anhídrido maleico, un elastómero de polietileno injertado con anhídrido maleico, o una combinación de los mismos.

Cuando el polímero a base de etileno es un homopolímero de polietileno o un copolímero de etileno con una de más  $\alpha$ -olefinas, el polímero a base de etileno puede ser lineal o sustancialmente lineal. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina adecuados, que pueden ser o bien alifáticos o bien aromáticos, pueden incluir  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{20}$ ,  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{16}$  o  $\alpha$ -olefinas  $C_3$ - $C_{10}$ . En una o más realizaciones, la  $\alpha$ -olefina puede ser una  $\alpha$ -olefina C alifática  $C_3$ - $C_{10}$  seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización, la  $\alpha$ -olefina es propileno.

El término “sustancialmente lineal”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a una estructura principal polimérica que está sustituida con desde 0,01 ramificaciones de cadena larga hasta 3 ramificaciones por 1000 carbonos. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonómero que la estructura principal de polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal de polímero. La longitud de una ramificación de cadena larga es más larga que la longitud de carbono de una ramificación de cadena corta, formándose la ramificación de cadena corta a partir de la incorporación del comonómero de  $\alpha$ -olefina en la estructura principal del polímero. Por el contrario, el término “lineal”, tal como se usa en el presente documento, se refiere a una estructura principal polimérica que carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, está sustituido con menos de 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos. El grado de ramificación de las cadenas largas puede determinarse mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de carbono-13 ( $^{13}C$ -RMN) y cuantificarse con el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 &3), 1989, págs. 285-297).

En una o más realizaciones, el polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico puede tener un índice de fusión ( $I_2$ ) de 1 a 500 g/10 min, o de desde 1 hasta 20 g/10 min, o desde 1 hasta 10 g/10 min, o desde 1 hasta 5 g/10 min, o desde 2 hasta 4 g/10 min tal como se determina según el método de la norma ASTM D1238 a 190 °C y 2,16 kg.

En realizaciones adicionales, el polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico tiene una densidad inferior a 0,900 g/cc, o de desde 0,860 hasta aproximadamente 0,900 g/cc, tal como se mide según el método de la norma ASTM n.º D792-91. Otros intervalos de densidad pueden ser de desde aproximadamente 0,870 hasta aproximadamente 0,890 g/cc, o desde 0,875 hasta aproximadamente 0,885 g/cc. (1 cc = 1 cm<sup>3</sup>)

En una o más realizaciones, el polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico comprende hasta el 10 % en peso, hasta el 5 % en peso, o de desde el 1 hasta el 4 % en peso, basado en el peso total del polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico, del monómero de injerto de anhídrido maleico. El porcentaje en peso del polímero a base de etileno es complementario a la cantidad de monómero de injerto de anhídrido maleico, de modo que la suma de los porcentajes en peso del polímero a base de etileno y el monómero injertado con anhídrido maleico es del 100 % en peso. Por tanto, el polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico comprende hasta el 90 % en peso, hasta el 95 % en peso, o desde el 96 % hasta el 99 % en peso, basado en el peso total del polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico.

Se consideran adecuadas diversas realizaciones comerciales. Por ejemplo, los polímeros a base de etileno injertados con anhídrido maleico adecuados pueden estar disponibles comercialmente de DuPont con la marca registrada polímeros funcionales Fusabond®.

- 5 Se contemplan diversas cantidades del polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico como adecuados dentro de la composición adhesiva termoplástica. Por ejemplo, la composición adhesiva termoplástica puede comprender de desde el 10 hasta el 40 % en peso, de desde el 15 hasta el 35 % en peso, de desde el 15 hasta el 25 % en peso, o de desde el 25 hasta el 35 % en peso de polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico.

10 Interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado

El interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado puede comprender uno o más interpolímeros, donde cada interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado comprende en forma polimerizada, etileno, una  $\alpha$ -olefina y un dieno no conjugado. En realizaciones específicas, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado es un terpolímero.

- 15 Los ejemplos de  $\alpha$ -olefina adecuados, que pueden ser o bien alifáticos o bien aromáticos, pueden incluir  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>,  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub> o  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>. En una o más realizaciones, la  $\alpha$ -olefina puede ser una  $\alpha$ -olefina alifática C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización, la  $\alpha$ -olefina es propileno.

- 20 Los ejemplos adecuados de dienos no conjugados incluyen dienos no conjugados C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>. Los dienos no conjugados ilustrativos incluyen dienos acíclicos, acíclicos, tales como 1,4-hexadieno y 1,5-heptadieno; dienos de cadena ramificada acíclicos, tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, 5,7-dimetil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno e isómeros mixtos de dihidromirceno; dienos alicíclicos de un solo anillo, tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno; dienos de anillo en puente y fusionados alicíclicos de múltiple anillo, tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno; alqueniolo, alquilideno, cicloalqueniolo y cicloalquilideno norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-vinil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno y 5-ciclohexiliden-2-norborneno. En realizaciones específicas, el dieno no conjugado se selecciona del grupo que consiste en ENB, dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, 7-metil-1,6-octadieno, preferiblemente ENB, dicitopentadieno y 1,4-hexadieno, más preferiblemente ENB y dicitopentadieno, e incluso más preferiblemente ENB.

- 30 En realizaciones adicionales, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado es terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), específicamente un producto terpolímero de etileno, propileno y ENB.

- 35 Se contemplan diversas cantidades de cada monómero en el intercambio de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado; sin embargo, el interpolímero comprende una cantidad mayoritaria de etileno polimerizado. En una o más realizaciones, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado comprende, basado en el peso total del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado, desde el 50 hasta el 80 % en peso de etileno, desde el 55 hasta el 75 % en peso de etileno, o desde el 60 hasta el 70 % en peso de etileno. De manera similar, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado comprende, basado en el peso global del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado, desde el 15 hasta el 45 % en peso de propileno, desde el 20 hasta el 40 % en peso de propileno, o desde el 25 hasta el 35 % en peso de propileno. Además, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado comprende, basado en el peso global del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado, desde el 0,1 hasta el 10 % en peso de dieno no conjugado, desde el 0,1 hasta el 5 % en peso de dieno no conjugado, o desde el 0,1 hasta el 1 % en peso de dieno no conjugado.

- 50 En una o varias realizaciones, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado tiene una cristalinidad de desde el 7 hasta el 20 % tal como se mide mediante calorimetría de barrido diferencial. En realizaciones adicionales, la cristalinidad es de desde 8 hasta 18, o desde 10 hasta 15, o desde 12 hasta 15.

Además, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado puede caracterizarse por una viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub>) de 5 a 50, o de 10 a 40, o de 15 a 30, en donde la viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub>) se mide según la norma ASTM D1646.

- 55 El interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado puede tener un peso molecular promedio en peso (Mw) tal como se mide según cromatografía de permeación en gel convencional (GPC) de al menos 90.000 g/mol, al menos 100.000 g/mol, al menos 110.000 g/mol, al menos 120.000 g/mol, al menos 200.000 g/mol, al menos 220.000 g/mol, o al menos 240.000 g/mol, o al menos 260.000 g/mol, o al menos 280.000 g/mol. Además, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado puede tener un peso molecular promedio en peso (Mw) menor que, o igual a, 500.000 g/mol, o menor que, o igual a, 450.000 g/mol, o menor que, o igual a, 400.000 g/mol, o menor que, o igual a, 250.000 g/mol, o menor que, o igual a, 200.000 g/mol, o menor que, o igual a, 150.000 g/mol.

- 60 Además, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado puede tener un peso molecular promedio en número (Mn) mayor que, o igual a, 20.000 g/mol, o mayor que, o igual a, 25.000 g/mol, o mayor que, o igual a, 30.000 g/mol. En una o más realizaciones, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado tiene un peso

molecular promedio en número (Mn) inferior o igual a 60.000 g/mol, o inferior o igual a 55.000 g/mol, o inferior o igual a 50.000 g/mol, o inferior o igual a 40.000 g/mol.

