

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 728**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2013 PCT/US2013/059743**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO2014043522**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2013 E 13765923 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2895328**

54 Título: **Películas de multicapa basadas en poliolefina**

30 Prioridad:

14.09.2012 US 201261701331 P
20.12.2012 US 201261739778 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2017

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es:

HU, YUSHAN;
CONLEY, BURCAK;
WALTON, KIM L.;
LI PI SHAN, COLIN;
MARCHAND, GARY R.;
PATEL, RAJEN M.;
KUPSCH, EVA-MARIA y
WALTHER, BRIAN W.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 617 728 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

Películas de multicapa basadas en poliolefina

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una película basada en poliolefina apta para termo-sellado y tratamiento de retorta. La invención también se refiere a métodos de preparación y uso de la película apta para termo-sellado y tratamiento de retorta.

Antecedentes de la invención

10 El procesado de retorta esteriliza el objeto envasado en su recipiente para crear un producto estable durante el almacenamiento. Las películas poliméricas usadas en el envasado de retorta deben soportar calor elevado (normalmente de 121 °C y más) y humedad elevada. La presente estructura de película para un envasado de bienes aptos para tratamiento de retorta contiene al menos tres capas funcionales: capa sellante, capa de barrera y capa de unión entre ellas. La capa sellante generalmente es una poliolefina, preferentemente polipropileno para resistencia térmica. La capa de barrera es poliamida (PA) o alcohol etilen vinílico (EVOH) o poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), preferentemente PA que mantiene la resistencia mecánica y las propiedades de barrera frente a oxígeno durante el proceso de retorta. La capa de unión crea una adhesión entre las dos capas incompatibles. Normalmente, son poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maleico (MAH), específicamente MAH-g-PP o MAH-g-PE. Dado que la capa sellante es preferentemente polipropileno (PP), la elección de la poliolefina funcionalizada es generalmente MAH-g-PP para la capa de unión. No obstante, el proceso de MAH-g-PP degrada PP y provoca un aumento significativo del caudal en masa fundida y dificultad en el ajuste de la viscosidad para la co-extrusión de la película. Además, se requiere el lavado para retirar los oligómeros de PP y por tanto el coste de producción es elevado.

Sería deseable proporcionar una capa de unión alternativa que mantuviera la resistencia de sellado necesaria y no tuviera problemas de turbidez o retracción y permitiera la coextrusión.

Compendio de la invención

25 La invención proporciona una estructura de multicapa que comprende una capa de poliolefina (Capa A), una capa de unión (Capa B) y una capa de barrera (Capa C), presentando cada una de ellas superficies de cara opuestas en el contacto por adherencia con la otra capa, en la que:

La Capa A tiene una superficie de cara superior y una superficie de cara inferior y comprende una poliolefina, preferentemente polipropileno;

La Capa B tiene una superficie de cara superior y una superficie de cara inferior y comprende:

- 30 a) un componente de material compuesto de bloque cristalino (CBC) que comprende:
- i) un polímero de etileno (EP) que comprende al menos 90 % en moles de etileno polimerizado en peso del polímero de etileno;
 - ii) un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP) y
 - 35 iii) un copolímero de bloques que comprende (a) un bloque polimérico de etileno que comprende al menos 90 % en moles de etileno polimerizado en peso del bloque polimérico de etileno y (b) un bloque de alfa-olefina cristalino (CAOB);
- b) un elastómero de poliolefina; copolímero de alfa-olefina/etileno homogéneamente ramificado
- c) polietileno injertado con anhídrido maleico (MAH-g-PE) o polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAH-g-PP);
- 40 d) polipropileno o polietileno; y,

La Capa C comprende una poliamida (PA) o alcohol etilen vinílico (EVOH) y tiene una capa de cara superior y una superficie de cara inferior, estando la superficie de cara superior de la Capa C en contacto adherente con la superficie de cara inferior de la Capa B.

Breve descripción de las Figuras

45 La Figura 1 muestra el perfil DSC para CBC1.

La Figura 2 muestra TREF para CBC 1.

La Figura 3 muestra HTLC para CBC 1.

La Figura 4 muestra un esquema para estructuras de película moldeada.

La Figura 5 muestra el análisis de deslaminado para Ej. 16, 18 y H antes y después de la retorta.

La Figura 6 muestra el análisis de deslaminado para Ej. 23, L y N antes y después de la retorta.

5 La Figura 7 muestra la resistencia al termo sellado de las películas tomadas a partir de la parte inferior de las cubetas termoconformadas.

Descripción detallada

10 "Composición" y términos similares significan una mezcla de dos o más materiales, tales como un polímero que se mezcla con otros polímeros o que contiene aditivos, materiales de relleno o similares. Se incluyen en las composiciones las mezclas de pre-reacción, reacción y pos-reacción, siendo las últimas las que incluyen productos de reacción y sub-productos así como componentes que no han reaccionado y productos de descomposición, si los hubiera, formados a partir de uno o más componentes de la mezcla de pre-reacción o reacción.

15 "Mezcla", "mezcla polimérica" y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser miscible o no. Dicha mezcla puede presentar separación de fases o no. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, como viene determinado a partir de espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos-X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminadas, pero una o más capas de laminado pueden contener una mezcla.

20 "Polímero" significa un compuesto preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipos diferentes. El término genérico polímero, de este modo, abarca el término homopolímero, normalmente empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de únicamente un tipo de monómero, y el término interpolímero como se ha definido con anterioridad. También abarca todas las formas de interpolímeros, por ejemplo, aleatorios, en bloques, etc. Las expresiones "polímero de etileno/ α -olefina" y "polímero de propileno/ α -olefina" son indicativas de interpolímeros como se ha descrito con anterioridad. Se aprecia que aunque con frecuencia se dice que el polímero "está formado por" monómeros, "basado en" un monómero específico o tipo de monómero, "contiene" una cantidad especificada de monómero, o similar, se comprende de manera obvia que se hace referencia a remanente polimerizado del monómero especificado y no a las especies no polimerizadas.

25 "Interpolímero" significa un polímero preparado por medio de polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Este término genérico incluye copolímeros, normalmente empleados para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes, e incluye polímeros preparados a partir de más de dos monómeros diferentes, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

30 "Poliiolefina", "polímero de poliolefina", "resina de poliolefina" y términos y expresiones similares hacen referencia a un polímero producido a partir de una olefina simple (también denominada un alqueno con una fórmula general C_nH_{2n}) como monómero. El polietileno se produce por medio de polimerización de etileno con o sin uno o más comonómeros, el polipropileno por medio de polimerización de propileno con o sin uno o más comonómeros, etc. De este modo, las poliolefinas incluyen interpolímeros tales como copolímeros de etileno/ α -olefina, copolímeros de propileno/ α -olefina, etc.

35 "Punto de fusión", tal y como se usa en la presente memoria (también denominado un pico de fusión en referencia a la forma de la curva de DSC representada) se mide normalmente por medio de una técnica de DSC (Calorimetría de Barrido Diferencial) para medir los puntos de fusión o picos de las poliolefinas descritas en el documento USP 5.783.638. Debería apreciarse que muchas mezclas que comprenden dos o más poliolefinas tienen más de un pico o punto de fusión; muchas poliolefinas individuales comprenden únicamente un pico o punto de fusión.

40 Las estructuras de multi-capa tienen tres o más capas de Capa A, Capa B y Capa C, en una estructura tal como AB/C, o preferentemente en la estructura AB/CB/D en la que A es una capa de poliolefina, C es una capa de barrera, B es una capa de unión que proporciona adhesión entre la capa de poliolefina y la capa de barrera, y D es una capa sellante. La Capa A y la Capa D pueden tener composiciones iguales o diferentes. Opcionalmente, se pueden incorporar 7 estructuras de capa y más capas para mayor funcionalidad, con unidades repetidas de AB/C o A/B/CB/D, por ejemplo.

45 Los componentes de la Capa B pueden estar presentes en las siguientes cantidades basadas en el peso total de polímero de la Capa B: 20 % en peso a 90 % en peso, preferentemente 40-60 % en peso de CBC; opcionalmente de 0 % en peso a 30 % en peso, preferentemente de 10 % en peso a 30 % en peso de elastómero de poliolefina; de 10 % en peso a 30 % en peso de polietileno injertado con anhídrido maleico (MAH-g-PE); y, opcionalmente, de 0 % en peso a 20 % en peso de polipropileno o de 0 % en peso a 20 % en peso de polietileno. La concentración de MAH injertado en la formulación de la Capa B puede variar de 0,05 a 1,0 %. Opcionalmente, MAH-g-PE puede estar sustituido por polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAH-g-PP) o una combinación de MAH-g-PE y MAH-g-PP.

La formulación de la capa de unión, Capa B, comprende un elastómero de poliolefina. Los elastómeros de poliolefina apropiados incluyen cualquier elastómero basado en polietileno o polipropileno incluyendo un copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado, un interpolímero de propileno/alfa-olefina y un caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

- 5 El copolímero de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificado puede estar formado con un catalizador de sitio único tal como un catalizador de metalloceno o un catalizador de geometría restringida, y normalmente tiene un punto de fusión menor de 105, preferentemente menor de 90, más preferentemente menor de 85, incluso más preferentemente menor de 80 y todavía más preferentemente menor de 75 °C. El punto de fusión se mide por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) como se describe, por ejemplo, en el documento USP 5.783.638. La α -olefina es preferentemente una α -olefina C_{3-20} cíclica, ramificada o lineal. Los ejemplos de α -olefinas C_{3-20} incluyen propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Las α -olefinas también pueden contener una estructura cíclica tal como ciclohexano o ciclopentano, dando como resultado una α -olefina tal como 3-ciclohexil-2-propeno (alil ciclohexano) y vinil ciclohexano. Aunque no α -olefinas en el sentido clásico del término, para los fines de la presente invención, determinadas olefinas cíclicas, tales como norborneno y olefinas relacionadas, son α -olefinas y se pueden usar en lugar de algunas o todas las α -olefinas descritas con anterioridad. Similarmente, estireno y sus olefinas relacionadas (por ejemplo, α -metilestireno, etc.) son α -olefinas para los fines de la presente invención. Los copolímeros de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificados ilustrativos incluyen etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno y similares. Los terpolímeros ilustrativos incluyen etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno y etileno/buteno/estireno. Los copolímeros pueden ser aleatorios o en forma de bloques.

Ejemplos más específicos de interpolímeros de etileno/ α -olefina homogéneamente ramificados útiles en la presente invención incluyen copolímeros de etileno/ α -olefina lineales, homogéneamente ramificados (por ejemplo, TAFMER® de Mitsui Petrochemicals Company Limited y EXACT® de Exxon Chemical Company) y los polímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales y homogéneamente ramificados (por ejemplo, polietileno AFFINITY™ y ENGAGE™ disponibles en The Dow Chemical Company). Los copolímeros de etileno sustancialmente lineales resultan especialmente preferidos, y se describen de manera más completa en los documentos USP 5.272.236, 5.278.272 y 5.986.028. También se pueden usar mezclas de cualquiera de estos interpolímeros en la práctica de la presente invención. En el contexto de la presente invención, los interpolímeros de etileno/alfa-olefina homogéneamente ramificados no son copolímeros de bloques de olefina.

30 El polipropileno que se puede usar como la capa de poliolefina, Capa A, capa sellante, Capa D, si está presente, y opcionalmente en la capa de unión, Capa B, puede ser un polipropileno homopolimérico (PP), polipropileno copolimérico aleatorio (rcPP), polipropileno copolimérico de impacto (hPP + al menos un modificador de impacto elastomérico) (ICPP) o polipropileno de alto impacto (HIPP), polipropileno de alta resistencia en masa fundida (HMS-PP), polipropileno isotáctico (iPP), polipropileno sindiotáctico (sPP) y combinaciones de los mismos.

35 El polipropileno que se puede usar en la capa de poliolefina, Capa A, capa sellante, Capa D, si está presente, y opcionalmente en la capa de unión, Capa B, también puede ser un interpolímero de propileno-alfa-olefina. El interpolímero de propileno-alfa-olefina se caracteriza por tener secuencias de propileno sustancialmente isotáctico. Los interpolímeros de propileno-alfa-olefina incluyen elastómeros basados en propileno (PBE). "Secuencias de propileno sustancialmente isotáctico" significa que las secuencias tienen una triada isotáctica (mm) medida por RMN ^{13}C mayor que 0,85; en la alternativa, mayor que 0,90; en otra alternativa, mayor que 0,92; y en otra alternativa, mayor que 0,93; Las triadas isotácticas se conocen bien en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos USP 5.504.172 WO 00/01745 que se refieren a la secuencia isotáctica en términos de una unidad de triada en la cadena molecular de copolímero determinada por medio del espectro de RMN ^{13}C .

45 El interpolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal en masa fundida dentro del intervalo de 0,1 a 500 gramos por cada 10 minutos (g/10 minutos), medido de acuerdo con ASTM D-1238 (a 230 °C/2,16 kg). Todos los valores individuales y subintervalos de 0,1 a 500 g/10 minutos se incluyen y divulgan en la presente memoria; por ejemplo, el caudal en masa fundida puede ser desde un límite inferior de 0,1 g/10 minutos, 0,2 g/10 minutos o 0,5 g/10 minutos hasta un límite superior de 500 g/10 minutos, 200 g/10 minutos, 100 g/10 minutos o 25 g/10 minutos. Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa olefina puede tener un caudal en masa fundida dentro del intervalo de 0,1 a 200 g/10 minutos; o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal en masa fundida dentro del intervalo de 0,2 a 100 g/10 minutos; o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal en masa fundida dentro del intervalo de 0,2 a 50 g/10 minutos; o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal en masa fundida dentro del intervalo de 0,5 a 50 g/10 minutos; o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal en masa fundida dentro del intervalo de 1 a 50 g/10 minutos; o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal en masa fundida dentro del intervalo de 1 a 40 g/10 minutos; o en la alternativa, el interpolímero de propileno/alfa-olefina puede tener un caudal en masa fundida dentro del intervalo de 1 a 30 g/10 minutos.

60 El interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene una cristalinidad dentro del intervalo de al menos un 1 por ciento en peso (un calor de fusión (Hf) de al menos 2 Julios/gramo (J/g)) hasta un 30 por ciento en peso (un Hf menor de 50 J/g). Todos los valores individuales y subintervalos desde un 1 por ciento en peso (un Hf de al menos 2 J/g) hasta un 30 por ciento en peso (un Hf menor de 50 J/g) se incluyen y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, la

5 cristalinidad puede ser desde un límite inferior de un 1 por ciento en peso (un Hf de al menos 2 J/g), un 2,5 por ciento (un Hf de al menos 4 J/g), o un 3 por ciento (un Hf de al menos 5 J/g) hasta un límite superior de un 30 por ciento en peso (un Hf menor de 50 J/g), un 24 por ciento en peso (un Hf menor de 40 J/g), un 15 por ciento en peso (un Hf menor de 24,8 J/g) o un 7 por ciento en peso (un Hf menor de 11 J/g). Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad dentro del intervalo desde al menos un 1 por ciento en peso

10 (un Hf de al menos 2 J/g) hasta un 24 por ciento en peso (un Hf menor de 40 J/g); o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad dentro del intervalo de al menos un 1 por ciento en peso (un Hf de al menos 2 J/g hasta un 15 por ciento (un Hf menor de 24,8 J/g); en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad dentro del intervalo de al menos un 1 por ciento en peso (un Hf de al menos 2 J/g) hasta un 7 por ciento en peso (un Hf menor de 11 J/g); o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina puede tener una cristalinidad dentro del intervalo de Hf menor de 8,3 J/g). La cristalinidad se mide por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) como se describe en el documento USP 7.199.203. El copolímero de propileno/alfa-olefina comprende unidades procedentes de propileno y unidades poliméricas procedentes de uno o más comonómeros de alfa-olefina. Los comonómeros ejemplares utilizados en la fabricación del copolímero de propileno/alfa-olefina son alfa-olefinas C₂ y C₄ a C₁₀; por ejemplo alfa-olefinas C₂, C₄, C₆ y C₈.