5 Tal como se indicó anteriormente, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado puede tener una distribución de peso molecular (MWD) de al menos 2,5, donde  $MWD = M_w/M_n$ . Además, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado puede tener una MWD inferior o igual a 10,00, inferior o igual a 9,50, inferior o igual a 9,00 o inferior o igual a 5. En una realización, o en combinación con una cualquiera o más realizaciones descritas en el presente documento, el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado puede tener una MWD mayor que, o igual a, 3,00, o mayor que, o igual a, 3,25, o mayor que, o igual a, 3,50.

10 Se consideran adecuadas diversas realizaciones comerciales. Por ejemplo, los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado adecuados pueden incluir NORDEL™ IP 3720P que es producido por The Dow Chemical Company, Midland, MI.

15 Se contemplan diversas cantidades del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado como adecuados dentro de la composición adhesiva termoplástica. Por ejemplo, la composición adhesiva termoplástica puede comprender desde el 10 hasta el 40 % en peso, desde el 15 hasta el 35 % en peso, o desde el 20 hasta el 30 % en peso de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado.

#### 20 VLDPE

25 Además, el VLDPE de las composiciones adhesivas termoplásticas puede comprender un homopolímero de polietileno o un copolímero de etileno con una de más  $\alpha$ -olefinas. Los comonomeros de  $\alpha$ -olefina adecuados, que pueden ser o bien alifáticos o bien aromáticos, pueden incluir  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>,  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub> o  $\alpha$ -olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>. En una o más realizaciones, la  $\alpha$ -olefina puede ser una  $\alpha$ -olefina alifática C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> seleccionada del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización, la  $\alpha$ -olefina es 1-buteno.

30 En una o más realizaciones, el VLDPE tiene una densidad de 0,885 a 0,915 g/cc, o desde 0,890 hasta 0,910 g/cc, o de 0,895 a 0,905 g/cc. Además, el polímero a base de etileno de baja densidad puede tener un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de desde 0,5 hasta 20 g/10 min, o desde 1,0 hasta 10 g/10 min, o desde 2 hasta 8 g/10 min, o desde 3 hasta 6 g/10 min,

35 Se consideran adecuadas diversas realizaciones comerciales. Por ejemplo, los polímeros de VLDPE adecuados pueden incluir FLEXOMER™ DFDB-9042 NT que es producido por The Dow Chemical Company, Midland, MI.

40 Se contemplan diversas cantidades del VLDPE como adecuados dentro de la composición adhesiva termoplástica. Por ejemplo, la composición adhesiva termoplástica puede comprender de desde el 15 hasta el 60 % en peso, desde el 15 hasta el 50 % en peso, desde el 20 hasta el 50 % en peso, desde el 20 hasta el 30 % en peso, o desde el 40 hasta el 50 % en peso, de polímero a base de etileno de baja densidad.

#### 40 Copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo

45 Realizaciones adicionales de la composición adhesiva termoplástica incluyen al menos un copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo, en donde el grupo alquilo comprende de uno a cuatro átomos de carbono. En una realización, el al menos un copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo es un copolímero de acrilato de etilenumetilo.

50 Se contemplan diversas cantidades de copolímero de etileno y (met)acrilato para el copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo. En una o más realizaciones, el copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo comprende, basado en el peso global del copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo, de desde el 55 hasta el 90 % en peso de etileno, o desde el 60 hasta el 80 % en peso de etileno, o desde el 70 hasta el 80 % en peso de etileno. De manera similar, el copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo comprende, basado en el peso global del copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo, de desde el 10 hasta el 45 % en peso de (met)acrilato de alquilo, o desde el 15 hasta el 35 % en peso de (met)acrilato de alquilo, o desde el 20 hasta el 30 % en peso de (met)acrilato de alquilo.

55 En una o más realizaciones, el copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo puede comprender una densidad de 0,920 a 0,960 g/cc, desde 0,930 hasta 0,955 g/cc, desde 0,935 hasta 0,950 g/cc, o desde 0,940 hasta 0,950 g/cc. Además, el copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo puede tener un índice de fusión (I<sub>2</sub>) de desde 0,5 hasta 50 g/10 min, desde 1 hasta 10 g/10 min, desde 1 hasta 5 g/10 min, o desde 1 hasta 3 g/10 min.

60 Además, el copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo puede tener un punto de fusión de al menos 80 °C tal como se determina usando calorimetría de barrido diferencial (DSC) según la norma ASTM D3418. En realizaciones adicionales, el copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo puede tener un punto de fusión de al menos 85 °C, o al menos 90 °C. Además, el copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo puede tener un punto de fusión de menos de 105 °C, de menos de 100 °C, o de menos de 95 °C. Sin estar limitado por la teoría, el punto de fusión del copolímero de (met)acrilato de etilentalquilo puede ser beneficioso desde el punto de vista del procesamiento, porque puede hacer que la composición adhesiva termoplástica sea más fácil de sedimentar.

65

Los copolímeros adecuados de etileno y un (met)acrilato de alquilo pueden sintetizarse en un autoclave mediante métodos descritos en las patentes estadounidenses n.ºs 2.200.429; 2.953.551; y 3.350.372, por ejemplo. En otros casos, los copolímeros de etileno y un (met)acrilato de alquilo se producen en un “reactor tubular”, es decir, los copolímeros se producen a alta presión y temperatura elevada en un reactor multizona o “tubular”, o similar, en el que las diferentes relaciones de reactividad de los comonómeros de etileno y acrilato de alquilo se alivian total o parcialmente mediante la introducción de los monómeros a lo largo de la trayectoria del flujo de reacción dentro del reactor tubular. Como consecuencia, la estructura primaria del copolímero refleja un mayor grado de aleatoriedad de distribución de comonómero en la cadena de polímero. Por tanto, el copolímero de etileno producido por reactor tubular puede distinguirse físicamente de los copolímeros de etileno producidos en autoclave. Con respecto a las propiedades a granel, los copolímeros tubulares de (met)acrilato de etilenalquilo producidos en el reactor son generalmente más rígidos y más elásticos que los copolímeros producidos en autoclave. Los copolímeros de etileno producidos en el reactor tubular y los métodos para preparar los copolímeros se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 3.350.372; 3.756.996; y 5.532.066, por ejemplo. Los copolímeros de (met)acrilato de etilenalquilo con un reactor tubular adecuados están disponibles comercialmente de DuPont bajo la marca registrada Elvaloy® AC copolímeros de acrilato.

Se contemplan diversas cantidades de los copolímeros de (met)acrilato de etilenalquilo como adecuados dentro de la composición adhesiva termoplástica. Por ejemplo, la composición adhesiva termoplástica puede comprender hasta el 40 % en peso, desde el 10 hasta el 40 % en peso, desde el 20 hasta el 40 % en peso, o desde el 25 hasta el 35 % en peso, basado en el peso total del copolímero de (met)acrilato de etilenalquilo.

#### Películas multicapa

Las composiciones adhesivas termoplásticas descritas anteriormente son particularmente útiles como capa tie en estructuras multicapa, tales como, por ejemplo, películas multicapa, y en particular como una capa tie en películas multicapa orientadas conjuntamente y posteriormente biaxialmente. Las capas tie adecuadas comprenden la composición adhesiva termoplástica, o consisten esencialmente en la composición adhesiva termoplástica, o consisten en la composición adhesiva termoplástica. El grosor de cada capa tie de la estructura multicapa puede ser independientemente inferior a 1 µm, entre 1 y 100 µm, entre 5 y 50 µm, o entre 5 y 30 µm.

Las películas multicapa pueden formarse y orientarse (por ejemplo, orientadas biaxialmente) mediante cualquier proceso adecuado. Información acerca de estos procesos puede encontrarse en textos de referencia tales como, por ejemplo, Kirk Othmer Encyclopedia, *the Modern Plastics Encyclopedia* o Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, 2ª edición, A.L. Brody y K.S. Marsh, eds., Wiley-Interscience (Hoboken, 1997). Por ejemplo, las películas multicapa pueden formarse mediante recubrimiento por inmersión, fundición en película, fundición en lámina, fundición en disolución, moldeo por compresión, moldeo por inyección, laminación, extrusión de masa fundida, película soplada, incluyendo la película soplada circular, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por extrusión en tándem, o cualquier otro procedimiento adecuado. Preferiblemente, las láminas se forman mediante un proceso de extrusión por fusión, coextrusión por fusión, recubrimiento por extrusión por fusión o recubrimiento por extrusión por fusión en tándem. Los procesos de orientación adecuados incluyen la tecnología de bastidor de centrado y la tecnología de orientación en la dirección de la máquina (MDO).

En realizaciones específicas, la estructura de película multicapa coextruida se fabrica en un proceso de coextrusión con orientación por inflado, como, por ejemplo, un proceso “Double Bubble”, o preferiblemente los procesos “Triple Bubble” descritos en las solicitudes de patente internacional internacional n.ºs WO 2007/099214 y WO 2016/100277. Como breve resumen, el proceso Triple Bubble (3B) para fabricar una estructura de película multicapa coextruida comprende las etapas de: coextruir una estructura tubular de película multicapa; enfriar la estructura de película multicapa tubular coextruida en una primera burbuja, orientando mono- o biaxialmente la estructura de película multicapa tubular coextruida bajo calentamiento en una segunda burbuja; y termofijar la estructura de película multicapa tubular coextruida biaxialmente orientada biaxialmente bajo calentamiento en una tercera burbuja.

Las películas multicapa descritas en el presente documento son útiles como envasado y en particular como envasado para alimentos. Las películas multicapa pueden ser útiles como películas retráctiles, películas sellables, películas con tapa, películas de envoltura y similares. Además, las películas multicapa pueden procesarse posteriormente para formar bolsas retráctiles, bolsas, bolsitas, césped artificial y similares.

Las presentes realizaciones multicapa se refieren a estructuras multicapa que comprenden al menos una capa que incluye la composición adhesiva termoplástica coextrudible. Estas capas de la película multicapa pueden tener independientemente un grosor inferior a 1 µm, entre 1 y 100 µm, entre 1 y 5 µm, entre 5 y 50 µm, o entre 5 y 30 µm. En una realización, la película multicapa comprende una primera capa que comprende poliamida, una segunda capa que comprende polímero a base de etileno y una capa tie que comprende la composición adhesiva termoplástica descrita anteriormente dispuesta entre la primera capa y la segunda capa. Además, como una película multicapa separada o dentro de la misma película multicapa, la capa tie que comprende la composición adhesiva termoplástica descrita anteriormente puede disponerse entre una capa de poliéster y una capa de poliolefina.

La poliolefina puede incluir polímero a base de etileno o polímero a base de propileno. Los poliésteres y copolímeros adecuados de los mismos incluyen, sin limitación, policarbonatos; poliésteres alifáticos, tales como ácidos polihidroxicarboxílicos, que incluyen, por ejemplo, poli(ácido láctico) o poli(3-hidroxibutirato); y poliésteres

semiaromáticos tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), por ejemplo, y copolímeros de los mismos, tales como PETG, poli(tereftalato de trimetileno), poli(tereftalato de butileno) y poli(naftalato de etileno). El poli(tereftalato de etileno) (PET) es un material de ejemplo para la capa de poliéster.

5 Sin limitarse a la teoría, se descubrió que las presentes capas tie eran universales, lo que significa que las capas tie pueden usarse en diversas ubicaciones para una película Double Bubble en lugar de usar diferentes composiciones de capa tie en todas partes. Específicamente, las presentes capas tie pueden adherir sustratos dispares, tales como poliamida a polímero a base de etileno, a una fuerza de adhesión requerida, mientras que también adhieren más sustratos dispares, tales como poliéster a poliolefina, a una fuerza de adhesión requerida. Por consiguiente, en algunas realizaciones, las presentes capas tie eliminan la necesidad de múltiples capas tie o al menos reducir el número de formulaciones de capa tie necesarias para adherir las diversas capas de la película multicapa. En realizaciones específicas, esta presente capa tie es beneficiosa para mantener la adhesión después de que la película multicapa esté orientada biaxialmente en procesos tales como el proceso Double Bubble o el Triple Bubble.

10  
15 En una realización, la capa tie puede tener una resistencia de adhesión de al menos 2,5 N/15 mm a una temperatura de 60 °C. En una realización adicional, la capa tie puede tener una resistencia de adhesión de al menos 3,0 N/15 mm a una temperatura de 60 °C. Este rendimiento de adhesión es muy deseable para evitar la deslaminación en una película retráctil.

20 Partiendo del marco básico de las películas multicapa descrito anteriormente, a continuación se ofrecen detalles sobre las capas usadas convencionalmente dentro de las películas multicapa. Estas capas también se describen en detalle en la solicitud de patente publicada PCT internacional n.º WO 2016/100277, de Hausmann y col.

#### Capa externa

25 La capa de superficie exterior, o la capa externa, de la envoltura de alimento o película de alimento proporciona la capa exterior de un paquete y es la capa más alejada del contenido envasado.

30 La capa exterior puede comprender poliéster, poliamida (PA), poliestireno (PS), policarbonato (PC), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), copolímero de olefina cíclica (COC), polipropileno (PP), polietileno (PE), incluyendo polietileno de alta densidad (HDPE), o combinaciones de los mismos, proporcionando la capacidad de soldar o sellar las películas a altas temperaturas sin que la película se pegue al terminal de sellado. Como resultado, se pueden lograr números de ciclo más altos en las máquinas de sellado. Además, estos materiales producen una capa externa que es menos susceptible al daño resultante de los daños físicos y que posee excelentes propiedades ópticas, tales como brillo y transparencia. Por tanto, la capa externa proporciona soporte mecánico y protección de las otras capas de la película. Además, la película de capa externa es particularmente adecuada para la entrada o impresión.

35 Tal como se indicó anteriormente, la composición adhesiva termoplástica es particularmente útil como capa tie para adherir capas de poliéster a capas de poliolefina. Por tanto, la capa externa puede comprender o consistir esencialmente en uno o más poliésteres. Los poliésteres proporcionan excelentes propiedades ópticas, tales como brillo y transparencia, y permiten una alta velocidad de procesamiento adicional (números de ciclo) como resultado de su alta resistencia a la temperatura.

40 El poliéster es capaz de orientarse bajo condiciones que son típicas de procesos de coextrusión con orientación, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 80 a 100 °C. Preferiblemente, la capa de poliéster está orientada en una o más direcciones. Más preferiblemente, la capa de poliéster está orientada en la dirección de la máquina (MD), en la dirección transversal (TD), o tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. Aún más preferiblemente, la capa de poliéster está orientada biaxialmente tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal.

45 Las combinaciones de dos o más capas que tienen composiciones tales como las descritas anteriormente pueden usarse para proporcionar las funciones mecánicas y/o protectoras de la capa externa.

#### Capa de poliolefina

55 La composición adhesiva termoplástica es particularmente útil como capa tie para adherir capas de poliéster a capas de poliolefina. Por consiguiente, la película multicapa comprende preferiblemente una capa que comprende o consiste esencialmente en una o más poliolefinas. Las capas de poliolefina, a veces denominadas “capas a granel” o “capas de carga”, son útiles para proporcionar propiedades tales como contracción, resistencia a la punción y rigidez en una película multicapa.

60 Los materiales adecuados para capas de poliolefina incluyen, por ejemplo, polímeros a base de propileno, polímeros a base de etileno, ionómeros de copolímeros de etileno y ácido (met)acrílico, dichos ionómeros opcionalmente comprenden además (met)acrilatos de alquilo copolimerizados. Los materiales preferidos para capas de poliolefina incluyen, sin limitación, copolímeros de etileno con acetato de vinilo, (met)acrilatos de alquilo, ácidos carboxílicos e ionómeros de copolímeros de ácido etileno y copolímeros de polipropileno con otras olefinas, tales como etileno. Los ionómeros y copolímeros de propileno y etileno son materiales más preferidos para la capa de poliolefina. Aún más preferidos son copolímeros aleatorios o en

bloque de polipropileno, y terpolímeros aleatorios y de bloque de propileno con etileno y otra olefina, tal como buteno, por ejemplo. Un material preferido está disponible comercialmente de Lyondell Basell of Rotterdam, Países Bajos, con el nombre comercial Adsyl. Por ejemplo, la resina Adsyl 5C30F es un terpolímero adecuado de propileno, etileno y buteno.