15 El interpolímero de propileno/alfa-olefina comprende de un 1 a un 40 por ciento en peso de uno o más comonómeros de alfa-olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de un 1 a un 40 por ciento en peso quedan incluidos y se divulgan en la presente memoria. Por ejemplo, el contenido de comonómero puede ser desde un límite inferior de un 1 por ciento en peso, un 3 por ciento en peso, un 4 por ciento en peso, un 5 por ciento en peso, un 7 por ciento en peso, o un 9 por ciento en peso hasta un límite superior de un 40 por ciento en peso, un 35 por ciento en peso, un 30 por ciento en peso, un 27 por ciento en peso, un 20 por ciento en peso, un 15 por ciento en peso, un 12 por ciento en peso o un 9 por ciento en peso. Por ejemplo, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de un 1 a un 35 por ciento en peso de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de un 1 a un 30 por ciento en peso de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de un 3 a un 27 por ciento en peso de uno o más comonómeros de alfa-olefina; o en la alternativa, el copolímero de propileno/alfa-olefina comprende de un 3 a un 20 por ciento en peso de uno o más comonómeros de alfa-olefina;

20 El interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene una densidad de típicamente menos de 0,895 g/cm³; o en la alternativa, menos de 0,890 g/cm³; o en la alternativa, menos de 0,880 g/cm³; o en la alternativa, menos de 0,870 g/cm³; el interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene una densidad de normalmente más de 0,855 g/cm³; o en la alternativa, más de 0,860 g/cm³; o en la alternativa, más de 0,865 g/cm³.

25 El interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene una temperatura de fusión (T_m) normalmente menor de 120 °C; o en la alternativa, < 100 °C; o en la alternativa, < 90 °C; o en la alternativa, < 80 °C; o en la alternativa, < 70 °C; y un calor de fusión (Hf) normalmente menor de 70 Julios por gramo (J/g) tal y como se mide por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) como se describe en el documento USP 7.199.203.

30 El interpolímero de propileno/alfa-olefina tiene una distribución de peso molecular (MWD), definida como el peso molecular medio expresado en peso dividido entre el peso molecular medio expresado en número (M_w/M_n) de 3,5 o menos; o 3,0 o menos; o de 1,8 a 3,0.

35 Dichos interpolímeros de propileno/alfa-olefina se describen de forma adicional en el documento USP 6.960.635 y en el documento 6.525.157. Dichos interpolímeros de propileno/alfa-olefina se encuentran comercialmente disponibles en The Dow Chemical, con el nombre comercial de VERSIFY, o en ExxonMobil Chemical Company, con el nombre comercial de VISTAMAXX.

40 El polipropileno que se puede usar en la capa de poliolefina, Capa A, capa sellante, Capa D, si estuviera presente, y opcionalmente en la capa de unión, Capa B, también puede ser materiales de EPDM. Los materiales de EPDM son interpolímeros lineales de etileno, propileno y un dieno no conjugado tal como 1,4-hexadieno, dicitropentadieno o etiliden norborneno. Una clase preferida de interpolímeros que tienen propiedades divulgadas en la presente memoria se obtiene a partir de la polimerización de etileno, propileno y un dieno no conjugado para preparar un elastómero de EPDM. Los monómeros de dieno no conjugados apropiados pueden ser un hidrocarburo de cadena lineal, cadena ramificada o cíclico que tiene de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados apropiados incluyen, pero sin limitarse, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno, dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mixtos de dihidromiriceno y dihidroocineno, dienos alicíclicos de anillo individual, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclooctadieno, y dienos de anillo con puente y condensados alicíclicos de multi-anillo, tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno, dicitropentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; alquénil, alquiliden, cicloalquénil y cicloalquiliden norbornenos, tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. Los dienos normalmente usados para preparar EPDMs, los dienos particularmente preferidos son 1,4-hexadieno (HD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-viniliden-2-norborneno (VNB), 5-metilen-2-norborneno (MNB) y dicitropentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD).

Los ejemplos de polímeros de EPDM representativos para su uso incluyen Nordel IP 4770R, Nordel 3722 IP disponible en The Dow Chemical Company, Midlan, MI, Vistalon 3666 disponible en ExxonMobil, Baton Rouge, LA, y Keltan 5636A disponible en DSM Elastomers Americas, Addis, LA.

5 Los polímeros de EPDM, también conocidos como copolímeros elastoméricos de etileno, una alfa-olefina superior y un polieno, tienen pesos moleculares de 20.000 a 2.000.000 dalton o más. Su forma física varía de materiales céreos a cauchos y polímeros de tipo plástico duro. Tienen viscosidades en disolución diluida (DSV) desde 0,5 hasta 10 dl/g, medidas a 30 °C en una disolución de 0,1 gramos de polímero en 100 cc de tolueno. Los polímeros de EPDM también tienen una viscosidad de Mooney mayor de 50 ML (1+4) a 125 °C; y, una densidad de 0,870 g/cc a 0,885 g/cc o de 0,875 g/cc a 0,885 g/cc.

10 El polietileno opcionalmente usado en la capa de unión, Capa B, se escoge entre polietileno de ultrabaja densidad (ULDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de media densidad (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad y alta resistencia en masa fundida (HMS-HDPE), polietileno de ultra-elevada densidad (UHDPE) y combinaciones de los mismos. En una realización adicional, el polietileno tiene una densidad mayor de 0,950 g/cc (es decir, un HDPE).

15 El MAH-g-PE usado en la capa de unión, Capa B, es un polietileno injertado con anhídrido maleico. El polietileno injertado puede ser cualquiera de los polietilenos descritos con anterioridad. La cantidad de constituyente de anhídrido maleico sobre la cadena de polietileno es mayor de 0,05 por ciento en peso a 2,0 por ciento en peso (basado en el peso del interpolímero de olefina), tal y como viene determinado por análisis de valoración, análisis de FTIR, o cualquier otro método apropiado. Más preferentemente, la cantidad es mayor de un 0,25 por ciento en peso, y en otra realización adicional, esta cantidad es mayor de un 0,3 por ciento a un 2,0 por ciento en peso. En una
20 realización preferida, se injerta de un 0,5 por ciento en peso a un 2,0 por ciento en peso de anhídrido maleico.

El proceso de injerto para MAH-g-PE se puede iniciar por medio de descomposición de los iniciadores para formar radicales libres, incluyendo compuestos que contienen azo, peroxiácidos carboxílicos y peroxiésteres, hidroperóxidos de alquilo, peróxidos de dialquilo y diacilo, entre otros. J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4ª ed., Wiley, Nueva York, 1999, Sección II, pp. 1-76.). Es preferible que las especies se formen mediante descomposición del iniciador para que sea un radical libre basado en oxígeno. Es más preferible que el iniciador esté seleccionado entre peroxiésteres carboxílicos, peroxiacetales, peróxidos de dialquilo y peróxido de diacilo. Algunos de los iniciadores más preferidos, comúnmente usados para modificar la estructura de los polímeros, se recogen en la patente de EE.UU. N.º 7.897.689, en la tabla que abarca la Columna 48 renglón 13 -
25 Columna 49, renglón 29. Alternativamente, el proceso de injertado para MAH-g-PE se puede iniciar por medio de radicales libres generados por medio del proceso oxidativo térmico.

Opcionalmente, se puede usar concentrado de MAH-g-PP. El polietileno injertado puede ser cualquier de los polipropileno como se describe para la Capa A. La cantidad de constituyente de anhídrido maleico injertado sobre la cadena de polietileno es mayor de un 0,05 por ciento en peso a un 2,0 por ciento en peso (basado en el peso del interpolímero de olefina), como viene determinado por medio de análisis de valoración, análisis de FTIR o cualquier otro método apropiado. Más preferentemente, la cantidad es mayor de un 0,25 por ciento en peso, y en otra
35 realización adicional, esta cantidad es mayor de un 0,3 por ciento a un 2,0 por ciento en peso. En una realización preferida, se injerta de un 0,5 por ciento en peso a un 2,0 por ciento en peso de anhídrido maleico.

Opcionalmente, se puede sustituir MAH-g-PE o se puede combinar con una diversidad de poliolefinas injertadas que comprenden especies radicalmente aptas para injerto. Estas especies incluyen moléculas insaturadas, que contienen cada una de ellas un heteroátomo.

La capa de barrera, Capa C, puede comprender una o más poliamidas (nylon), copolímeros de alcohol etileno vinílico (EVOH), poli(cloruro de vinilideno), policarbonato, o una combinación de dos o más de los mismos y puede incluir materiales de neutralización y compuestos de metales pesados tales como cobalto con nylon MXD6.

45 EVOH incluye un copolímero de alcohol vinílico que tiene de un 27 a un 44 % en moles de etileno, y se prepara, por ejemplo, mediante hidrólisis de copolímeros de acetato de vinilo.

La poliamida puede incluir poliamida 6, poliamida 9, poliamida 10, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 6,6, poliamida 6/66 y poliamida aromática tal como poliamida 6I, MXD6, o combinaciones de dos o más de las mismas.

Las composiciones divulgadas en la presente memoria opcionalmente pueden comprender un antioxidante o un estabilizador. Se puede usar cualquier antioxidante conocido por la persona experta común en la técnica, en la composición de adhesión divulgada en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de antioxidantes apropiados incluyen antioxidantes basados en amina tales como difenilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- α -naftilamina con sustitución de alquilo o aralquilo, p-fenileno diaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina y similares; y compuestos de fenol con impedimento estérico tales como \dot{u} *2,6-di-t-butil-5-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-
55 di-t-butil-4'-hidroxibencil)benzeno; tetraquis[(metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato))]metano (por ejemplo, IRGANOX™ 1010, de Ciba Geigy, Nueva York); octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinnamato (por ejemplo, IRGANOX™ 1076, comercialmente disponible en Ciba Geigy) y combinaciones de los mismos. Cuando se usa, la

cantidad de antioxidante en la composición puede ser mayor de un 0 a un 1 % en peso, de un 0,05 a un 0,75 % en peso, o de un 0,1 a un 0,5 % en peso del peso total de la composición.

En realizaciones adicionales, las composiciones divulgadas en la presente memoria opcionalmente pueden comprender un estabilizador UV que puede evitar o reducir la degradación de las composiciones por medio de radiación UV.

Se puede usar cualquier estabilizador conocido por un experto común en la técnica en la adhesión. Los ejemplos no limitantes de estabilizadores UV apropiados incluyen benzofenonas, benzotriazoles, ésteres de arilo, oxianilidas, ésteres acrílicos, negro de carbono de formamidina, aminas con impedimento estérico, inactivadores de níquel, amidas con impedimento estérico, antioxidantes fenólicos, sales metálicas, compuestos de cinc y combinaciones de los mismos. Cuando se usa, la cantidad de estabilizador UV en la composición puede ser mayor de 0 a un 1 % en peso, de un 0,05 a un 0,75 % en peso, o de un 0,1 a un 0,5 % en peso del peso total de la composición.

En realizaciones adicionales, las composiciones divulgadas en la presente memoria pueden comprender opcionalmente un colorante o pigmento. Se puede usar cualquier colorante o pigmento conocido por el experto común en la técnica en la composición de adhesión divulgada en la presente memoria. Ejemplos no limitantes de colorantes o pigmentos apropiados incluyen pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio y negro de carbono, pigmentos de ftalocianina, y otros pigmentos orgánicos tales como IRGAZIN®, CROMOPHTAL®, MONASTRAL®, CINQUASIA®, IRGALITE®, ORASOL®, todos ellos disponibles en Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY. Cuando se usa, la cantidad de colorante o pigmento de la composición puede ser mayor de 0 a un 10 % en peso, de un 0,1 a un 5 % por ciento en peso, o de un 0,5 a un 2 % en peso total de la composición.

La composición de la Capa B en las películas de acuerdo con la presente invención, con frecuencia denominada capa de "unión", se escoge para adherirse, ya sea preferentemente por medio de co-extrusión o alternativamente, pero menos preferentemente por medio de un proceso de laminado (tal como *laminado por extrusión*, *laminado térmico* o *laminado adhesivo*) a las capas C y opcionalmente A (u opcionalmente otra capa) en la producción de las películas de acuerdo con la invención. Como se ha mencionado anteriormente, la Capa B comprende una Resina Compuesta de Copolímero de Bloques Cristalino ("CBC").

La expresión "copolímero de bloques" o "copolímero segmentado" se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones químicamente distintas o segmentos (referidos como "bloques") unidos de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que se unen (unidas covalentemente), extremo a extremo, con respecto a una funcionalidad polimerizada, en lugar de manera colgante e injertada. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado en ellos, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tipo de cristalinidad (por ejemplo, polietileno frente a polipropileno), el tamaño de los cristales atribuible al polímero de dicha composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), regio-regularidad o regio-irregularidad, la cantidad de ramificación, incluyendo la ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad, o cualquier otra propiedad física o química. Los copolímeros de bloques de la invención se caracterizan por medio de distribuciones únicas tanto de polidispersidad de polímero (PDI o Mw/Mn) como de distribución de longitud de bloques, debido, en una realización preferida, al efecto de un(unos) agente(s) de lanzamiento en combinación con el(los) catalizador(es).

La expresión "compuesto de bloques cristalino" (CBC) (que incluye la expresión "compuesto copolimérico de bloques cristalino" se refiere a un material compuesto que comprende tres partes: un polímero basado en etileno cristalino (CEP), un polímero basado en alfa-olefina cristalina (CAOP) y un copolímero de bloques que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB), en el que el CEB del copolímero de bloques tiene la misma composición que el CEP del material compuesto de bloques y el CAOB del copolímero de bloques tiene la misma composición que el CAOP del material compuesto de bloques. Las tres partes están presentes juntas como un componente. Adicionalmente, la separación de composición entre la cantidad de CEP y CAOP es la misma que entre los correspondientes bloques en el copolímero de bloques. Los copolímeros de bloques pueden ser lineales o ramificados. Más específicamente, cada uno de los respectivos segmentos de bloques puede contener ramificaciones de cadena larga, pero el segmento copolimérico de bloques es sustancialmente lineal en lugar de contener bloques ramificados o injertados. Cuando se producen en un proceso continuo, los materiales compuestos de bloques cristalinos poseen, de manera deseable, un PDI de 1,7 a 15, preferentemente de 1,8 a 10, preferentemente de 1,8 a 5, más preferentemente de 1,8 a 3,5. Dichos materiales compuestos de bloques cristalinos se describe, por ejemplo, en las siguientes solicitudes de patente presentadas: PCT/US11/41189 US 13/165054; PCT/US11/41191; US 13/165073; PCT/US11/41194; y US 13/165096; todas presentadas el 21 de junio de 2011.