5 Algunas capas de poliolefina preferidas son capas retráctiles a granel. Las poliolefinas adecuadas para su uso en capas retráctiles a granel se describen en la patente estadounidense n.º 8.202.590 y en la Research Database Disclosure n.º 448065, descrita de forma anónima y publicada en Research Disclosure Journal (Kenneth Mason Publications, Ltd., Hants, RU; agosto, 2001). Los ionómeros de copolímeros de ácido etilénico son los materiales preferidos para la capa retráctil a granel.

10

Capa de barrera para gases

15 La película multicapa también puede comprender, opcionalmente, una capa barrera para gases. El término “capa barrera para gases” tal como se usa en el presente documento denota una capa de película que permite la transmisión a través de la película de menos de 1000 cc de gas, tal como oxígeno, por metro cuadrado de película por periodo de 24 horas a 1 atmósfera y a una temperatura de 23 °C a una humedad relativa del 50 %.

20 La capa barrera puede proporcionar una transmisión de oxígeno inferior a 500, inferior a 100, inferior a 50, inferior a 30 o inferior a 15 cc/m<sup>2</sup>.día para las películas multicapa. Cuando se tiene en cuenta el grosor, las películas tienen preferiblemente niveles de permeación de oxígeno inferiores a 1,016 cc.mm/m<sup>2</sup>.día (40) o inferiores a 0,762 cc.mm/m<sup>2</sup>.día (30 cc.mil/m<sup>2</sup>.día.) Otros polímeros pueden estar presentes como componentes adicionales en la capa barrera, siempre que no aumenten la permeabilidad de la capa barrera por encima del límite definido anteriormente.

25 Las capas de barrera adecuadas pueden seleccionarse de capas que comprenden copolímero de etileno-alcohol vinílico, copolímeros de olefina cíclica, poli(acetato de vinilo) o mezclas de uno o más de estos polímeros con polietileno, poli(alcohol vinílico) o poliamida.

30 Tal como se indicó previamente, la composición adhesiva termoplástica es particularmente útil como capa tie para adherir capas de poliamida a capas de poliolefina, tales como capas que incluyen polímeros a base de etileno. Son adecuadas diversas poliamidas, por ejemplo, poliamidas amorfas tales como MXD6 y nailon 6I/6T (copolímero de hexametilenisoftalamida y hexametilentereftalamida).

Capa sellante

35 La película multicapa también puede comprender una capa superficial interior o una capa sellante. Es la capa interior de un envase que está más cerca del contenido envasado. También proporciona un medio para sellar o cerrar el envase alrededor del producto envasado, por ejemplo, sellando por calor dos porciones de la capa sellante entre sí o a la superficie de otra parte del envase, tal como el sellado de una película de tapa a un componente de envase termoformado. La composición de la capa sellante se selecciona para influir en la capacidad de sellado de la capa de superficie interior, por ejemplo, para lograr una alta resistencia de unión de sellado a la menor temperatura de sellado posible.

40 La capa sellante puede comprender uno o más polímeros capaces de unirse por fusión a otra capa mediante medios convencionales de termosellado. La capa sellante puede comprender uno o más polímeros de poliolefina, tales como, por ejemplo, homopolímero o copolímero de polietileno, copolímero de (met)acrilato de etilenoalquilo, o un copolímero de ácido (met)acrílico de etileno o un ionómero del mismo, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el uno o más homopolímeros y/o copolímeros de olefina se eligen entre polímeros a base de etileno, y/o copolímeros, copolímeros de etileno tales como, por ejemplo, copolímeros de ácido (met)acrílico de etileno y sus ionómeros correspondientes, y/o mezclas de los mismos.

50 Además, el sellante puede comprender un copolímero de etileno con una de más  $\alpha$ -olefinas. Los comonómeros de  $\alpha$ -olefina adecuados pueden incluir 1-buteno, 1-hexano o 1-octeno. Diversas realizaciones comerciales se consideran adecuadas, por ejemplo, los polímeros AFFINITY™ y ELITE™, ambos producidos por The Dow Chemical Company, Midland, MI.

Otra capa de adhesión

55 Opcionalmente, en algunas realizaciones, la estructura multicapa coextruida puede comprender una o más capas adicionales para servir como capas de adhesión entre capas funcionales para mejorar la adhesión entre capas y evitar la deslaminación de las capas. Por ejemplo, tales capas de adhesión coextruidas pueden colocarse entre la composición de capa externa (PET) y la composición de capa barrera para gases, o entre capas que contienen ionómero y capas de poliolefina. Por ejemplo, las composiciones de adhesión descritas en las patentes estadounidenses n.ºs 6.545.091; 5.217.812; 5.053.457; 6.166.142; 6.210.765; y la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2007/0172614 son adecuadas.

60 Las composiciones adhesivas de ejemplo se describen en detalle en la solicitud de patente publicada PCT internacional n.º WO 2016/100277, citada anteriormente. Otras composiciones adhesivas opcionales que comprenden polímeros de olefina y polímeros modificados están disponibles comercialmente de DuPont bajo las

65

marcas comerciales Appeel® resinas sellantes liberables; Bynel® resinas adhesivas coextruibles; Elvaloy® AC copolímeros de acrilato de etileno; y Elvax® resinas de copolímero de etileno-acetato de vinilo.

Aditivos

La(s) capa(s) que comprende(n) la composición adhesiva termoplástica y la(s) capa(s) adicional(es) de la estructura de película multicapa puede(n) comprender además uno o más modificadores u otros aditivos, incluyendo, sin limitación, plastificantes, modificadores de impacto, estabilizadores que incluyen estabilizadores de viscosidad y estabilizadores hidrolíticos, lubricantes, antioxidantes, estabilizadores de luz UV, agentes antiniebla, agentes antiestáticos, colorantes, pigmentos u otros agentes colorantes, cargas, agentes retardantes de llama, agentes de refuerzo, agentes espumantes y agentes de liberación, y auxiliares de procesamiento conocidos en la técnica de composición polimérica, tales como por ejemplo agentes antibloqueo y agentes de liberación.

Uno o más de estos aditivos pueden estar presentes en cada capa en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferiblemente de desde el 0,01 hasta el 7 % en peso, y más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 5 % en peso, estando basado el porcentaje en peso en el peso total de la composición de la capa. Finalmente, estos aditivos pueden incorporarse en la composición de cada capa mediante métodos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5ª edición, John Wiley and Sons (Nueva York, 2004).

Películas multicapa de ejemplo

Los ejemplos representativos de películas multicapa incluyen, sin limitación, los de la tabla 1 a continuación. En estas descripciones, el símbolo “/” representa un límite entre capas contiguas. Además, fuera de las capas internas de la película multicapa, tal como se pretende usar en un envase, se enumeran en orden de izquierda a derecha. Además, “PET” representa poli(tereftalato de etileno), y “PA” representa una poliamida, por ejemplo, tal como se describe en la solicitud de patente internacional PCT internacional n.º WO 2016/100277, citada anteriormente. Dos o más capas adhesivas en una sola película pueden tener la misma composición o composiciones diferentes, dependiendo de las composiciones de las capas adyacentes a las capas adhesivas. Por consiguiente, una capa adhesiva se denomina “Tie” cuando comprende la composición adhesiva termoplástica descrita en el presente documento, y se designa “T” cuando comprende cualquier otra composición adhesiva, por ejemplo, las descritas anteriormente como adecuadas para otras capas adhesivas opcionales. Cuando las capas contiguas son capas de ionómero, cada capa tiene una composición diferente. Con esta excepción, y con la excepción adicional de las capas de PET, dos o más capas contiguas pueden tener la misma composición, y estas capas contiguas formarán una única capa en la película multicapa. Finalmente, cada película multicapa tendrá ventajas particulares dependiendo del uso previsto de envasado u otra aplicación.

Tabla 1

PET/Tie/PP/Tie/ionómero//Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PE	PET/Tie/PE/ionómero/PA/EVOH/PA/Tie/PE
PET/Tie/EVA/ionómero//Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PE	PET/Tie/EMA/ionómero/PA/EVOH/PA/Tie/PE
PET/Tie/PP/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/PE	PET/Tie/PE/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/PE
PET/Tie/ionómero//Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/PE	PET/Tie/EVA/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/PE
PET/Tie/EMA/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/PE	PA/Tie/PP/Tie/ionómero/PA/EVOH/PA/Tie/PE
PA/Tie/PE/ionómero/Tie//PA/EVOH/PA/Tie/PE	PA/Tie/EVA/ionómero/PA/EVOH/PA/Tie/PE
PA/Tie/EMA/ionómero/Tie//PA/EVOH/PA/Tie/PE	P NTie/PP/Tie/P NEVOH/P NTie/PO/PE
PA/Tie/PE/Tie//PA/EVOH/PA/Tie/PO/PE	PA/Tie/ionómero/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/PE
PA/Tie/EVA/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/PE	PA/Tie/EMA/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/PE
PET/Tie/PP/Tie/ ionómero/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/ ionómero	PET/Tie/PE/ionómero/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/ionómero
PET/Tie/EVA/ionómero/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/ionómero	PET/Tie/EMA/ionómeroT//PA/EVOH/PA/Tie/ionómero
PET/Tie/PP/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/ionómero	PET/Tie/PE/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/ionómero
PET/Tie/ionómero/PA/EVOH/PA/Tie/PO/ionómero	PET/Tie/EVA/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/ionómero
PET/Tie/EMA/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/ionómero	PA/Tie/PP/Tie/ionómero/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/ionómero
PA/Tie/PE/ionómero/PA/EVOH/PA/Tie/ionómero	PA/Tie/EVA/ionómero//Tie/PA/EVOH/PA/Tie/ionómero
PA/Tie/EMA/ionómero/PA/EVOH/PA/Tie/ionómero	P NTie/PP/Tie/P NEVOH/P NTie/PO/ionómero
PA/Tie/PE/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/ionómero	PA/Tie/ionómero/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/ionómero
PA/Tie/EVA/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/ionómero	PA/Tie/EMA/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO/ionómero

En películas multicapa preferidas, al menos una capa está orientada monoaxialmente o biaxialmente. Más preferiblemente, al menos una capa está orientada en la dirección de la máquina, en la dirección transversal, o tanto en la dirección de la máquina como en la dirección transversal. En películas más preferidas, la capa orientada es una capa de poliéster o, en particular, una capa de PET. Aún más preferiblemente, la capa de poliéster o la capa de PET está orientada biaxialmente. También preferiblemente, la capa de poliéster o la capa de PET es la capa externa.

Algunas películas multicapa preferidas incluyen una estructura que tiene tres capas contiguas PET/Tie/PA, PET/Tie/PO, o PA/Tie/PO, y algunas películas multicapa preferidas consisten en las tres capas contiguas PET/Tie/PA, PET/Tie/PO, o PA/Tie/PO, en donde "Tie" es tal como se definió anteriormente. En estas películas preferidas, la capa de poliolefina "PO" puede ser una capa a granel o una capa sellante.

Métodos de prueba

Índice de fusión ( $I_2$ )

Los valores del índice de fusión ( $I_2$ ) se midieron según la norma la norma ASTM D1238 a 190 °C y 2,16 kg.

Densidad

Las mediciones de densidad se realizaron según la norma ASTM D792, método B.

Cromatografía de permeación en gel (GPC convencional)

Un sistema cromatográfico de alta temperatura GPC-IR de la empresa PolymerChar (Valencia, España) estaba equipado con un detector de dispersión de luz láser de 2 ángulos de la empresa Precision Detectors (Amherst, MA), modelo 2040, un detector de infrarrojos IR5 y un viscosímetro de 4 capilares, ambos de la empresa PolymerChar. La recogida de datos se realizó usando el software PolymerChar InstrumentControl y la interfaz de recogida de datos El sistema estaba equipado con un dispositivo de desgasificación de disolvente en línea y un sistema de bombeo de la empresa Agilent Technologies (Santa Clara, CA).

La temperatura de inyección se controló a 150 grados Celsius. Las columnas fueron tres columnas "Mixed-B" de 10  $\mu\text{m}$  (micrómetros) de la empresa Polymer Laboratories (Shropshire, RU). El disolvente fue 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se prepararon a una concentración de "0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente". El disolvente cromatográfico y el disolvente de preparación de la muestra contenían cada uno "200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT)". Ambas fuentes de disolvente se rociaron con nitrógeno. Las muestras de polímero a base de etileno se agitaron suavemente a 160 grados Celsius durante tres horas. El volumen de inyección fue de 200 microlitros y el caudal fue de 1 mililitros/minuto. El conjunto de columnas de GPC se calibró ejecutando los estándares de poliestireno de 21 "distribución estrecha de peso molecular". El peso molecular (MW) de los estándares varía de 580 a 8.400.000 g/mol, y los estándares estaban contenidos en seis mezclas "cóctel". Cada mezcla estándar tenía al menos una década de la separación entre los pesos moleculares individuales. Las mezclas estándar se adquirieron de la empresa Polymer Laboratories. Los estándares de poliestireno se prepararon a "0,025 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares iguales a, o superiores a, 1.000.000 g/mol, y a "0,050 g en 50 ml de disolvente" para pesos moleculares inferiores a 1.000.000 g/mol.

Los estándares de poliestireno se disolvieron a 80 °C, con agitación suave, durante 30 minutos. Las mezclas estrechas de estándares se realizaron primero, y en orden de disminución del "componente de peso molecular más alto", para minimizar la degradación. Los pesos moleculares de picos estándar de poliestireno se convirtieron al peso molecular del polietileno usando la ecuación 1 (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Letters, 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polietileno}} = A \times (M_{\text{poliestireno}})^B \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde M es el peso molecular, A tiene un valor de 0,4316 y B es igual a 1,0.

El peso molecular promedio en número ( $M_n(\text{conv gpc})$ ), peso molecular promedio en peso ( $M_w(\text{conv gpc})$ ) y peso molecular promedio z ( $M_z(\text{conv gpc})$ ) se calcularon de acuerdo con las ecuaciones 2-4 a continuación.

$$Mn(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV \text{ fin de integración}} (IR_{\text{canal de medición}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV \text{ fin de integración}} \left( IR_{\text{canal de medición}_i} / \text{LogM}_{PE_i} \right)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$Mw(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV \text{ fin de integración}} (\text{LogM}_{PE_i} IR_{\text{canal de medición}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV \text{ fin de integración}} (IR_{\text{canal de medición}_i})} \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$Mz(\text{conv gpc}) = \frac{\sum_{i=RV}^{i=RV \text{ fin de integración}} (\text{LogM}_{PE_i}^2 IR_{\text{canal de medición}_i})}{\sum_{i=RV}^{i=RV \text{ fin de integración}} (\text{LogM}_{PE_i} IR_{\text{canal de medición}_i})} \quad (\text{Ecuación 4})$$

En las ecuaciones 2-4, la RV es el volumen de retención de columna (espaciado linealmente), recogido en “1 punto por segundo”, el IR es la señal del detector de IR sustraído de referencia, en voltios, del canal de medición IR5 del instrumento GPC, y LogM<sub>PE</sub> se deriva del MW equivalente de polietileno determinado a partir de la ecuación 1. El cálculo de los datos se realizó utilizando el software “GPC One (versión 2.013H)” de la empresa PolymerChar.