CAOB se refiere a bloques altamente cristalinos de unidades de alfa olefina polimerizadas en las que el monómero está presente en una cantidad mayor de un 90 % en moles, preferentemente mayor de un 93 por ciento en moles, más preferentemente mayor de un 95 por ciento en moles, y preferentemente mayor de un 96 por ciento en moles. En otras palabras, el contenido de comonomero en CAOBs es menor de un 10 por ciento en moles, y preferentemente menor de un 7 por ciento en moles, y más preferentemente menor de un 5 por ciento en moles, y del modo más preferido menor de un 4 % en moles. CAOBs con cristalinidad de propileno tiene puntos de fusión correspondientes que son de 80 °C y más, preferentemente de 100 °C y más, más preferentemente 115 °C y más, y del modo más preferido 120 °C y más. En algunas realizaciones, el CAOB comprende todas o sustancialmente todas

las unidades de propileno. CEB, por otra parte, se refiere a bloques de unidades de etileno polimerizadas en las que el contenido de comonomero es de un 10 % en moles o menos, preferentemente entre un 0 % en moles y un 10 % en moles, más preferentemente entre un 0 % en moles y un 7 % en moles, y del modo más preferido entre un 0 % en moles y un 5 % en moles. Dicho CEB tiene los puntos de fusión correspondientes que son preferentemente de 75 °C o más, más preferentemente de 90 °C o más, y 100 °C o más.

Segmentos "duros" se refiere a bloques altamente cristalinos de unidades polimerizadas en las cuales el monómero está presente en una cantidad mayor de 90 por ciento, y preferentemente más de 93 por ciento en moles, y más preferentemente más de 95 por ciento en moles, y del modo más preferido más de 98 por ciento en moles. En otras palabras, el contenido de comonomero en los segmentos duros es, de la manera más preferida, menor de un 2 por ciento en moles, y más preferentemente menor de un 5 por ciento en moles, y preferentemente menor de un 7 por ciento en moles y menor de un 10 por ciento en moles. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden parte o sustancialmente todas las unidades de propileno. Segmentos "blandos", por otra parte, se refieren a bloques elastoméricos, amorfos o sustancialmente amorfos de unidades polimerizadas en las cuales el contenido de comonomero es mayor de un 10 % en moles y menor de un 90 % en moles y preferentemente mayor de un 20 % en moles y menor de un 80 % en moles, y del modo más preferido mayor de un 33 % en moles y menor de un 75 % en moles.

Los CBC se preparan preferentemente por medio de un proceso que comprende poner en contacto un monómero de adición polimerizable o mezcla de monómeros en condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente de lanzamiento de cadena, estando caracterizado dicho proceso por la formación de al menos algunas de las cadenas poliméricas en desarrollo en condiciones de proceso diferenciadas en dos o más reactores que operan bajo condiciones de polimerización en estado estacionario o en dos o más zonas de un reactor que opera en condiciones de polimerización de flujo pistón. En una realización preferida, los CBCs comprenden una fracción de un polímero de bloques que posee la distribución más probable de longitudes de bloque.

Los procesos apropiados útiles en la producción de los materiales compuestos de bloques y los materiales compuestos de bloques cristalinos se pueden encontrar, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N°. de Publicación 2008/0269412, publicada el 30 de octubre de 2008.

Cuando se produce un polímero de bloques que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB) en dos reactores o zonas, es posible producir el CEB en el primer reactor o zona y el CAOB en el segundo reactor o zona o producir el CAOB en el primer reactor o zona y el CEB en el segundo reactor o zona. Resulta más ventajoso producir un CEB en el primer reactor o zona con nuevo agente de lanzamiento de cadena añadido. La presencia de niveles mayores de etileno en el reactor o la zona de producción de CEB normalmente conduce a un peso molecular mucho más elevado en el reactor o zona que en la zona o reactor de producción de CAOB. El nuevo agente de lanzamiento de cadena reduce el valor de MW del polímero en la zona o el reactor de producción de CEB, lo que conduce a un mejor equilibrio global entre la longitud de los segmentos de CEB y CAOB.

Cuando operan reactores o zonas en serie, es necesario mantener condiciones de reacción diversas tales como un reactor que produce CEB y otro reactor que produce CAOB. Preferentemente, se minimiza el transporte de etileno desde el primer reactor hasta el segundo reactor (en serie) o desde el segundo reactor hacia el primer reactor, de nuevo, a través de un sistema de reciclaje de monómero y disolvente. Existen muchas operaciones unitarias posibles para retirar este etileno, ya que debido a que el etileno es más volátil que las alfa olefinas superiores, una forma sencilla es retirar gran parte del etileno que no ha reaccionado a través de una etapa de vaporización instantánea reduciendo la presión del efluente en el reactor y produciendo CEB y la vaporización instantánea del etileno. Un enfoque más preferido consiste en evitar operaciones unitarias adicionales y utilizar la reactividad mucho mayor de etileno frente a las alfa olefinas, de manera que la conversión de etileno a través del reactor de CEB alcance 100 %. La conversión global de los monómeros a través de los reactores se puede controlar manteniendo la conversión de alfa-olefina en un nivel elevado (de un 90 a un 95 %).

Los catalizadores apropiados y los precursores de catalizador para su uso en la preparación de CBCs incluyen metales complejos tales como los divulgados en el documento WO2005/090426, en particular los divulgados al comienzo de la página 20, renglón 30, página 53, renglón 20. Los catalizadores apropiados también se divulgan en los documentos US 2006/0199930; US 2007/0167578; US 2008/0311812; US 7,355,089 B2; o WO 2009/012215.

Preferentemente, los CBC comprenden propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y uno o más comonomeros. Preferentemente, los polímeros de bloques de los CBCs comprenden en forma polimerizada propileno y etileno y/o uno o más comonomeros de α -olefina C_{4-20} , y/o uno o más comonomeros copolimerizables adicionales o comprenden 4-metil-1-penteno y etileno y/o uno o más comonomeros de α -olefina C_{4-20} , o comprenden 1-buteno y etileno, propileno y/o uno o más comonomeros de α -olefina $C_{5-C_{20}}$ y/o uno o más comonomeros copolimerizables adicionales. Los comonomeros apropiados adicionales se escogen entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos vinílicos halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno.

El contenido de comonómero en los CBCs resultantes se puede medir usando cualquier técnica apropiada, con técnicas basadas en espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) preferida. Resulta altamente deseable que parte o la totalidad de los bloques poliméricos comprendan polímeros amorfos o relativamente amorfos tales como copolímeros de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y un comonómero, especialmente copolímeros aleatorios de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno con etileno, y cualesquiera bloques poliméricos restantes (segmentos duros), si los hubiera, que comprenden predominantemente, 1-buteno o 4-metil-1-penteno en forma polimerizada. Preferentemente, dichos segmentos son polipropileno estereoespecífico o altamente cristalino, polibuteno o poli-4-metil-1-penteno, especialmente homopolímeros isotácticos.

De forma más preferida, los copolímeros de bloques de los CBCs comprenden de un 10 a un 90 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y de un 90 a un 10 % en peso de compuestos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos), preferentemente de un 20 a un 80 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y de un 80 a un 20 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos), del modo más preferido de un 30 a un 70 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y de un 70 a un 30 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos). Dentro de los segmentos blandos, el comonómero en porcentaje en moles puede variar de un 10 a un 90 por ciento en peso, preferentemente de un 20 a un 80 por ciento en moles, y del modo más preferido de un 33 a un 75 por ciento en moles. En el caso en el que el comonómero sea etileno, está preferentemente presente en una cantidad de un 10 % en moles a un 90 % en moles, más preferentemente de un 20 % en moles a un 80 % en moles, y del modo más preferido de un 33 % en moles a un 75 % en moles. Preferentemente, los copolímeros comprenden segmentos duros que son un 90 % en moles a un 100 % en moles de propileno. Los segmentos duros puede ser mayores de un 90 % en moles, preferentemente mayores de un 93 % en moles y más preferentemente mayores de un 95 % en moles de propileno, y del modo más preferido mayores de un 98 % en moles de propileno. Dichos segmentos duros tienen puntos de fusión correspondientes que son de 80 °C y más, preferentemente 100 °C y más, más preferentemente 115 °C y más, y del modo más preferido 120 °C y más.

Preferentemente, los CBCs tienen una T_m mayor de 100 °C, preferentemente mayor de 120 °C, y más preferentemente mayor de 125 °C. Preferentemente, el MFR del material compuesto de bloques es de 0,1 a 1000 dg/minuto, más preferentemente de 0,1 a 50 dg/minuto, y más preferentemente de 0,1 a 30 dg/minuto.

Preferentemente, los polímeros compuestos en bloques comprenden etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y opcionalmente uno o más comonómeros en forma polimerizada. Preferentemente, los copolímeros de bloques de los materiales compuestos de bloques cristalinos comprenden en forma polimerizada etileno, propileno, 1-buteno, o 4-metil-1-penteno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina C_{4-20} . Los comonómeros apropiados adicionales se escogen entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos vinílicos halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno.

El contenido de comonómero en los polímeros compuestos de bloques resultantes se puede medir usando cualquier técnica apropiada, prefiriéndose técnicas basadas en espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Preferentemente, los polímeros compuestos de bloques cristalinos de la invención comprenden de un 0,5 a un 95 % en peso de CEP, de un 0,5 a un 95 % en peso de CAOP y de un 5 a un 99 % en peso de copolímero de bloques. Más preferentemente, los polímeros compuestos de bloques cristalinos comprenden de un 0,5 a un 79 % en peso de CEP, de un 0,5 a un 79 % en peso de CAOP y de un 20 a un 99 % en peso de copolímero de bloques y más preferentemente de un 0,5 a un 49 % en peso de CEP, de un 0,5 a un 49 % en peso de CAOP y de un 50 a un 99 % en peso de copolímero de bloques. Los porcentajes en peso están basados en el peso total del material compuesto de bloques cristalino. La suma de los porcentajes en peso de CEP, CAOP y copolímero de bloques es igual a 100 %.

Preferentemente, los copolímeros de bloques de CBC comprenden de un 5 a un 95 por ciento en peso de bloques de etileno cristalinos (CEB) y de un 95 a un 5 por ciento en peso de bloques de alfa-olefina cristalinos (CAOB). Pueden comprender de un 10 % en peso a un 90 % en peso de CEB y de un 90 % en peso a un 10 % en peso de CAOB. Más preferentemente, los copolímeros de bloques comprenden de un 25 a un 75 % en peso de CEB y de un 75 a un 25 % en peso de CAOB, e incluso más preferentemente comprenden de un 30 a un 70 % en peso de CEB y de un 70 a un 30 % en peso de CAOB.

En algunas realizaciones, los materiales compuestos de bloques de la invención tienen un Índice de Material Compuesto de Bloques Cristalino (CBCI), como se define a continuación, que es mayor de cero pero menor de 0,4 o de 0,1 a 0,3. En otras realizaciones, CBCI es mayor de 0,4 y hasta 1,0. En algunas realizaciones, el CBCI está dentro del intervalo de 0,1 a 0,9, de 0,1 a 0,8, de 0,1 a 0,7 o de 0,1 a 0,6. Adicionalmente, el CBCI puede estar dentro del intervalo de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7, o de 0,6 a 0,9. En algunas realizaciones, CBCI está dentro del intervalo de 0,3 a 0,9, de 0,3 a 0,8, o de 0,3 a 0,7, de 0,3 a 0,6, de 0,3 a 0,5, o de 0,3 a 0,4. En otras realizaciones, CBCI está dentro del intervalo de 0,4 a 1,0, de 0,5 a 1,0, o de 0,6 a 1,0, de 0,7 a 1,0, de 0,8 a 1,0 o de 0,9 a 1,0.

Más preferentemente, los materiales compuestos de bloques cristalinos de la presente realización tienen un peso molecular medio expresado en peso (M_w) de 1.000 a 2.500.000, preferentemente de 35.000 a 1.000.000, y más preferentemente de 50.000 a 500.000, de 50.000 a 300.000 y preferentemente de 50.000 a 200.000.

La composición global de cada resina viene determinada según sea apropiada por medio de DSC, RMN, Cromatografía de Permeabilidad de Gel, Espectroscopia Mecánica Dinámica y/o Micrografía Electrónica de Transmisión. Se pueden usar de forma adicional separación de xileno y separación por cromatografía de líquidos de alta temperatura ("HTLC") para estimar el rendimiento del copolímero de bloques, y en particular el índice de material compuesto de bloques. Se describen con más detalle en las Solicitudes de Patente de EE.UU. Nos de Publicación US2011-0082257, US2011-0082258 y US2011-0082249, todas ellas publicadas el 7 de abril de 2011.

Los materiales compuestos de bloques cristalinos que tienen CAOP y CAOB formados por polipropileno cristalino y CEP y CEB formados por polietileno cristalino se pueden separar por medios convencionales. Las técnicas basadas en separación por temperatura o disolvente, por ejemplo, usando separación de xileno, separación de disolvente/no disolvente, separación por elución con elevación de temperatura, o separación por elución y cristalización no son capaces de resolver el copolímero de bloques ya que CEB y CAOB cristalizan con CEP y CAOP, respectivamente. No obstante, usando un método tal como cromatografía de líquidos a temperatura elevada que separa las cadenas poliméricas usando una combinación mixta de disolvente/no disolvente y una columna gráfica, se pueden separar especies poliméricas cristalinas tales como polipropileno y polietileno unas de otras y a partir del copolímero de bloques.

Para los materiales compuestos de bloques cristalinos, la cantidad de PP aislada es menor que si el polímero fuera una mezcla simple de homopolímero de iPP (en este ejemplo el CAOP) y polietileno (en este caso el CEP). Por consiguiente, la fracción de polietileno contiene una cantidad apreciable de propileno que podría no estar presente, de lo contrario, si el polímero fuera simplemente una mezcla de iPP y polietileno. Para tener en cuenta este "propileno extra", se puede realizar un cálculo de balance de masas para estimar un índice de material compuesto de bloques cristalino a partir de la cantidad de fracciones de polipropileno y polietileno y el % en peso de propileno presente en cada una de las fracciones que se separan por medio de HTLC. Los polímeros presentes en el material compuesto de bloques cristalino incluyen iPP-PE de dibloque, iPP no ligado y PE no ligado, en los que los componentes de PP o PE individuales pueden contener una cantidad menor de etileno o propileno, respectivamente.

La suma del % en peso de propileno a partir de cada componente en el polímero de acuerdo con la ecuación 1 tiene como resultado el % en peso total de propileno (del polímero completo). Esta ecuación de balance de masas se puede usar para cuantificar la cantidad de iPP y PE presentes en el copolímero de dibloques. Esta ecuación de balance de masas también se puede usar para cuantificar la cantidad de iPP y PE en una mezcla binaria o ampliada a una mezcla ternaria o de n-componentes. Para el material compuesto de bloques cristalino, la cantidad total de iPP o PE está presente en los bloques presentes en el dibloque y los polímeros de iPP y PE no ligados.

$$\% \text{ en peso de } C3_{Total} = W_{PP}(\% \text{ en peso de } C3_{PP}) + W_{PE}(\% \text{ en peso de } C3_{PE}) \quad \text{Ec. 1}$$

en la que

w_{PP} = fracción en peso de PP en el polímero

w_{PE} = fracción en peso de PE en el polímero

% en peso de $C3_{PP}$ = porcentaje en peso de propileno en el componente de PP o bloque

% en peso de $C3_{PE}$ = porcentaje en peso de propileno en el componente de PE o bloque

Nótese que el % en peso total de propileno ($C3$) se mide preferentemente a partir de RMN ^{13}C o alguna otra medición de composición que represente la cantidad total de $C3$ presente en el polímero global. El % en peso de propileno en el bloque de iPP (% en peso de $C3_{PP}$) se ajusta a 100 o si se conoce otro a partir de su punto de fusión DSC, medición de RMN, u otra estimación de composición, se puede poner ese valor en su lugar. Similarmente, el % en peso de propileno en el bloque de PE (% en peso de $C3_{PE}$) se ajusta en 100 o, si se conoce otro a partir de su punto de fusión DSC, medición de RMN u otra estimación de composición, se puede poner ese valor en su lugar.