#### Calorimetría diferencial de barrido

Puede usarse Differential Scanning calorimetry (calorimetría diferencial de barrido - DSC) para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperatura. Por ejemplo, para realizar este análisis, se usa el DSC Q1000 de TA Instruments, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un automuestreador. Durante la prueba, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se prensa en estado fundido en una película delgada a aproximadamente 175 °C; la muestra fundida se enfría entonces al aire a temperatura ambiente (~25 °C). Se extrae un espécimen de 3-10 mg, 6 mm de diámetro del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una bandeja de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) y se cierra mediante rizado. A continuación, se realiza un análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determina mediante el incremento y la disminución de la temperatura de la muestra para crear un perfil de flujo de calor frente a la temperatura. En primer lugar, la muestra se calienta rápidamente a 180 °C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos con el fin de eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría hasta -40 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantiene isotérmica a -40 °C durante 3 minutos. A continuación, la muestra se calienta hasta 150 °C. (esta es la rampa de “segundo calor”) a una velocidad de calentamiento de 10 °C./minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva fría se analiza mediante el establecimiento de los puntos finales de referencia desde el comienzo de la cristalización hasta -20 °C. La curva de calor se analiza mediante el establecimiento de los puntos finales de referencia desde -20 °C hasta el final de la fundición. Los valores determinados son la temperatura máxima de fusión (T<sub>m</sub>), la temperatura máxima de cristalización (T<sub>c</sub>), el calor de fusión (H<sub>f</sub>) (en julios por gramo) y el % de cristalinidad calculado para las muestras de polietileno mediante la ecuación 5: % de cristalinidad=((H<sub>f</sub>)/292 J/g)x100 (ecuación 5).

El calor de fusión (H<sub>f</sub>) y la temperatura de fusión de pico se indican a partir de la segunda curva de calor. La temperatura máxima de cristalización se determina a partir de la curva de enfriamiento.

#### Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran características de la presente descripción pero no pretenden limitar el alcance de la descripción.

La tabla 2 incluye una lista de polímeros y aditivos comerciales usados en la capa Tie del ejemplo comparativo A, el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo de la invención 1, que se enumeran en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 2

	Densidad (g/cc)	Índice de fusión (I <sub>2</sub> ) (g/10 min)	Proveedor
FLEXOMER™ DFDB-9042 NT (VLDPE)	0,899	5,2	The Dow Chemical Company (Midland, MI)

	Fusabond® N525 (copolímero de etileno modificado con anhídrido maleico)	0,880	3,7	E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc.
	Elvaloy® 1224AC (copolímero de acrilato de etilenmetilo)	0,944	2,0	E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc.
5	Bynel® 2002 (resina de acrilato de etileno modificada con ácido)	0,930	10,0	E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc.
	Fusabond® A MG-556D (copolímero injertado con anhídrido maleico)	0,957	1,8	E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc.

10 Además, el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo de la invención 1 incluían NORDEL™ IP 3720P (EPDM), que incluye una MWD de 3-4, una cristalinidad del 14 % cuando se mide según calorimetría diferencial de barrido (DSC), y una viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub>) de 20 cuando se mide según la norma ASTM D1646. NORDEL™ IP 3720P está disponible de The Dow Chemical Company (Midland, MI).

15 La Tabla 3 enumera una formulación de capa tie comparativa (ejemplo comparativo A y 1) y una formulación de capa tie de la invención (Ejemplo de la invención 1) que se utilizaron en la película Triple Bubble de la Tabla 3 siguiente. La principal diferencia entre el Ejemplo comparativo 1 y el Ejemplo de la invención 1 es que el Ejemplo comparativo 1 no incluye copolímero de (met)acrilato de etilenoalquilo.

20 Tabla 3

	Ejemplo de Tie comparativo (% en peso)	Ejemplo de Tie comparativo 1 (% en peso)	Ejemplo de Tie comparativo (% en peso)
25	FLEXOMER™ DFDB-9042 NT		44,9
	NORDEL™ IP 3720P		25
	Fusabond® N525		30
	Elvaloy® 1224AC	80	
30	Bynel® 2002	10	
	Fusabond® A556	10	
	Antioxidante (Irganox® 1010)		0,1

35 Estas formulaciones de capa tie de la tabla 3 se incluyeron en películas Triple Bubble de 13 capas producidas mediante el proceso Triple Bubble. Las composiciones de capas de las películas Triple Bubble de 13 capas se proporcionan en la tabla 4 a continuación. Las propiedades de Tie del Ejemplo comparativo A y Tie del Ejemplo Comparativo 1 y Tie del Ejemplo de la invención 1 se midieron incluyendo estas composiciones adhesivas como capas Tie en la capa 11 o la capa 2 tal como se muestra a continuación.

40 Tabla 4

Ejemplo	Comp. Película A	Comp. Película 1	Inv. Película 1	Comp. Película B	Comp. Película 2	Inv. Película 2	Espesor (µm)	Temp de extrusión
45	Capa 1	PET	PET	PET	PET	PET	5	275 °C
	Capa 2	Tie-1	Tie-1	Tie-1	Tie del Ejemplo comparativo A	Tie del Ejemplo comparativo 1	2,5	220 °C
	Capa 3	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	5	220 °C
50	Capa 4	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	5	220 °C
	Capa 5	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	5	220 °C
55	Capa 6	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	PO-1 comercial	5	220 °C
	Capa 7	Tie-2	Tie-2	Tie-2	Tie-2	Tie-2	2,5	220 °C
	Capa 8	PA	PA	PA	PA	PA	2,5	250 °C
	Capa 9	EVOH	EVOH	EVOH	EVOH	EVOH	2,5	210 °C
60	Capa 10	PA	PA	PA	PA	PA	2,5	250 °C
	Capa 11	Tie del Ejemplo comparativo A	Tie del Ejemplo comparativo 1	Tie del Ejemplo de la invención 1	Tie-2	Tie-2	2,5	220 °C
65	Capa 12	PO-2 comercial	PO-2 comercial	PO-2 comercial	PO-2 comercial	PO-2 comercial	5	220 °C

## ES 2 954 059 T3

Capa 13	Adhesivo	Adhesivo	Adhesivo	Adhesivo	Adhesivo	Adhesivo	5	220 °C
---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	---	--------

### Materiales de película Triple Bubble

5 A continuación se proporcionan las composiciones usadas en las capas de las películas Triple Bubble de la tabla 4 anterior.

PET es un poli(tereftalato de etileno) disponible comercialmente como Cumastretch FX de Dufor (Zeventaar, Países Bajos).

10 PA es una mezcla de: el 90 % en peso de nailon 6 con un punto de fusión de 220 °C y un flujo de fusión de 25 g/10 min a 275 °C con una carga de 5 kg según la norma ASTM D1238, disponible comercialmente como Grivory F40 de EMS-Gentory (Sumter, SC, EE. UU.); y el 10 % en peso de resina de nailon amorofa Selar® PA 3426 comercializada por DuPont.

EVOH es un alcohol vinílico de etileno disponible comercialmente como Soamol™ AT4403 obtenido de Nippon Goshei.

15 PO-1 es un copolímero de polipropileno aleatorio, con una densidad de 0,900 g/cm<sup>3</sup>, un índice de fusión (MI) de 5,5 g/10 min a 230 °C con 2,16 kg de carga, un punto de fusión de 128 °C y un punto de ablandamiento Vicat de 103 °C disponible comercialmente de LyondelBasell como Adsyl 6C30F.

20 PO-2 es la misma mezcla de polímeros que el sellante, a continuación, sin aditivos.

Tie-1 es una resina de acrilato de etileno modificado comercializada por DuPont bajo la marca comercial Bynel® 22E780 resina adhesiva.

25 Tie-2 es un polietileno lineal de baja densidad modificado con anhídrido, disponible comercialmente de DuPont bajo la marca registrada Bynel® 41E687 resina adhesiva.