Basándose en la ecuación 1, la fracción en peso global de PP presente en el polímero se puede calcular usando la Ecuación 2, a partir del balance de masas del $C3$ total medido en el polímero. Alternativamente, también se podría estimar a partir de un balance de masas del consumo de monómero y comonómero durante la polimerización. Sobre todo, esto representa la cantidad de PP y PE presentes en el polímero, independientemente de si está presente en los componentes no ligados o en el copolímero de dibloque. Para una mezcla convencional, la fracción en peso de PP y la fracción en peso de PE corresponden a la cantidad individual de polímero de PP y PE presente. Para el material compuesto de bloques cristalino, se asume que la relación de fracción en peso de PP con respecto a PE también corresponde a la relación media en bloques entre PP y PE presente en el copolímero de bloques estadístico.

$$w_{PP} = \frac{\% \text{ en peso de } C3_{Total} - \% \text{ en peso de } C3_{PE}}{\% \text{ en peso de } C3_{PP} - \% \text{ en peso de } C3_{PE}} \quad \text{Ec. 2}$$

en la que

w_{PP} = fracción en peso de PP presente en el polímero completo

% en peso de $C3_{PP}$ = porcentaje en peso de propileno en el componente de PP o bloque

% en peso de $C3_{PE}$ = porcentaje en peso de propileno en el componente de PE o bloque

- 5 Aplicando las ecuaciones 3 a 5, se usa la cantidad de PP aislado que se mide por medio de análisis de HTLC para determinar la cantidad de polipropileno presente en el copolímero de dibloque. La cantidad aislada o separada en primer lugar en el análisis de HTLC representa el "PP no ligado" y su composición es representativa del bloque duro de PP presente en el copolímero de bloques. Sustituyendo el % en peso total de C3 del polímero completo en el lado izquierdo de la ecuación 3, y la fracción en peso de PP (aislado a partir de HTLC) y la fracción en peso de PE (separada por medio de HTLC) en el lado derecho de la ecuación 3, se puede calcular el % en peso de C3 en la fracción de PE usando las ecuaciones 4 y 5. La fracción de PE se describe como la fracción separada del PP no ligado y contiene el PE no ligado y el dibloque. Se asume que la composición de PP aislado es la misma que el % en peso de propileno en el bloque de iPP como se ha descrito con anterioridad.

$$\% \text{ en peso de } C3_{Total} = w_{PP \text{ aislado}} (\% \text{ en peso de } C3_{PP}) + w_{PE-fracción} (\% \text{ en peso de } C3_{PE-fracción}) \quad Ec. 3$$

$$\% \text{ en peso de } C3_{PE-fracción} = \frac{\% \text{ en peso de } C3_{Total} - w_{PP-aislado} (\% \text{ en peso de } C3_{PP})}{w_{PE-fracción}} \quad Ec. 4$$

$$15 \quad w_{PE-fracción} = 1 - w_{PPaislado} \quad Ec. 5$$

en las que

$w_{PPaislado}$ = fracción en peso de PP aislado a partir de HTLC

$w_{PE-fracción}$ = fracción en peso de PE separado a partir de HTLC, que contiene el dibloque y PE no ligado

- 20 % en peso de $C3_{PP}$ = % en peso de propileno en el PP; que también es la misma cantidad de propileno presente en el bloque de PP y en el PP no ligado

% en peso de $C3_{fracción-PE}$ = % en peso de propileno en la fracción-PE que se separó por medio de HTLC.

% en peso de $C3_{Total}$ = % en peso de total de propileno en el polímero global

- 25 La cantidad de % en peso de C3 en la fracción de polietileno a partir de HTLC representa la cantidad de propileno presente en la fracción de copolímero de bloques que está por encima de la cantidad presente en el "polietileno no ligado".

Para tener en cuenta el propileno "adicional" presente en la fracción de polietileno, la única forma de tener PP presente en esta fracción, consiste en que la cadena polimérica de PP se debe conectar a una cadena polimérica de PE (o se aislaría con la fracción de PP separada por medio de HTLC). De este modo, el bloque de PP permanece adsorbido con el bloque de PE hasta que se separa la fracción de PE.

- 30 La cantidad de PP presente en el dibloque se calcula usando la Ecuación 6.

$$w_{PP-dibloque} = \frac{\% \text{ en peso de } C3_{PE-fracción} - \% \text{ en peso de } C3_{PE}}{\% \text{ en peso de } C3_{PP} - \% \text{ en peso de } C3_{PE}} \quad Ec. 6$$

en la que

% en peso de $C3_{fracción-PE}$ = % en peso de propileno en la fracción-PE que se separó por medio de HTLC (Ecuación 4)

% en peso de $C3_{PP}$ = % en peso de propileno en el componente de PP o bloque (definido anteriormente)

- 35 % en peso de $C3_{PE}$ = % en peso de propileno en el componente de PE o bloque (definido anteriormente)

$w_{PP-dibloque}$ = fracción en peso de PP en el dibloque separado con fracción-PE por medio de HTLC.

La cantidad de dibloque presente en esta fracción de PE se puede estimar asumiendo que la relación del bloque de PP con respecto al bloque de PE es la misma que la relación total de PP con respecto a PE presentes en el polímero completo. Por ejemplo, si la relación total de PP con respecto a PE es 1:1 en el polímero completo,

entonces se asume que la relación de PP con respecto a PE en el dibloque también es 1:1. De este modo, la fracción en peso de dibloque presente en la fracción de PE sería fracción en peso de PP en el dibloque ($W_{PP-dibloque}$) multiplicado por dos. Otra forma de calcular esto es dividiendo la fracción en peso de PP en el dibloque ($W_{PP-dibloque}$) entre la fracción en peso de PP en el polímero completo (ecuación 2).

- 5 Para estimar de forma adicional la cantidad de dibloque presente en el polímero completo, la cantidad estimada de dibloque de la fracción PE se multiplica por la fracción en peso de la fracción de PE medida por medio de HTLC.

Para estimar el índice de material compuesto de bloques cristalino, se determina la cantidad de copolímero de bloques por medio de la ecuación 7. Para estimar el CBCI, se divide la fracción en peso de dibloque en la fracción de PE calculada usando la ecuación 6 entre la fracción en peso total de PP (calculada en la ecuación 2) y después se multiplica por la fracción en peso de la fracción de PE. El valor de CBCI puede variar de 0 a 1, en el que 1 sería igual a 100 % de dibloque y cero sería para un material tal como una mezcla tradicional o copolímero aleatorio.

$$10 \quad CBCI = \frac{W_{PP-dibloque}}{W_{PP}} \cdot W_{PE-fracción} \quad Ec. 7$$

en la que

$W_{PP-dibloque}$ = fracción en peso de PP en el dibloque separado con la fracción-PE por medio de HTLC (Ecuación 6)

- 15 W_{PP} = fracción en peso de PP en el polímero

$W_{PE-fracción}$ = fracción en peso de PE separado de HTLC, que contiene el dibloque y PE no ligado (Ecuación 5)

Por ejemplo, si un polímero de iPP-PE contiene un total de un 62,5 % en peso de C3 y se prepara en las condiciones para producir un polímero de PE con un 10 % en peso de C3 y un polímero de iPP que contiene un 97,5 % en peso de C3, las fracciones en peso de PE y PP son 0,400 y 0,600, respectivamente (como se calcula usando la Ecuación 2). Dado que el porcentaje de PE es de un 40,0 % en peso y el iPP es un 60,0 % en peso, la proporción relativa de los bloques PE:PP se expresa como 1:1,5.

Además, si el experto en la técnica, lleva a cabo la separación de HTLC del polímero y aísla un 28 % en peso de PP y un 72 % en peso de la fracción de PE, esto sería un resultado inesperado y conduciría a la conclusión de que una fracción del copolímero de bloques estaba presente. Si el contenido de C3 de la fracción de PE (% en peso de C_{3PE} -fracción) se calcula posteriormente para que sea un 48,9 % en peso de C3 a partir de las ecuaciones 4 y 5, la fracción de PE que contiene el propileno adicional tiene un 0,556 de fracción en peso de polímero de PE y un 0,444 de fracción en peso de polímero de PP ($W_{PP-dibloque}$, calculado usando la Ecuación 6).

Debido a que la fracción de PE contiene un 0,444 de fracción en peso de PP, debería unirse a un 0,293 de fracción en peso adicional de polímero de PE basado en la proporción de bloques iPP:PE de 1,5:1. De este modo, la fracción en peso de dibloque presente en la fracción de PE es de 0,741; el cálculo adicional de la fracción en peso de dibloque presente en el polímero completo es de 0,533. Para el polímero completo, la composición se describe como un 53,3 % en peso de dibloque iPP-PE, un 28 % en peso de polímero de PP y un 18,7 % en peso de polímero de PE. El índice de material compuesto de bloques cristalino (CBCI) es la fracción en peso estimada de dibloque presente en el polímero completo. Para el ejemplo descrito anteriormente, el CBCI para el material compuesto de bloques cristalino es de 0,533.

El Índice de Material Compuesto de Bloques Cristalino (CBCI) proporciona una estimación de la cantidad de copolímero de bloques dentro del material compuesto de bloques cristalino, suponiendo que la proporción de CEB con respecto a CAOB en el dibloque sea la misma que la proporción de etileno cristalino con respecto a alfa-olefina cristalina en el material compuesto de bloques cristalino global. Esta suposición es válida para estos copolímeros de bloques de olefina estadísticos, basándose en la comprensión de las cinéticas de catalizador individuales y el mecanismo de polimerización para la formación de los dibloques por medio de catálisis de lanzamiento de cadena como se describe en la presente memoria descriptiva.

El cálculo de CBCI se basa en la observación analítica de que la cantidad de CAOP libre es menor que la cantidad total de CAOP que se produjo en la polimerización. El resto de CAOP está ligado a CEB para formar el copolímero de dibloque. Debido a que la fracción de PE separada por medio de HTLC contiene tanto el CEP como el polímero de dibloque, la cantidad observada para esta fracción está por encima de la de CEP. Esta diferencia se puede usar para calcular el CBCI.

Basándose únicamente en las observaciones analíticas sin el conocimiento anterior de las estadísticas de polimerización, se pueden calcular las cantidades mínima y máxima del copolímero de bloques presente en un polímero, distinguiendo de este modo un material compuesto de bloques cristalino de un copolímero simple o mezcla copolimérica.

El límite superior de la cantidad de copolímero de bloques presente en el material compuesto de bloques cristalino, w_{DBMax} , se obtiene restando la fracción de PP no ligado medida por medio de HTLC de uno, como en la Ecuación 8. Este máximo asume que la fracción de PE procedente de HTLC es completamente dibloque y que todo el etileno cristalino está ligado al PP cristalino sin PE no ligado. El único material de CBC que no es un dibloque es esa parte de PP separado por medio de HTLC.

$$w_{DBMax} = 1 - w_{PPaislado} \quad Ec. 8$$

El límite inferior de la cantidad de copolímero de bloque presente en el material compuesto de bloques cristalinos, w_{DBMin} , corresponde a la situación en la que una escasa cantidad o nada de PE está ligado a PP. Este límite inferior se obtiene restando la cantidad de PP no ligado tal y como se mide por medio de HTLC de la cantidad total de PP en la muestra como se muestra en la Figura 9.

$$w_{DBMin} = w_{PP} - w_{PPaislado} \quad Ec. 9$$

Además, el índice de material compuesto de bloques cristalino se encuentra entre estos dos valores: $w_{DBMin} < CBCI \leq w_{DBMax}$.

Basándose en el mecanismo de polimerización para la producción de los materiales compuestos de bloques cristalinos, el CBCI representa la mejor estimación de la fracción real del copolímero de dibloques en el material compuesto. Para unas muestras poliméricas desconocidas, se puede usar w_{DBMin} para determinar si un material es un material compuesto de bloques cristalino. Para una mezcla física de PE y PP, la fracción en peso total de PP debería ser igual a la del % en peso de PP procedente de HTLC y el límite inferior del contenido de dibloque, Ecuación 9, es cero. Si se aplica este análisis a una muestra de PP que no contenga PE, tanto la fracción en peso de PP como la cantidad de PP obtenida a partir de HTLC son un 100 %, y de nuevo el límite inferior del contenido de dibloque, Ecuación 9, es cero. Finalmente, si se aplica el análisis a una muestra de PE que no contiene PP, entonces tanto la fracción en peso de PP como la fracción en peso de PP recuperado por medio de HTLC son cero y el límite inferior del dibloque, Ecuación 9, es cero. Debido a que el límite inferior del contenido de dibloque no es mayor que cero en ninguno de estos tres casos, estos materiales no son materiales compuestos de bloques cristalinos.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Se usa Calorimetría de Barrido Diferencial para medir, entre otras cosas, los calores de fusión del bloque cristalino y los materiales compuestos de bloque y se lleva a cabo en un TA Instruments Q1000 DSC equipado con un accesorio de refrigeración RCS y un dispositivo automático de toma de muestra. Se usa un flujo de gas de nitrógeno de purga de 50 ml/minuto. Se somete la muestra a prensado para dar una película fina y se funde en la prensa a aproximadamente 190 °C y después se enfría al aire hasta temperatura ambiente (25 °C). Después se cortan aproximadamente 3-10 mg de material, se pesan de forma precisa, y se colocan en un recipiente de aluminio ligero (aproximadamente 50 mg) que posteriormente se cierra con tapa corrugada. Se investiga el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperatura: se calienta la muestra de forma rápida a 190 °C y se mantiene isotérmicamente durante 3 minutos con el fin de retirar cualquier historial térmico anterior. Después se enfría la muestra hasta -90 °C a una tasa de enfriamiento de 10 °C/minuto y se mantiene a -90 °C durante 3 minutos. Después se calienta la muestra a 190 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. Para las mediciones de calor de fusión para CBC y las resinas BC especificadas, como se sabe y se lleva a cabo de forma rutinaria por parte de los facultativos expertos en la presente área, se saca la línea base para el cálculo a partir de la sección plana final antes del comienzo de la fusión (normalmente dentro del intervalo de aproximadamente -10 hasta 20 °C para estos tipos de materiales) y se amplía hasta el final de la fusión para la curva de segundo calentamiento.

Otra(s) resina(s) apropiada(s) que se puede(n) usar en la Capa B es un material compuesto de bloques que comprende:

- i) un polímero de etileno que comprende al menos 80 % en moles de etileno polimerizado, preferentemente al menos 85 % en moles, más preferentemente al menos 90 % en moles y del modo más preferido al menos 93 % en moles de etileno polimerizado;
- ii) un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP) y
- iii) un copolímero de bloques que comprende (a) un bloque polimérico de etileno que comprende al menos 80 % en moles de etileno polimerizado, preferentemente al menos un 85 % en moles, más preferentemente al menos un 90 % en moles, y del modo más preferido al menos un 93 % en moles de etileno polimerizado y (b) un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB).

La(s) resina(s) de CBC apropiada(s) y preferida(s) para la Capa B tiene(n) una cantidad de CAOB (en la parte (iii)) dentro del intervalo de un 30 a un 70 % en peso (basado en (iii)), preferentemente al menos un 40 % en peso, más preferentemente al menos un 45 % en peso, y del modo más preferido un 50 % en peso, y preferentemente hasta un

60 % en peso, y preferentemente hasta un 55 % en peso (siendo el equilibrio en cada caso el polímero de etileno). También se ha comprobado que la(s) resina(s) de CBC apropiada(s) para la Capa B tiene(n) un índice de material compuesto de bloques de al menos 0,1, preferentemente al menos 0,3, preferentemente al menos 0,5 y más preferentemente al menos 0,7. Otra forma de caracterizar la(s) resina(s) de CBC apropiada(s) esencial(es) para la

5 Capa B es que tengan un MFR dentro del intervalo de 1 a 50 dg/min; preferentemente al menos 2, más preferentemente la menos 3; y preferentemente hasta 40, y preferentemente hasta 30 g/min.

En general, las CBCs que se pueden usar en la Capa B de acuerdo con la presente invención tienen valores de calor de fusión (que reflejan el contenido de etileno relativamente elevado en CEP y CEB), medido por DSC de al menos 85 Julios por gramo (J/g), más preferentemente al menos 90 J/g. En cualquier caso, los valores de calor de fusión para los polímeros de estos tipos generalmente tienen un máximo en el área de 125 J/g. Para las mediciones de calor de fusión, como generalmente se sabe y se lleva a cabo por medio de los facultativos en la presente área, el DSC se lleva a cabo como se describe generalmente a continuación bajo nitrógeno a 10 °C/min desde 23 °C hasta 220 °C, se mantiene isotérmicamente a 220 °C, se disminuye hasta 23 °C a 10 °C/min y se vuelve a aplicar una rampa hasta 220 °C a 10 °C/min. Se usan los datos del segundo calentamiento para calcular el calor de fusión de la

10 transición de fusión.

15

Las MAH-m-poliiolefinas son otro material de capa de sellado preferido e incluyen MAH-g-poliiolefinas e interpolímeros de MAH, es decir, la funcionalidad MAH está presente en la poliolefina ya sea mediante injertado sobre la cadena principal polimérica o mediante incorporación de la funcionalidad en la cadena principal a través de copolimerización de MAH con el monómero de olefina.

El contenido de compuesto orgánico insaturado de la poliolefina de injerto es de al menos un 0,01 % en peso, y preferentemente al menos un 0,05 % en peso, basado en el peso combinado de la poliolefina y el compuesto orgánico. La cantidad máxima del contenido de compuesto orgánico insaturado puede variar según conveniencia, pero normalmente no supera un 10 % en peso, preferentemente no supera un 5 % en peso, y más preferentemente no supera un 2 % en peso. Este contenido orgánico insaturado de la poliolefina de injerto se mide por medio de un método de valoración, por ejemplo, se valora una disolución de poliolefina de injerto/xileno con una disolución de hidróxido de potasio (KOH). La funcionalidad de MAH puede estar presente en la poliolefina, por ejemplo, mediante injerto, o incluso por medio de polimerización con el monómero de olefina.

20

25

El compuesto orgánico insaturado puede injertarse en la poliolefina por medio de cualquier técnica conocida, tal como las que se muestran en el documento USP 3.236.917 y 5.194.509. Por ejemplo, en la patente '917 se introduce el polímero en un mezclador de dos rodillos y se mezcla a una temperatura de 60 °C. A continuación, se añade el compuesto orgánico insaturado junto con un iniciador de radicales libres, tal como, por ejemplo, peróxido de benzoilo, y se mezclan los componentes a 30 °C hasta completar el injertado. En la patente '509, el procedimiento es similar exceptuando que la temperatura de reacción es más elevada, por ejemplo, de 210 a 300 °C, y no se usa un iniciador de radicales libres o se usa a una concentración reducida.

30

Un método preferido y alternativo de injertado se muestra en el documento USP 4,950,541 mediante el uso de un dispositivo de extrusión de desvolatilización de doble husillo como aparato de mezcla. El polímero y el compuesto orgánico insaturado se mezclan y se hacen reaccionar con el extrusor a temperaturas a las cuales los reaccionantes se funden y en presencia de un iniciador de radicales libres. Preferentemente, el compuesto orgánico insaturado se inyecta en una zona que se mantiene a presión dentro del dispositivo de extrusión.

35

Para describir el uso de los componentes poliméricos anteriores para preparar el laminado o las estructuras en forma de capas, existe un número de términos que se usan regularmente y se definen como se muestra a continuación.

40

"Capa" significa un revestimiento o estrato de espesor individual que se dispersa de forma continua o discontinua o que cubre una superficie.

45 "Multi-capa" significa al menos dos capas.

"Superficie de cara", "superficie plana" y expresiones similares se refieren a películas o capas que hacen referencia a las superficies de las capas que están en contacto con las superficies opuestas y adyacentes de las capas contiguas. Las superficies de cara se distinguen de las superficies de borde. Una película o capa rectangular comprende dos superficies de cara y cuatro superficies de borde. Una capa circular comprende dos superficies de cara y una superficie de borde continua.

50

"En contacto adherente" y expresiones similares hacen referencia a una superficie de cara de una capa y una superficie de cara de otra capa que están tocándose y en contacto de unión una con la otra, de forma que no se puede retirar una capa de la otra capa sin dañar las superficies de cara que están en contacto de ambas capas.

"Relación de sellado" y expresiones similares hacen referencia a dos o más componentes, por ejemplo, dos capas poliméricas, o una capa polimérica y un dispositivo electrónico, o una capa polimérica y una lámina de cubierta de vidrio, etc, unidas una a otra por ejemplo por medio de co-extrusión, laminado, revestimiento, etc, de forma que la interfaz formada por medio de su unión se separe de su entorno externo inmediato.

55

Dependiendo de su uso pretendido, las estructuras de lámina o película de multicapa de acuerdo con la presente invención se pueden diseñar para cumplir ciertos requisitos de rendimiento tales como en las áreas de las propiedades de rendimiento físico que incluyen tenacidad, transparencia, resistencia a la tracción, adhesión entre capas y resistencia térmica.

- 5 En algunas realizaciones, el espesor de estructura total puede variar de 25 μm (micras) - 2,5 cm o preferentemente, 50 μm (micras) a 1 mm. En algunas realizaciones, la Capa B tiene un espesor de 4 μm (micras) a 50 μm (micras).

- 10 Además de las estructuras de película de multicapa, la invención también comprende cualquier estructura de multicapa que incluya recipientes y botellas, tuberías, tubos, alambres y cables y películas y estructuras laminadas incluyendo laminados, moldeados por soplado y moldeados por inyección. Los ejemplos de estructuras comprenden las divulgadas, por ejemplo, en el documento CA 2 735 182, la Solicitud de Patente de EE.UU. N.º. de Publicación 2003/0215655, el documento US2004/0241360 y el documento US2007/0160788. Estas estructuras incluyen artículos rígidos moldeados por soplado, estructuras de película de multicapa que tienen perfiles anulares, y artículos moldeados por soplado y sometidos a co-extrusión.

Ejemplos

- 15 Se prepararon películas de muestra de multicapa experimentales (capas indicadas por las letras, por ejemplo, A, B y C), tal y como se resume a continuación en las Tablas siguientes, usando los materiales de resina termoplástica que se resumen a continuación en la Tabla 1. Cuando se indica, se miden los Caudales en Masa Fundida (MFR) de acuerdo con ASTM D1238 (230C/2,16 kg) y se presentan en gramos por cada 10 minutos (g/10 minutos) y se miden los valores de Índice en Masa Fundida (MI) de acuerdo con ASTM D1238 (190C/2,16 kg) y se presentan en g/10 minutos. La densidad se mide de acuerdo con ASTM D792 y se proporciona en gramos por centímetro cúbico (g/cc).

Proceso de retorta

- 25 Se lleva a cabo el tratamiento de retorta en un dispositivo de generación de vapor de filamento de Contexor Se cortan las películas en 200X 15 mm en la dirección de la máquina y se sellan en barras de sellado constante a 150 °C durante 1 segundo. Se preparan cuatro sellados y se mantienen las bolsas vacías. Se esterilizan las bolsas vacías en el dispositivo de generación de vapor a 122 °C durante 40 minutos.

Ensayo de adhesión

- 30 Para el ensayo de adhesión, se sellan las películas a lo largo de la dirección transversal a 150 °C durante 1 segundo. Se cortan bandas de 15 mm de anchura y 100 mm de largo a partir del área sellada. Se mide la adhesión a lo largo de la dirección de la máquina. Se inicia el deslaminado por medio de apertura del sellado con precaución. Se despegan las muestras de ensayo a 125 mm min⁻¹ en un Dinamómetro INSTRON 5564 a temperatura ambiente. Se someten a ensayo al menos 5 muestras de ensayo y se presenta la media de la carga máxima.

Ensayo de turbidez

- 35 Se mide la turbidez de la película en base al método estándar ISO 14782. Se miden la adhesión y la turbidez tanto antes como después del tratamiento de retorta.

Ensayo de resistencia al termo sellado

- 40 El ensayo de resistencia al termo sellado se basa en el Método de Ensayo Estándar ASTM F88, STM para Resistencia de Sellado de Materiales de Barrera Flexibles. Se mide la fuerza necesaria para separar una banda de ensayo de un material que contiene el sellado. También identifica el modo de fallo de la muestra de ensayo. Se cortan con troquel bandas que tienen una anchura de 15 mm. El resultado de ensayo es una medida de la fuerza necesaria para separar el termo sellado, o la fuerza necesaria para romper la película en los casos en los que la película se rompe antes que las partes de termo sellado.

Microscopía óptica

- 45 Para la preparación de la muestra, se recogieron secciones ópticas de aproximadamente 5 μm (micras) de espesor a -120 °C usando una cuchilla de diamante sobre un microtomo Leica UCT equipado con una cámara de crioseccionamiento FCS. Se transfirieron las secciones a un portaobjetos de microscopio que contenía una gota de aceite de silicio Dow Corning E-200 y se cubrió con un cubre-objetos antes del análisis. Se usó luz de campo brillante transmitida bajo iluminación de contraste de interferencias diferencial para observar las secciones ópticas usando un microscopio compuesto Carl Zeiss Axiolmager Z1m y se adquirieron las imágenes con ayuda de una cámara digital HRc.

50

ES 2 617 728 T3

Materiales

Tabla 1 Descripción de los materiales

Material	Descripción
CBC1	50/50 EP/iPP, 90 % en peso de C2 en EP, 3,6 MFR (g/10 min a 230 °C/2,16 Kg)
CBC2	50/50 EP/iPP, 90 % en peso de C2 en EP, 7,0 MFR
CBC3	50/50 EP/iPP, 90 % en peso de C2 en EP, 6,3 MFR
CBC4	50/50 EP/iPP, 90 % en peso de C2 en EP, 8,5 MFR
MAHPECONC1	AMPLIFY TY1053H, MAH-g-HDPE, 0,965 g/cm ³ , 2MI (g/10 min a 190 °C/2,16 Kg), 1,2 % en peso de MAH, The Dow Chemical Company
PP H357-09R	Poli(homopolímero de propileno), 9,5 MFR, Braskem
AFFINITY EG 8200	Poli(elastómero de olefina), 0,870 g/cm ³ , 5,0 MI, The Dow Chemical Company
AFFINITY PL1850	Poli(plastómero de olefina), 0,900 g/cm ³ , 3,0 MI, The Dow Chemical Company
HDPE KS10100	HDPE, 0,953 g/cm ³ , 4,0 MI, The Dow Chemical Company
MAHPECONC2	MAH-g-HDPE, 0,960 g/cm ³ , 6,0 MI, 2,0 % en peso de MAH, The Dow Chemical Company
MAHPPCON	MAH-g-PP, 500 MI, 0,7 % en peso de MAH, The Dow Chemical Company
ELITE 5100G	LLDPE, 0,920 g/cm ³ , 0,85 MI, The Dow Chemical Company
ELITE 5940G	MDPE, 0,940 g/cm ³ , 0,85 MI, The Dow Chemical Company
ENGAGE 8150	Poli(elastómero de olefina), 0,870 g/cm ³ , 0,5 MI, The Dow Chemical Company
INFUSE OBC 9500	Copolímero de bloques de olefina, Densidad = 0,877 g/cc, 5,0 MI, The Dow Chemical Company
AMPLIFY TY 2551	Resinas de unión basadas en PP formulado, 5,0 MFR, The Dow Chemical Company
PPTIE1	Resina de unión basadas en PP formulado, 5,5 MFR, 0,14 % en peso Nivel de injerto de MAH, The Dow Chemical Company
ADMER QF551	Resinas de unión basadas en PP formulado, 5,2 MFR, Mitsui Chemicals
PP R7051-10 N	Poli(copolímero aleatorio de propileno), 10 MFR, Braskem
PP R35208-R	Poli(copolímero aleatorio de propileno), 8 MFR, Braskem
Poliamida UBE 5033B	Copolímero de poliamida 6/66, UBE Engineering Plastics, S.A.
PP 6D83K	Poli(copolímero aleatorio de propileno), 1,9 MFR, Braskem
Polyamide Ultramid™ C33L01	Copolímero de Poliamida 66/6, BASF
Polyamide Ultramid™	Poliamida 6, BASF

Material	Descripción
B36 01	
EVOH EVAL™ H171B	EVOH con 38 % en moles de etileno, Kuraray Co., Ltd.
EVOH EVAL™ LR171B	EVOH con 27 % en moles de etileno, Kuraray Co., Ltd.
PP H110-02 N	Poli(homopolímero de propileno), 2,0 MFR, Braskem
Polyamide Ultramid™ C40LN07	Copolímero de Poliamida 66/6, BASF
EVOH EVAL™ F171B	EVOH con 32 % en moles de etileno, Kuraray Co., Ltd.
DOWLEX 2045G	LLDPE, 0,920 g/cm ³ , 1 MI, The Dow Chemical Company
AMPLIFY TY 1353	Resina de unión basada en PE formulado, 2 MI, The Dow Chemical Company, Resina de unión basada en PE formulado, 2,3 MI, The Dow Chemical Company
AMPLIFY TY 1228B	
Irganox B225	BASF
Irganox B215	BASF

Síntesis de Materiales Compuestos de Bloques Cristalinos

General

- 5 Se adquirieron el catalizador-1 ([[(rel-2',2''-[(1R,2R)-1,2-ciclohexanodilbis(metilenoxi-κO)] bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metil[1,1-bifenil]-2-olato-κO]](2-)]dimetil-hafnio) y el cocatalizador-1, una mezcla de sales de tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amonio, preparado por medio de la reacción de una trialkilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible en Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C₆F₅)₄], sustancialmente como se divulga en el documento USP 5.919.983, Ej. 2., en Boulder Scientific y se usaron sin purificación adicional.
- 10 Se adquirieron CSA-1 (dietilcinc o DEZ) y el cocatalizador-2 (metilalumoxano modificado (MMAO)) en Akzo Nobel y se usaron sin purificación adicional. El disolvente para las reacciones de polimerización es una mezcla de hidrocarburos (ISOPAR®E) que se obtiene en ExxonMobil Chemical Company y se purifica a través de perlas de tamices moleculares de 13-X antes del uso.
- 15 Los materiales compuestos de bloques cristalinos de los presentes Ejemplos se designan como CBC1-CBC4. Se preparan por medio del uso de dos reactores de tanque agitados continuos (CSTR) conectados en serie. El primer reactor fue de aproximadamente 45 litros (12 galones) de volumen mientras que el segundo reactor fue de aproximadamente 98 litros (26 galones). Cada reactor se llena hidráulicamente y se ajusta para operar en condiciones de estado estacionario. Los monómeros, el disolvente, hidrógeno, catalizador-1, cocatalizador-1, cocatalizador-2 y CSA-1 se alimentan al primer reactor de acuerdo con las condiciones de proceso destacadas en la
- 20 Tabla 2. Los contenidos del primer reactor que se describen en la Tabla 2 fluyen hasta un segundo reactor en serie. Se añaden monómeros adicionales, disolvente, hidrógeno, catalizador-1, cocatalizador-1 y opcionalmente cocatalizador-2 al segundo reactor. La Tabla 3 muestra las características analíticas de CBC1-CBC4.