30 El sellante es un 70 % en peso de un plastómero de 1-octeno a base de etileno, producido en un proceso de polimerización en disolución usando un catalizador de metaloceno, y que tiene una densidad de 0,902 g/cm<sup>3</sup>, I<sub>2</sub> de 3 g/10 min, y punto de fusión de 96 °C, disponible comercialmente como Quo 0203 de Borealis (Viena, Austria); y un 30 % en peso de un copolímero de etileno-hexeno catalizado por metaloceno comercializado con la designación Exceed™ 1018 de ExxonMobil Chemicals (Houston, TX, EE. UU.); con algunos aditivos, por ejemplo, aditivos de deslizamiento o antibloqueo.

### Proceso Triple Bubble

35 Las películas multicapa coextruidas de la tabla 4 se produjeron en una línea de fabricación Triple Bubble (3B) disponible de Kuhne Anlagenbau GmbH de Sankt Augustin, Alemania, usando los materiales, grosores y temperaturas de extrusión establecidos en la tabla 3 anterior, y los procedimientos y velocidades de línea descritos en la solicitud de patente internacional n.ºs WO 2007/099214 y WO 2016/100277. Las condiciones especiales para la coextrusión de películas multicapa que incluyen la composición adhesiva termoplástica descrita en el presente documento incluyen la orientación de la película mediante la exposición de la segunda burbuja a una temperatura de 90 °C y el recocido de la película mediante la exposición de la tercera burbuja a una temperatura de 60 °C para las películas retráctiles y de 100 °C para las películas no retráctiles, respectivamente.

45 La capa 1 es la capa superficial exterior de las tres burbujas tubulares, la capa 13 es la capa superficial interior de las tres burbujas tubulares, y las capas 2 a 12 son las capas interiores de la película multicapa. Cuando las capas coextruidas de forma contigua de la película multicapa comprenden el mismo material, por ejemplo, en las capas 3-6, las capas coextruidas de forma contigua parecen ser una única capa en la estructura de la película final. Las películas multicapa coextruidas comprendían una capa externa de poliéster en la capa 1 y una capa triplete de barrera para gases, PA/EVOH/PA, en las capas 8, 9 y 10.

### Prueba de adherencia

55 La resistencia de adhesión se midió según el siguiente método. Después de la extrusión, las películas de la tabla 4 se acondicionaron durante al menos 24 horas en condiciones ambientales, después se cortaron en tiras largas en la dirección de la máquina con una anchura de 15 mm en la dirección transversal.

60 Para la Película comparativa A, la Película comparativa 1 y la Película de la invención 1, en un extremo de 15 mm de las tiras, las capas 1-10 se separaron a mano de las capas 12-13. Los extremos de las porciones separadas de las dos capas se fijaron a una máquina de ensayo de tracción, y la deslaminación continuó desprendiendo mecánicamente los dos extremos. La capa 1-10 y las capas 12-13 estaban en un ángulo de 180° entre sí durante la deslaminación mecánica, y la velocidad a la que se separaron los dos extremos fue de 100 mm/min. Se midió la fuerza necesaria para deslaminar las películas en estas condiciones y se notificó como la resistencia de adhesión en unidades de Newton/15 mm.

65 Para la película comparativa B, la Película comparativa B y la Película de la invención 2, en un extremo de 15 mm de las tiras, la capa 1 (PET) se separó a mano de las capas 3-13. Los extremos de las porciones separadas de las dos capas se fijaron a una máquina de ensayo de tracción, y la deslaminación continuó desprendiendo

mecánicamente los dos extremos. La capa 1 (PET) y las capas 3-13 estaban en un ángulo de 180° entre sí durante la deslaminación mecánica, y la velocidad a la que se separaron los dos extremos fue de 100 mm/min.

5 La Fig. 1 ilustra la resistencia de adhesión del Tie del ejemplo A comparativo, el Tie del ejemplo 1 comparativo y el Tie del ejemplo 1 de la invención cuando se usa para adherir poliamida (PA) a polietileno (PO-2). Tal como se muestra, tanto la Película comparativa 1 como la Película de la invención 1 que incluían el Tie del ejemplo 1 comparativo y el Tie del ejemplo 1 de la invención, respectivamente, proporcionaron una resistencia de adhesión superior a 2,5 N/15 min, mientras que la película comparativa A, que incluía el ejemplo de Tie comparativo, tenía una resistencia de adhesión no deseada inferior a 2,0 N/15 min.

10 La Fig. 2 ilustra la resistencia de adhesión del ejemplo del Tie del ejemplo B comparativo, el Tie del ejemplo 2 comparativo y el Tie del ejemplo 1 de la invención cuando se usa para adherir poliéster (PET) a polipropileno (PO-1). Tal como se muestra, tanto la Película comparativa 2 como la Película de la invención 2 que incluían el Tie del ejemplo 1 comparativo y el Tie del ejemplo 1 de la invención, respectivamente, proporcionaron una resistencia de adhesión de aproximadamente 3 N/15 min, que eran ambos superiores a la película B comparativa, que incluía el ejemplo de Tie comparativo.

15 El rendimiento de adhesión de la Película comparativa 2 y la Película comparativa 2 es digno de mención, porque se sabe que los poliésteres reaccionan muy mal con el anhídrido maleico; sin embargo, la combinación del polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico (Fusabond® N525), con otros componentes, interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado NORDEL™ IP 3720P EPDM), el VLDPE (FLEXOMER™ DFDB-9042), y opcionalmente el copolímero de (met)acrilato de etilenoalquilo (Evaloy® 1224AC), produjeron una mejor adhesión a través de diversas capas de polímero.

20

## REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva termoplástica que comprende:
  - 5 al menos un polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico; al menos un interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado que tiene una distribución de peso molecular (MWD)  $\geq 2,5$ , en donde MWD =  $M_w/M_n$ , en donde  $M_w$  es peso molecular promedio en peso y  $M_n$  es el peso molecular promedio en número, que se determinan ambos mediante cromatografía de permeación en gel;
  - 10 un polietileno de muy baja densidad (VLDPE) que tiene una densidad en el intervalo de 0,885 a 0,915 gramos/cm<sup>3</sup> tal como se mide según la norma ASTM D792, método B; y al menos un copolímero de (met)acrilato de alquilo de etileno, en donde el grupo alquilo comprende de uno a cuatro átomos de carbono.
- 15 2. La composición adhesiva termoplástica de la reivindicación 1, en donde el copolímero de (met)acrilato de etilenalquilo comprende una densidad de 0,930 a 0,960 g/cc tal como se mide según la norma ASTM D792, método B.
- 20 3. La composición adhesiva termoplástica de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición adhesiva termoplástica comprende del 20 al 40 % en peso de copolímero de (met)acrilato de etilenalquilo.
- 25 4. La composición adhesiva termoplástica de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico comprende uno o más de un polietileno de baja densidad lineal injertado con anhídrido maleico, un elastómero de polietileno injertado con anhídrido maleico o una combinación de los mismos.
- 30 5. La composición adhesiva termoplástica de cualquier reivindicación anterior, en donde el polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico tiene una densidad inferior a 0,900 g/cc, tal como se mide según la norma ASTM D792, método B y un índice de fusión ( $I_2$ ) entre 1 y 20 g/10 min, tal como se mide según la norma ASTM D1238 a 190 °C y 2,16 kg.
- 35 6. La composición adhesiva termoplástica de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición adhesiva termoplástica comprende del 10 al 40 % en peso de polímero a base de etileno injertado con anhídrido maleico.
- 40 7. La composición adhesiva termoplástica de cualquier reivindicación anterior, en donde la  $\alpha$ -olefina del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado es propileno y el dieno no conjugado del interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado es etilideno-norborneno.
- 45 8. La composición adhesiva termoplástica de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición adhesiva termoplástica comprende del 15 a 35 % en peso de interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado.
9. La composición adhesiva termoplástica de cualquier reivindicación anterior, en donde el VLDPE tiene un índice de fusión ( $I_2$ ) de 2 a 8 g/10 min, tal como se mide según la norma ASTM D1238 a 190 °C y 2,16 kg.
- 50 10. La composición adhesiva termoplástica de cualquier reivindicación anterior, en donde la composición adhesiva termoplástica comprende del 15 al 50 % en peso del VLDPE.
11. La composición adhesiva termoplástica de cualquier reivindicación anterior, en donde el interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina/dieno no conjugado tiene una cristalinidad del 7 a 20 % tal como se determina mediante calorimetría de barrido diferencial.