ES 2 617 728 T3

Tabla 2. Condiciones de proceso del reactor para producir materiales compuestos de bloques cristalinos

Reactor	CBC1		CBC2		CBC3		CBC4	
	1 ^{er} Reactor	2 ^o Reactor						
Temperatura de Control del Reactor (°C)	118	110	140	135	141	135	153	130
Alimentación de disolvente (kg/h) ((lb/h))	65,8 (145)	65,8 (145)	96,2 (212)	111,1 (245)	109,8 (242)	111,1 (245)	155,6 (343)	45,8 (101)
Alimentación de propileno (kg/h) ((lb/h))	0,90 (1,98)	14,08 (31,03)	2,48 (5,46)	22,4 (49,3)	2,47 (5,44)	22,12 (48,76)	1,5 (3,4)	20,0 (44,1)
Alimentación de etileno (kg/h) ((lb/h))	12,6 (27,8)	0,0	21,4 (47,1)	0,0	21,3 (47,0)	0,0	18,9 (41,7)	0
Alimentación de hidrógeno (SCCM)	9,6	9,2	9,6	9,9	9,5	0,0	0	0
Concentración de etileno en el reactor (g/l)	3,25	--	3,84	--	4,41	--	2,06	--
Concentración de propileno en el reactor (g/l)	--	2,00	--	2,00	--	2,26	--	2,42
Eficiencia de Catalizador (gPoli/gM) *1,0E6	5,166	0,167	0,86	0,025	0,706	0,075	0,247	0,138
Flujo de Catalizador (kg/h) ((lb/h))	0,53 (1,16)	0,43 (0,95)	0,89 (1,96)	0,97 (2,14)	0,21 (0,47)	0,81 (1,78)	0,14 (0,31)	0,24 (0,53)
Concentración de catalizador (ppm)	5	196	30	900	150	500	600	600
Flujo de cocatalizador-1 (kg/h) ((lb/h))	0,67 (1,48)	0,42 (0,93)	0,67 (1,47)	0,98 (2,16)	0,64 (1,41)	0,51 (1,12)	0,28 (0,62)	0,24 (0,53)
Concentración de Cocatalizador-1 (ppm)	50	2000	400	7500	500	8000	2729	7082
Flujo de Cocatalizador-2 (kg/h) ((lb/h))	0,41 (0,91)	0,00	0	0,14 (0,30)	0,54 (1,18)	0,34 (0,75)	0,327 (0,72)	0,331 (0,73)
Concentración de cocatalizador-2 (ppm)	1494	0	0	2686	1993	1993	3442	1893
Flujo DEZ (kg/h) ((lb/h))	0,50 (1,10)	0,00	0,88 (1,94)	0	0,86 (1,89)	0	0,68 (1,49)	0
Concentración de DEZ (ppm)	30000	0	30000	0	30000	0	30000	0

Tabla 3 - Propiedades físicas del material compuesto de bloques cristalino

Ejemplo	MFR (230° C/2,16 kg)	% en peso de PP de Separación HTLC	Mw Kg/mol	Mw/Mn	% en peso total de C ₂	Tm (°C) Pico 1 (Pico 2)	Tc (°C)	Entalpía en Masa Fundida (J/g)
CBC1	3,6	13,2	146	2,8	46,7	130 (114)	97	126
CBC2	7,0	14,2	128	4,0	46,9	132 (108)	91	97
CBC3	7,5	19,4	109	2,8	48,3	129 (108)	91	91
CBC4	10,1	20,3	92	3,5	48,1	130 (105)	90	103

La Tabla 4 muestra la proporción de iPP con respecto a PP así como también el índice de material compuesto de bloques cristalino estimado para CBC1-CBC4.

5 Tabla 4 - Estimación de Índice de Material Compuesto de Bloques Cristalino

Muestra	% en peso de iPP	% en peso de EP	% en peso de C ₂ en EP	Índice de Material Compuesto de Bloques Cristalino
CBC1	49	51	90	0,729
CBC2	50	50	90	0,707
CBC3	50	50	90	0,633
CBC4	50	50	90	0,566

La Figura 1 muestra el perfil DSC para CBC1. El perfil DSC muestra un pico de fusión a 129 °C que es representativo de CAOP y CAOB y 113 °C que corresponde a CEP y CEB. La entalpía de fusión observada fue de 115 J/g y se observó una temperatura de transición vítrea a -11 °C.

10 La Figura 2 muestra el análisis de TREF de CBC1. El perfil de elución TREF muestra que CBC1 es altamente cristalino y al contrario que el perfil de fusión DSC, muestra escasa o nula separación de CEP y CAOP o el copolímero de bloques. Únicamente se midió un 2,4 % en peso de purga que también indica la cristalinidad muy elevada de los componentes en CBC1.

15 La Figura 3 muestra el análisis de HTLC de CBC1. El perfil de elución de CBC1 y HTLC mostró que un 13,2 % en peso del pico de elución temprana eluyó entre 1-2 ml y que un 86,8 % en peso del pico de elución tardía eluyó entre 3-5 ml. A partir de la medición de composición y concentración, se determina que el pico de elución temprana fue PP aislado que es CAOP y representativo del CAOB. Esto se muestra por medio del perfil de composición del % en peso de C3 presente. El segundo pico y el último pico de elución es rico en C2 y muestra un gradiente de C3. Se puede interpretar que este pico es la fase de PE y contiene el copolímero de bloques y CEP. El gradiente de composición muestra que el copolímero de bloques eluye de forma temprana y el CEP eluye al final.

Ejemplos de Película Moldeada

Formación de compuestos de formulaciones de capa de unión

25 Las mezclas para las formulaciones de capa de unión se someten a formación de compuestos usando un TSE de 30 mm (una máquina de Leistritz). El dispositivo de extrusión tiene cinco zonas calientes, una zona de alimentación y una boquilla para filamentos de 3 mm. La zona de alimentación se enfría haciendo fluir agua a través de su núcleo, al tiempo que las zonas restantes 1-5 y la boquilla se calientan eléctricamente y se controlan por medio de refrigeración con aire hasta temperaturas especificadas dependiendo de los materiales objeto de mezcla. Se usan los siguientes ajustes de temperatura en el proceso de extrusión. Se calientan las zonas 1-5 a 130, 186, 190, 190 y 190 °C y se calienta la boquilla a 190 °C. Se opera la unidad de accionamiento del dispositivo de extrusión a 150 rpm. La Tabla 5 muestra las formulaciones para la formación de compuestos.

30

Tabla 5. Formulaciones de capa de unión para las películas moldeadas.

Ejemplo	hPP H357-09R (%)	MAHPECON C1 (%)	CBC 1 (%)	CBC 2 (%)	AFFINITY 8200 (%)	EG	AFFINITY PL1850 (%)	HDPE KS10100 (%)	Irganox B225 (%)
A		20		0			80		0,2
1		20	20				60		0,2
2		20		20			60		0,2
3		20		30			50		0,2
4		20		40			40		0,2
5		20		50			30		0,2
6	25	20		40			15		0,2
7		20		20	20			40	0,2
8		20		40	20			20	0,2

5 Para comparar con la formulación de capa de unión basada en INFUSE OBC, se mezcla INFUSE OBC 9500 (OBC) con INFUSE OBC 9500 injertado con MAH (MAH-g-OBC) o con MAHPECONC1. Para preparar MAH-g-OBC, se usa un ZSK-92 Megacompounder con 11 barriles (45 l/D). La resina OBC se alimenta con un dispositivo de alimentación K-Tron T-60. Se inyecta MAH en el barril 3, puerto 1 usando una bomba de Lewa. Se inyectó la mezcla peróxido/mezcla de aceite (50/50 peso/peso) en el barril 3, puerto 2 usando una bomba con pistón Prominent Sigma. Se fija la temperatura de barril en 80 °C para la zona 1 y 225 °C para la zona 2 a 11. Se usa un sistema de bomba de vacío para la desvolatilización del barril 9. El valor de RPM del tornillo es 200 a 300, siendo el momento de 56 % a 61 %. La tasa de alimentación para OBCI se fija en 680,4 kg/h (1500 libras/h). La formulación de alimentación es una mezcla de 1,70 % de MAH, 0,20 % de peróxido/aceite mineral (50/50 peso/peso). El nivel de injerto de MAH final es de un 1,1 % y el índice en masa fundida de MAH-g-OBC es de 3,0 (2,16 kg , 190 °C). Para la fabricación del molde, se mezcla en seco OBC con MAH-g-OBC o con MAHPECONC1.

Proceso de película moldeada

15 Se someten a extrusión películas de cinco capas con una estructura A/B/C/B/A (Figura 4) en la Línea de Moldeo de 5-Capas de Collins. El espesor total de película es de 150 um, en el que A es la capa de superficial (40 um), B es la capa de unión (10 um) y C es la capa de barrera (50 um). Se usa Polyamide UBE 5033B como capa de barrera, y Dow PP R7051-10 N (10 MFR) como capa superficial. La línea tiene 5 dispositivos de extrusión. Se usan los dispositivos de extrusión 1 y 5 para las capas superficiales, los dispositivos 2 y 4 se usan para las capas de unión y el dispositivo de extrusión 3 se usa para la capa de barrera. Los perfiles de temperatura del dispositivo de extrusión se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de dispositivo de extrusión para la película moldeada

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura (°C)	
N.º 1 y N.º 5 (para la capa de PP)	Zona 01	Punto de referencia	180
	Zona 02	Punto de referencia	225
	Zona 03	Punto de referencia	235
	Zona 04	Punto de referencia	240
	T-Fusión	Real	228

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura (°C)	
N.º 2 y N.º 4 (para la capa de unión)	Zona 01	Punto de referencia	180
	Zona 02	Punto de referencia	225
	Zona 03	Punto de referencia	235
	Zona 04	Punto de referencia	240
	Zona 05	Punto de referencia	240
	T-Fusión	Real	227
Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura (°C)	
N.º 3 (para la capa de Poliamida)	Zona 01	Punto de referencia	210
	Zona 02	Punto de referencia	240
	Zona 03	Punto de referencia	250
	Zona 04	Punto de referencia	250
	Zona 05	Punto de referencia	250
	T-Fusión	Real	243

5 Las formulaciones para las capas de unión usadas para la película moldeada se muestran en la Tabla 6. El Ej. A1 y el Ej. 1-5 contienen un plastómero de poliolefina tal y como viene representado por AFFINITY PL 1850. En estos ejemplos, la carga de MAH-g-HDPE (MAHPECONC1) se mantiene constante. Antes del proceso de retorta, Ej. A1 y Ej. 1-5 muestran una adhesión entre capas excelente que varía de 13 a 15 N/15 mm. Tras la retorta, no obstante, la adhesión para Ej. A1 se vuelve pobre. Añadiendo un 20 % de CBC1 (Ej. 1) a la formulación de capa de unión se mejora significativamente la propiedad de adhesión tras la retorta. En Ej. 2-5, la cantidad de CBC2 aumenta de un 20 % a un 50 %. El valor de adhesión aumenta a medida que la concentración de CBC2 aumenta. Cuando la concentración de CBC2 en la formulación de la capa de unión aumenta entre un 40 % (Ej. 4) y un 50 % (Ej. 5), el valor de adhesión tras la retorta es comparable a la capa de unión basada en polipropileno (Ej. B). Ej. 4 y 5 muestran buena suavidad tras la retorta.

10 En el Ej. 6, además se añade un 25 % de polipropileno a CBC2. Se logra un valor de adhesión entre capas de 6,1 N/15 mm tras la retorta. En Ej. 7 y 8, se sustituye un plastómero de poliolefina tal y como viene representado por AFFINITY PL1850 por HDPE KS10100. Con un 40 % de CBC2 añadido a Ej. 8, se logra un excelente valor de adhesión de 9,4 N/15 mm tras la retorta. Ej. 8 muestra una buena suavidad de película tras la retorta.

15 Los ejemplos comparativos (A2 y A3) basados en la formulación de INFUSE OBC muestran buena adhesión antes y después de la retorta; no obstante, la película tiene varias arrugas como resultado de la retracción tras la retorta. Ej. A3 tiene elevada turbidez tras la retorta como resultado de la fusión y recristalización durante el proceso de retorta.

En términos de turbidez, Ej. 5 es mejor que Ej. B, mientras que Ej. 8 es comparable a Ej. B.

20

ES 2 617 728 T3

Tabla 7. Adhesión entre capas y resultados de turbidez de las películas moldeadas (siendo la capa superficial PP R7051-10 N y siendo la capa de núcleo Polyamide UBE 5033B)

Ejemplo	Formulaciones de capa de unión							Adhesión (N/15 mm)		Turbidez (%)	
	hPP H357-09R (%)	MAHPEC-ONC1 (%)	CBC1 (%)	CBC2 (%)	AFFINITY EG8200 (%)	AFFINITY PL1850 (%)	HDPE KS10100 (%)	Antes de retorta	Después de retorta	Antes de retorta	Después de retorta
A1		20		0		80		12,9	0,8	2,5	11,9
1		20	20			60		14,1	6,2	2,3	12,6
2		20		20		60		13,5	3,6	2,6	8,4
3		20		30		50		13,8	5,6	2,3	8,9
4		20		40		40		13,7	7,5	2,7	9,6
5		20		50		30		15,1	11,0	2,5	9,4
6	25	20		40		15		4,1	6,1	2,7	13,1
7		20		20	20		40	13,2	1,2	3,9	14,7
8		20		40	20		20	14,0	9,4	3,4	13,9
A2	80 % de INFUSE OBC 9500 + 20 % de MAH-g-INFUSE							10,0	6,1	5,2	16,0
A3*	80 % de INFUSE OBC 9500 + 20 % de MAHPECONC1							10,1	7,8	12,3	47,1
B	ADMER QF 551							14,2	9,6	3,3	13,8

*Capa superficial es copolímero aleatorio PP R35208-R, 8 MFR

Ejemplos de Película Soplada

5 Formación de compuestos de formulaciones de capa de unión

Se someten las mezclas de las formulaciones de capa de unión usadas para los ensayos de película soplada a formación de compuestos en un dispositivo de extrusión de husillo gemelar Coperion ZSK 26. El diámetro de husillo es de 25,5 mm con una profundidad de vuelo de 4,55 mm. Se usan una tasa de alimentación de 22,7 kg/h (50 libras/h) y un valor de RPM de husillo de 500. La longitud de barril es 100 mm, comprendiendo 15 barriles para todo la sección de proceso. Se usan los siguientes ajustes de temperatura en el proceso de extrusión. Se calientan las zonas 1-2 a 140 °C, y las otras zonas y la boquilla a 190 °C. Se somete a extrusión el material sometido a formación de compuestos a través de una boquilla con dos orificios en el interior de un baño de agua fría de 4,9 metros de largo (16 pies). Después, se hacen pasar los filamentos a través de una Cuchilla de Aire Berlyn para retirar el exceso de agua. Una vez que se han enfriado y secado los filamentos, se someten a formación de pellas con un dispositivo de formación de pellas de corte lateral Lab Tech.

Tabla 8. Formulaciones de capa de unión para películas sopladas

Ejemplo	MAHPECONC1	MAHPECONC2	MAHPPCONC	CBC3	ENGAGE 8150	ELITE 5100G	ELITE 5940GB225	B225
9, 14	20	0	0	50	20	0	10	0,2
10	20	0	0	50	20	10	0	0,2
11,15	20	0	0	60	20	0	0	0,2
12	0	12	0	60	20	0	8	0,2

ES 2 617 728 T3

Ejemplo	MAHPECONC1	MAHPECONC2	MAHPPCONC	CBC3	ENGAGE 8150	ELITE 5100G	ELITE 5940GB225	B225
13	0	0	20	60	20	0	0	0,2
16	20	0	0	80	0	0	0	0,2

Proceso de película soplada en una Línea de Película Soplada Lab Tech

5 Se someten a soplado películas de cinco capas en una estructura AB/CB/A en una Línea de Película Soplada de 5-Capas Lab Tech. El diámetro de la boquilla de extrusión es de 75 mm y la distancia de separación de la boquilla es de 2 mm. La relación de soplado (BUR) es de 2,7 y la anchura aplanada es de 32,3 cm (12,7 pulgadas). La velocidad de contacto es de 4,1 m/mm (13,5 pies/min.). El espesor total de película es de 100 um, en el que A es la capa superficial, B es la capa de unión y C es la capa de barrera. Se usa Dow PP 6D83K como capa superficial. Se usan tanto Poliamida como EVOH como capa de barrera. Cuando se usa poliamida Ultramid™ C33L01 como capa de barrera, la estructura de capa es AB/CB/A (30/10/2/10/30 um). Cuando se usa EVOH EVAL™ H171B como capa de barrera, la estructura de capa es AB/CB/A (35/10/10/10/35 um). La línea tiene 5 dispositivos de extrusión. Se usan los dispositivos de extrusión 1 y 5 para las capas superficiales, los dispositivos 2 y 4 se usan para las capas de unión y el dispositivo de extrusión 3 se usa para la capa de barrera. Los perfiles de temperatura del dispositivo de extrusión se muestran en la Tabla 9 para las muestras con poliamida como barrera. Los perfiles de temperatura del dispositivo de extrusión se muestran en la Tabla 10 para las muestras con EVOH como barrera.

15 Tabla 9. Condiciones del dispositivo de extrusión para Línea de Película Soplada Lab Tech para muestras con capa de poliamida.

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura	((°F))	(°C)
Dispositivos de extrusión 1 y 5: PP (6D83K)	Zona 01	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 02	Punto de referencia	(425)	218
	Zona 03	Punto de referencia	(385)	196
	Zona 04	Punto de referencia	(385)	196
	Boquilla	Punto de referencia	(430)	221
Dispositivos de extrusión 2 y 4: Boquilla	Zona 01	Punto de referencia	(375)	191
	Zona 02	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 03	Punto de referencia	(385)	196
	Boquilla	Punto de referencia	(430)	221
Dispositivo de extrusión 3: Polyamide (Ultramid™ C33L01 o Polyamide UBE 5033B)	Zona 01	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 02	Punto de referencia	(450)	232
	Zona 03	Punto de referencia	(450)	232
	Boquilla	Punto de referencia	(450)	232

Tabla 10. Condiciones del dispositivo de extrusión para Línea de Película Soplada Lab Tech para muestras con capa de EVOH

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura	((°F))	(°C)
Dispositivos de extrusión 1 y 5: PP (6D83K)	Zona 01	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 02	Punto de referencia	(425)	218
	Zona 03	Punto de referencia	(385)	196
	Zona 04	Punto de referencia	(385)	196
	Boquilla	Punto de referencia	(430)	221
Dispositivos de extrusión 2 y 4: Boquilla	Zona 01	Punto de referencia	(375)	191
	Zona 02	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 03	Punto de referencia	(385)	196
	Boquilla	Punto de referencia	(430)	221
Dispositivo de extrusión 3: EVOH (EVAL™ H171B)	Zona 01	Punto de referencia	(330)	166
	Zona 02	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 03	Punto de referencia	(400)	204
	Boquilla	Punto de referencia	(430)	221

5 Los resultados de adhesión y turbidez para estructuras de película soplada que contienen poliamida se muestran en la Tabla 11. Los Ej. 9 a 13 muestran una propiedad de adhesión excelente antes y después de la retorta en comparación con las capas de unión basadas en PP (Ej. C y D). Se aprecia que Ej. 9-11 usa MAH-g-HDPE (MAHPECONC1) como poliolefina injertada con MAH, Ej. 12 usa MAH-g-HDPE (MAHPECONC2) como poliolefina injertada con MAH, mientras que Ej. 13 usa MAH-g-PP (MAHPPCONC) como poliolefina injertada con MAH. Ej. 16 contiene únicamente MAH-g-HDPE (MAHPECONC1) y CBC 3 no contiene un elastómero. En términos de turbidez, Ej. 9-13 tienen un valor de un 6 % a un 8 % antes de la retorta y de un 13 a un 15 % después de la retorta. Ej. 9-13 también muestran buena suavidad de película tras la retorta.

Tabla 11. Resultados de adhesión entre capas de unión y turbidez de películas sopladas producidas en Línea Lab Tech (siendo la capa de barrera Polyamide C33L01).

Ejemplo	Formulaciones de capa de unión							Adhesión (N/15 mm)		Turbidez (%)	
	MAHPECO NC1	MAHPECO NC2	MAHPPCO NC	CB C3	ENGAGE 8150	ELITE 5100G	ELITE0 5940G	Antes de retorta	Después de retorta	Antes de retorta	Después de retorta
9	20	0	0	50	20	0	10	11,1	10,5	8,3	14,8
10	20	0	0	50	20	10	0	10,9	9,4	7,9	13,8
11	20	0	0	60	20	0	0	12,6	10,1	8,3	14,7
12	0	12	0	60	20	0	8	10,3	11,4	6,9	13,9

ES 2 617 728 T3

Ejemplo	Formulaciones de capa de unión							Adhesión (N/15 mm)		Turbidez (%)	
	MAHPECO NC1	MAHPECO NC2	MAHPPCO NC	CB C3	ENGAGE 8150	ELITE 5100G	ELITE0 5940G	Antes de retorta	Después de retorta	Antes de retorta	Después de retorta
13	0	0	20	60	20	0	0	12,2	9,3	5,8	13,7
16*	20	0	0	80	0	0	0	6,1	5,1	6,7	13,1
C	TY2451							7,9	6,9	10,2	15,0
D*	PPTIE1							7,9	6,1	6,9	13,1

Para Ej. 16 y D, la capa de barrera es poliamida UBE 5033B.

Los resultados de adhesión y turbidez para estructuras de película soplada que contienen EVOH (EVAL™ H171B) se muestran en la Tabla 12. Los Ej. 14 y 15 muestran una propiedad de adhesión antes y después de la retorta en comparación con la capa de unión basada en PP (Ej. E).

5 Tabla 12. Resultados de turbidez y adhesión entre capas de películas sopladas producidas en una Línea Lab Tech (siendo la barrera EVOH EVAL™ H171B).

Ej.	Formulaciones de capa de unión							Adhesión (N/15 mm)	
	MAHPECONC 1	MAHPECONC 2	MAHPPCON C	CBC 3	ENGAG E 8150	ELIT E 5100 G	ELIT E 5940 G	Antes de retorta	Después de retorta
14	20	0	0	50	20	0	10	8,7	10,6
15	20	0	0	60	20	0	0	5,2	8,3
E	TY2451							2,7	2,5

Proceso de película soplada en una Línea de Película Soplada Alpine

10 Se someten a soplado películas de cinco capas con una estructura A/B/C/B/D en una Línea de Película Soplada de 7 capas Alpine. La capa A es una capa sellante, B es una capa de unión, C es la capa de barrera y D es la capa superficial. Se usa PP 6D83K como capa A sellante. Se usan tanto Polyamide (Ultramid™ C40LN07) como EVOH (EVAL™ F171B) como capa de barrera C. Se usa PP H110-02 N como capa superficial D. El diámetro de la boquilla de extrusión es de 250 mm y la distancia de separación de la boquilla es de 2 mm. El rendimiento de la boquilla es de 202,7 kg/m (11,35 libras por pulgada) de circunferencia de boquilla. La proporción de soplado (BUR) es de 2,5 y la proporción de extracción es de 7,86. Se preparan espesores totales de película de 100 um y 50 um. La velocidad de separación es de 14,2 m/min (46,5 pies/minuto) para una película de 100 um de espesor, mientras que la velocidad de separación es de 28,3 m/min (93,0 pies/minuto) para una película de 50 um de espesor. Cuando se usa poliamida C40LN07 como capa de barrera, la estructura de capas es A/B/C/B/D (34/6/20/6/34 %). Cuando se usa EVOH F171B como capa de barrera, la estructura de capa es A/B/C/B/D (39/6/10/6/39 %). La línea tiene 7 dispositivos de extrusión. Los dispositivos de extrusión 1 y 2 se usan para la capa A sellante, los dispositivos de extrusión 3 y 5 se usan para las capas de unión B, el dispositivo de extrusión 5 se usa para la capa de barrera C y los dispositivos de extrusión 6 y 7 se usan para la capa superficial D. Los perfiles de temperatura del dispositivo de extrusión se muestran en la Tabla 13 para muestras con poliamida como barrera. Los perfiles de temperatura del dispositivo de extrusión se muestran en la Tabla 14 para muestras con EVOH como barrera.

ES 2 617 728 T3

Tabla 13. Condiciones del dispositivo de extrusión para Línea de Película Soplada Lab Tech para muestras con capa de poliamida.

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura	((°F))	(°C)
Dispositivos de extrusión 1 y 2: RCP (6D83K)	Zona 1	Punto de referencia	(150)	66
	Zona 2-5	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 6-8	Punto de referencia	(450)	232
Dispositivos de extrusión 3 y 5: Boquilla	Zona 1	Punto de referencia	(70)	21
	Zona 2-5	Punto de referencia	(380)	193
	Zona 6-7	Punto de referencia	(450)	232
Dispositivo de extrusión 4: Polyamide (Ultramid™ C40LN07)	Zona 1	Punto de referencia	(350)	177
	Zona 2-5	Punto de referencia	(425)	218
	Zona 6-8	Punto de referencia	(450)	232
Dispositivos de extrusión 6 y 7: PP (H110)	Zona 1	Punto de referencia	(350)	177
	Zona 2-5	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 6-8	Punto de referencia	(450)	232
Boquilla	Punto de referencia		(450)	232

5 Tabla 14. Condiciones del dispositivo de extrusión para Línea de Película Soplada Lab Tech para muestras con capa de EVOH.

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura	((°F))	(°C)
Dispositivos de extrusión 1 y 2: RCP (6D83K)	Zona 1	Punto de referencia	(150)	66
	Zona 2-5	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 6-8	Punto de referencia	(450)	232
Dispositivos de extrusión 3 y 5: Boquilla	Zona 1	Punto de referencia	(70)	21
	Zona 2-5	Punto de referencia	(380)	193
	Zona 6-7	Punto de referencia	(450)	232
Dispositivo de extrusión 4: EVOH (EVAL™ F171B)	Zona 1	Punto de referencia	(315)	157
	Zona 2-3	Punto de referencia	(415)	213
	Zona 4-5	Punto de referencia	(420)	216
	Zona 6-8	Punto de referencia	(450)	232

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura	((°F))	(°C)
Dispositivos de extrusión 6 y 7: PP (H110)	Zona 1	Punto de referencia	(350)	177
	Zona 2-5	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 6-8	Punto de referencia	(450)	232
Boquilla	Punto de referencia		(450)	232

5 Los resultados de ensayo para películas de 100 um de espesor que contienen la capa de poliamida producidas en una Línea de Película Soplada Alpine se muestran en la Tabla 15. La desviación típica del ensayo de adhesión se muestra entre paréntesis. Los Ej. 16 a 18 muestran la resistencia a la adhesión comparable antes y después de la retorta en comparación con las capas de unión basadas en PP (Ej. F, G y H). La turbidez de los Ej. 16-18 es similar también a los ejemplos comparativos. Ej. 9-13 también muestran buena suavidad de película tras la retorta.

10 Se lleva a cabo microscopía óptica para identificar la interfaz de deslaminado. Como se muestra en la Figura 5, el examen de las secciones de corte transversal óptico a partir de estructura sometidas a ensayo de despegado indica que el fallo tiene lugar en la misma ubicación para los Ej. 16, 18 y H. Se observan fallos de adhesión a lo largo de la frontera de la interfaz entre la capa de poliamida y la capa de unión.

Tabla 15. Resultados de turbidez y adhesión entre las capas de películas de 100 um producidas en una Línea de Película Soplada Alpine (siendo la capa de barrera Polyamide C40LN07).

Ejemplo	MAHPECONC1	MAHPECONC2	CBC3	ENGAGE 8150	ELITE 5940G	Adhesión media (N/5nmm)		Turbidez media (%)	
						Antes de retorta	Después de retorta	Antes de retorta	Después de retorta
16	20		50	20	10	7,6 (2,1)	9,1 (0,6)	16,5	18,0
17	20		60	20		9,1 (0,1)	8,6 (0,2)	16,6	17,6
18		12	60	20	8	8,5 (0,2)	13,0 (0,6)	16,4	17,6
F	TY 2551					9,5 (0,5)	9,8 (0,4)	19,2	21,7
G	PPTIE1					9,7 (2,0)	9,0 (0,3)	16,2	17,6
H	ADMER QF551					8,3 (0,6)	8,4 (0,2)	16,8	18,6

15 Los resultados de adhesión para películas de 100 um de espesor que contienen una capa de EVOH (EVAL™ F171B) producidas en una Línea de Película Soplada Alpine se muestran en la Tabla 16. La desviación típica del ensayo de adhesión se muestra entre paréntesis. Los Ej. 19 a 21 muestran una adhesión más fuerte, tanto antes como después de retorta, que la capa de unión basada en PP (Ej. I a K).

ES 2 617 728 T3

Tabla 16. Resultados de turbidez y adhesión entre capas de películas sopladas producidas en una Línea Alpine (siendo la capa de barrera EVOH EVAL™ F171B).

Ejemplo	MAHPECON1	MAHPECON2	CBC3	ENGAGE 8150	ELITE 5940G	Adhesión (N/15mm)		Turbidez media (%)	
						Antes de retorta	Después de retorta	Antes de retorta	Después de retorta
19	20		50	20	10	9,1 (0,3)	9,8 (0,7)	18,5	19,4
20	20		60	20		9,1 (0,3)	9,7 (0,3)	17,5	18,1
21		12	60	20	8	9,1 (0,6)	9,2 (0,3)	16,4	18,4
I	TY 2551					5,6 (0,2)	5,1 (0,1)	20,1	20,1
J	PPTIE1					6,4 (0,4)	5,6 (0,1)	17,2	16,7
K	ADMER QF551					8,1 (0,5)	7,3 (0,1)	17,1	18,6

Película soplada en Línea de Película Soplada Lab Tech para estructura basada en PE

- 5 Se llevó a cabo un ensayo de capa de unión de polietileno/poliamida para someter a ensayo si la invención se podía usar como capa de unión para polietileno/poliamida. Se sometieron a soplado películas de cinco capas con estructuras A/B/C/B/A en una Línea de Película Soplada de 5-Capas Lab Tech. El diámetro de la boquilla de extrusión fue de 75 mm y la distancia de separación de la boquilla fue de 2 mm. La proporción de soplado (BUR) fue de 2,5 y la anchura aplanada de 0,30 metros (11,6 pulgadas). La velocidad de separación fue de 4,4 m/minuto (14,5 pies/minuto). El espesor total de película fue de 100 um, en el que A fue la capa superficial, B fue la capa de unión y C fue la capa de barrera. Se usó DOWLEX 2045G como capas superficiales. Se usó Polyamide Ultramid™ C33L01 como capa de barrera. La estructura de capa fue A/B/C/B/A (30/10/20/10/30 um). La línea tuvo 5 dispositivos de extrusión. Los dispositivos de extrusión 1 y 5 se usaron para las capas superficiales, los dispositivos de extrusión 2 y 4 para las capas de unión y el dispositivo de extrusión 3 para las capas de barrera. Los perfiles de temperatura del dispositivo de extrusión se muestran en la Tabla 17. Condiciones del dispositivo de extrusión para la Línea de Película Soplada Lab Tech para estructuras de polietileno/poliamida.