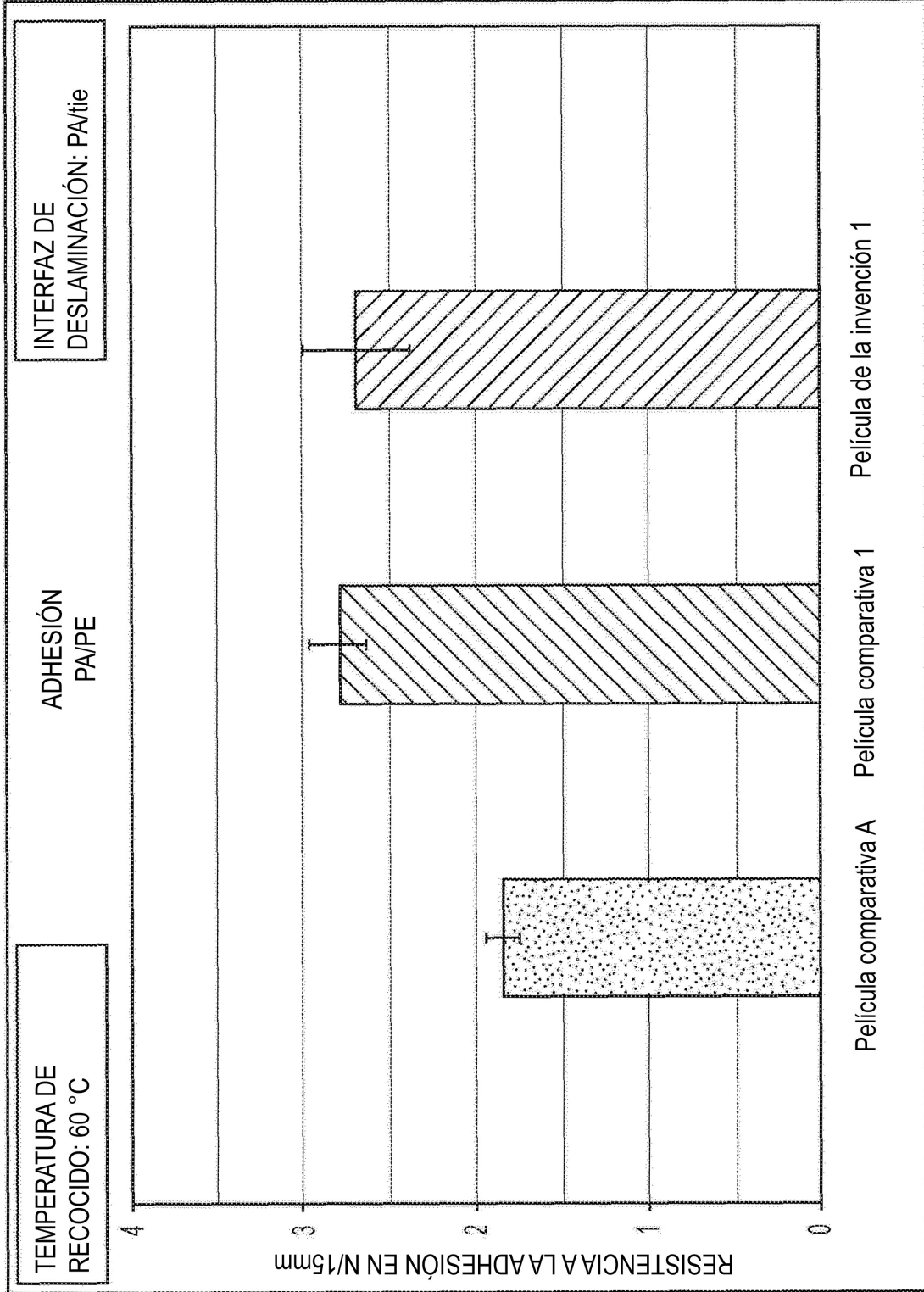


Figura 1

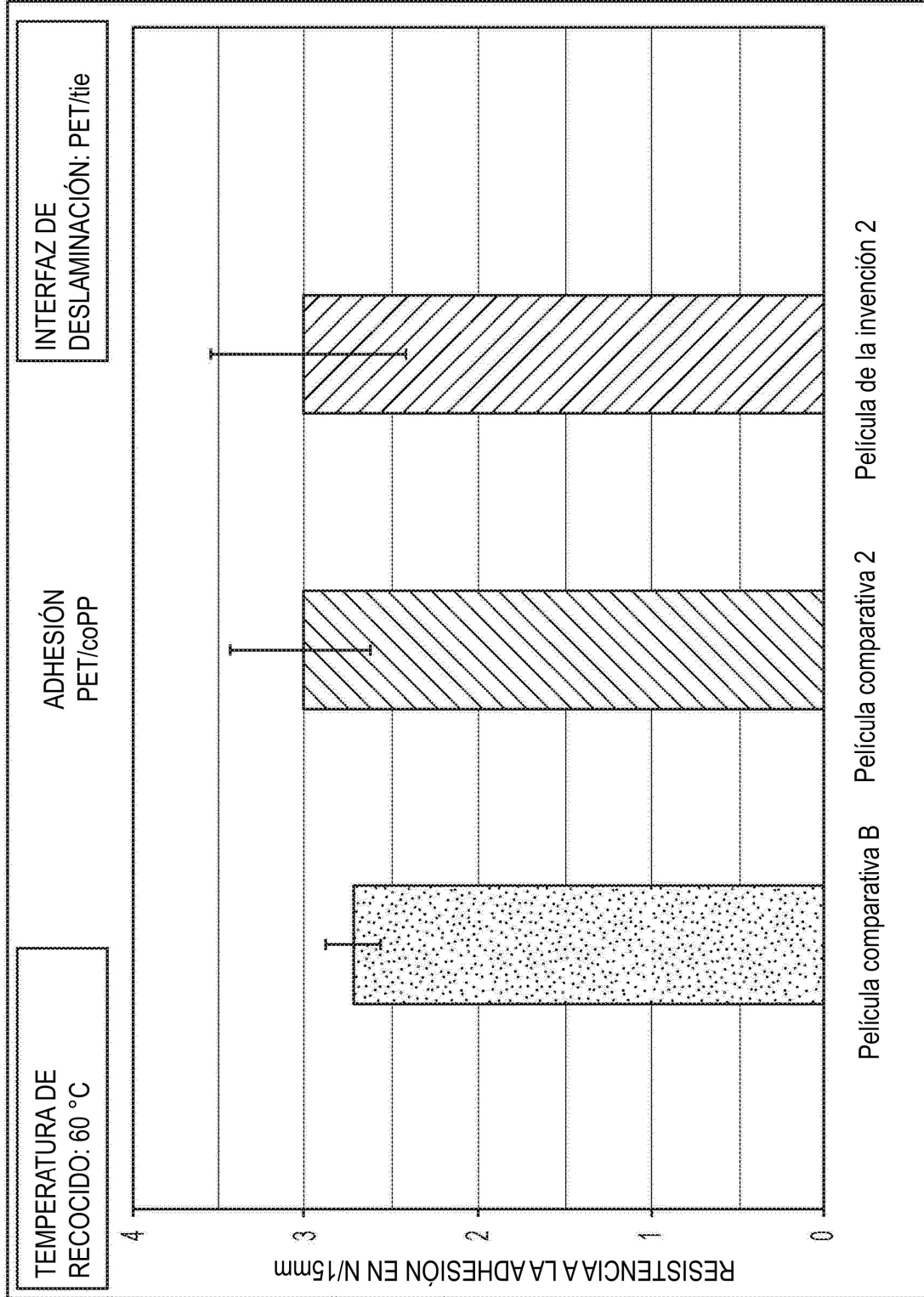


Figura 2