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura	((°F))	(°C)
Dispositivos de extrusión 1 y 5: DOWLEX 2045G	Zona 01	Punto de referencia	(375)	190
	Zona 02	Punto de referencia	(420)	215
	Zona 03	Punto de referencia	(375)	190
	Zona 04	Punto de referencia	(375)	190
	Boquilla	Punto de referencia	(430)	221
Dispositivos de extrusión 2 y 4: Boquilla	Zona 01	Punto de referencia	(375)	190
	Zona 02	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 03	Punto de referencia	(390)	199
	Boquilla	Punto de referencia	(420)	215

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura	((°F))	(°C)
Dispositivo de extrusión 3: Polyamide (Ultramid™ C33L01)	Zona 01	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 02	Punto de referencia	(450)	232
	Zona 03	Punto de referencia	(450)	232
	Boquilla	Punto de referencia	(450)	232

5 Las capas de unión de la invención, las capas de unión basadas en PP y las capas de unión basadas en PE se comparan en la Tabla 18. Para las capas de unión de PE/poliamida, el nivel mínimo de adhesión aceptable para películas de 101,6 µm (4 milésima de pulgada) está por encima de ~7 N/15mm. Como se puede apreciar en la Tabla 18, las capas de unión basadas en PP, Ej. L y M no cumplen el requisito de adhesión, mientras que los Ej. 22 y 23 de la invención y las capas de unión basadas en PE comercial (Ej. N y O) pasan el requisito de adhesión.

10 La comparación de los fallos de ensayo de despegado reveló diferencias en la ubicación del deslaminado, Figura 6. El fallo de la interfaz adhesiva entre la capa de unión y la capa de poliamida tuvo lugar para formulaciones preparadas con la capa de unión 23 de la invención, Figura 6a. Se observó la misma ubicación de deslaminado para la capa AMPLYFY TY 1353 de unión basada en PE (Ej. N), Figura 6c. Por el contrario, para una capa de unión basada en PP, Ej. L, tuvo lugar el fallo adhesivo entre la capa externa DOWLEX 2045G y la capa de unión basada en PP, Figura 9b. La escasa compatibilidad entre PP y PE hizo que la interfaz de unión/DOWLEX 2045G fuera una unión débil y un punto de fallo.

Tabla 18. Resultados de películas sopladas que consisten en DOWLEX 2045G como capas superficiales

Categoría	Ej.	MAHPECONC1	CBC3	ENGAGE 8150	ELITE 5940G	Adhesión (N/15 mm)	Turbidez (%)
Capa de unión de la invención	22	20	50	20	10	7,5	12,3
	23	20	60	20	0	7,1	12,6
Capa de unión basada en PP	L	ADMER QF 551				5,7	12,4
	M	AMPLIFY TY 2551				5,3	13,8
Capa de unión basada en PE	N	AMPLIFY TY 1353				7,8	14,7
	O	AMPLIFY TY 1228B				8,9	13,8

15

Ejemplo de Termoconformación

20 Se llevó a cabo un ensayo de termoconformación para evaluar si la invención se podía usar como capa de unión para la aplicación de termoconformación. Se sometieron a soplado películas de siete capas en estructuras AB/C/D/CB/E en una Línea de Película Soplada de 7-Capas Alpine. La capa A es la capa sellante (RCP 6D83K), B es la capa de unión, C es la Poliamida (Ultramid™ B36 01), D es EVOH (EVAL™ LR171B) y E es PP H110-02 N. La estructura de capas es A/B/C/D/CB/E (22.5 % / 7.5 % / 12.5 % / 15.0 % / 12.5 % / 7.5 % / 22.5 %). El espesor de película es de 152 µm (6 milésimas de pulgada). El rendimiento total es de 192,8 kg/h (425 libras/h). El diámetro de la boquilla de extrusión es de 250 mm y la separación de la boquilla es de 2 mm. El rendimiento de la boquilla es de 244,7 kg/h (13,7 libras por pulgada) de circunferencia de boquilla. La proporción de soplado (BUR) es de 2,5 y la proporción de extracción es de 5,24. Se prepara un espesor total de película de 152,4 µm (6 milésimas de pulgada). La velocidad de separación es de 10,9 m/min (35 pies/min). La línea tiene 7 dispositivos de extrusión. Se usa el dispositivo de extrusión 1 para la capa sellante A, y se usan los dispositivos de extrusión 2 y 6 para las capas de unión B, los dispositivos de extrusión 3 y 5 para la capa C, el dispositivo de extrusión 4 para la capa D y el dispositivo de extrusión 7 para la capa E. Los perfiles de temperatura del dispositivo de extrusión se muestran en la Tabla 19.

25

30

Tabla 19. Condiciones del dispositivo de extrusión para Línea de Película Soplada Alpine para ensayo de termoconformación.

Dispositivos de extrusión	Zonas	Temperatura	((°F))	(°C)
Dispositivos de extrusión 1 y 7	Zona 1	Punto de referencia	(70)	21
	Zona 2-5	Punto de referencia	(380)	193
	Zona 6-8	Punto de referencia	(450)	232
Dispositivos de extrusión 2 y 6	Zona 1	Punto de referencia	(70)	21
	Zona 2-5	Punto de referencia	(350)	177
	Zona 6-7	Punto de referencia	(400)	204
Dispositivos de extrusión 3 y 5	Zona 1	Punto de referencia	(420)	216
	Zona 2-8	Punto de referencia	(500)	260
Dispositivo de extrusión 4	Zona 1	Punto de referencia	(400)	204
	Zona 2-5	Punto de referencia	(450)	232
	Zona 6-8	Punto de referencia	(460)	238
Boquilla	Punto de referencia		(500)	260

5 Se sometieron posteriormente las películas sopladas a termoconformación en una máquina de termoconformación de Multivac R530. La profundidad de conformación es de 63,5 mm. La temperatura de la boquilla es de 135 °C, con 7 segundos de tiempo de residencia para el calentamiento y 5 segundos de tiempo de residencia para la conformación. Tras la extracción, se forma una dimensión de cubeta de 18 (longitud) x 12 (anchura) x 6 (profundidad) cm. La película de la parte inferior de la cubeta conformada tiene un espesor de 25,4 µm (1,0 milésima de pulgada). Se llevan a cabo el ensayo de adhesión y termo sellado en la película tomada de la parte inferior de las cubetas formadas.

10 Tras la termoconformación, la capa de unión de la invención Ej. 24 tiene un valor de adhesión de 2,4 N/15 mm antes de retorta, que es comparable con el Ejemplo P de capa de unión basada en PP (2,9 N/15 mm). Tras la retorta, Ej. 24 muestra una adhesión significativamente mayor que el ejemplo comparativo P.

Tabla 20. Adhesión de películas tomadas de la parte inferior de las cubetas termoconformada.

Categoría	Ej.	MAHPECONC1	CBC4	AFFINITY EG 8100	Irganox B215	Adhesión antes de retorta	Adhesión tras retorta (N/15 mm)
Unión de la invención	24	20	59,82	20	0,18	2,4	6,3
Unión basada en PP	P	AMPLIFY TY 2551				2,9	4,4

15 La resistencia al termo sellado de las películas termoconformadas tomadas de la parte inferior de las cubetas termoconformadas se muestra en la Figura 7. La resistencia al sellado del Ej. 24 es significativamente mayor que la del ejemplo comparativo P.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura de multicapa que comprende una capa de poliolefina que es la Capa A, una capa de unión que es la Capa B, y una capa de barrera que es la Capa C, presentando cada una de las capas superficies de caras en contacto adherente con la otra capa, en la que:
- 5 la Capa A tiene una superficie de cara superior y una superficie de cara inferior y comprende polipropileno;
- La Capa B tiene una superficie de cara superior y una superficie de cara inferior y comprende:
- a) un material compuesto copolimérico de bloques cristalino (CBC) que comprende:
- i) un polímero de etileno (EP) que comprende al menos un 90 % en moles de etileno polimerizado;
- 10 ii) un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP) y
- iii) un copolímero de bloques que comprende (a) un bloque polimérico de etileno que comprende al menos un 90 % en moles de etileno polimerizado y (b) un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB);
- b) opcionalmente, un elastómero de poliolefina;
- 15 c) polietileno injertado con anhídrido maleico (MAH-g-PE) o polipropileno injertado con anhídrido maleico (MAH-g-PP); y, opcionalmente,
- d) polipropileno o polietileno; y,
- La Capa C comprende una poliamida (PA) o un alcohol etilen vinílico (EVOH) y tiene una superficie de cara superior y una superficie de cara inferior, estando la superficie de cara superior de la Capa C en contacto adherente con la superficie de cara inferior de la Capa B.
- 20
2. La estructura de multicapa de la reivindicación 1 en la que la Capa B además comprende un elastómero de poliolefina.
3. La estructura de multicapa de la reivindicación 1, en la que la Capa B además comprende un polipropileno.
4. La estructura de multicapa de la reivindicación 1, en la que la Capa B además comprende un polietileno.
- 25 5. La estructura de multicapa de la reivindicación 1, en la que el material compuesto de bloques cristalino de la Capa B está presente en una cantidad de un 20 % en peso a un 90 % en peso basado en el peso total de polímero de la Capa B.
6. La estructura de multicapa de la reivindicación 1, en la que la estructura tiene un espesor de 25 µm (micras) a 2,5 cm.
- 30 7. La estructura de multicapa de la reivindicación 1, en la que la estructura es una película moldeada, una película soplada o una película termoconformada.

FIGURA 1

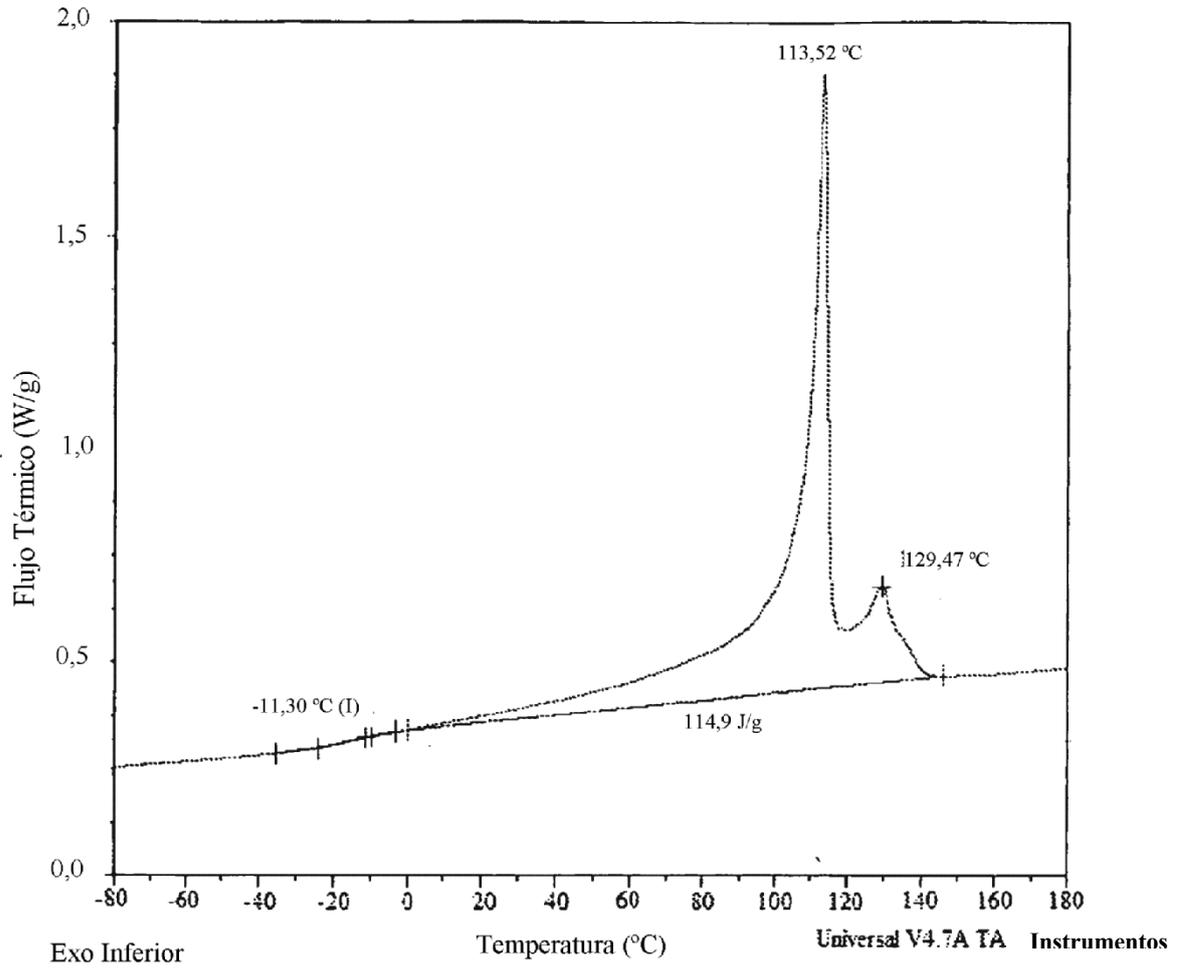


FIGURA 2

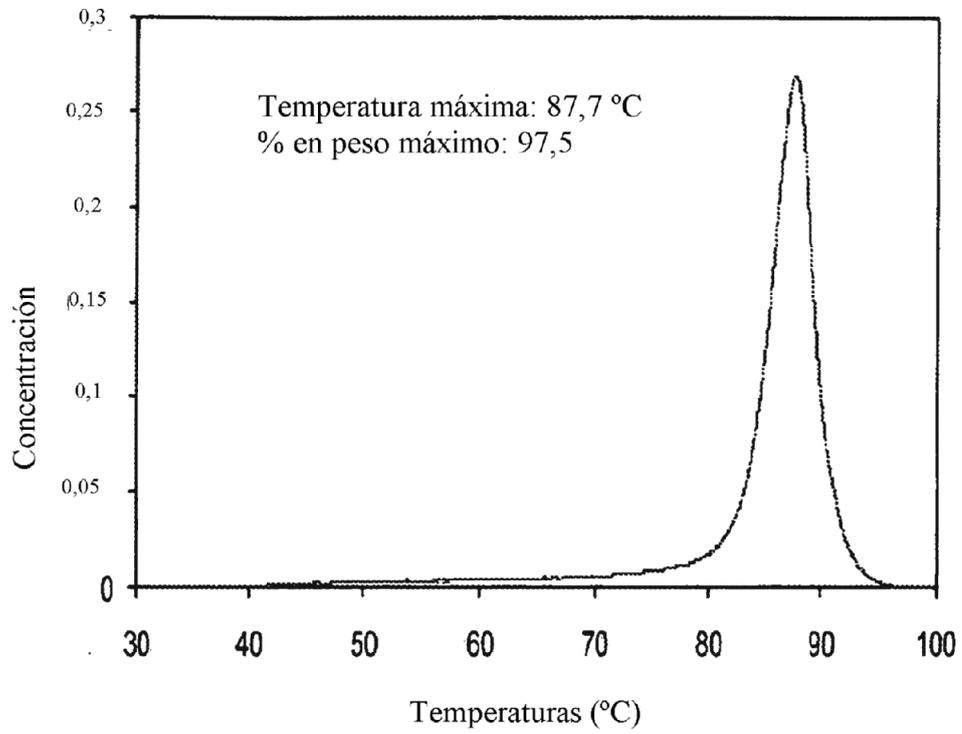


FIGURA 3

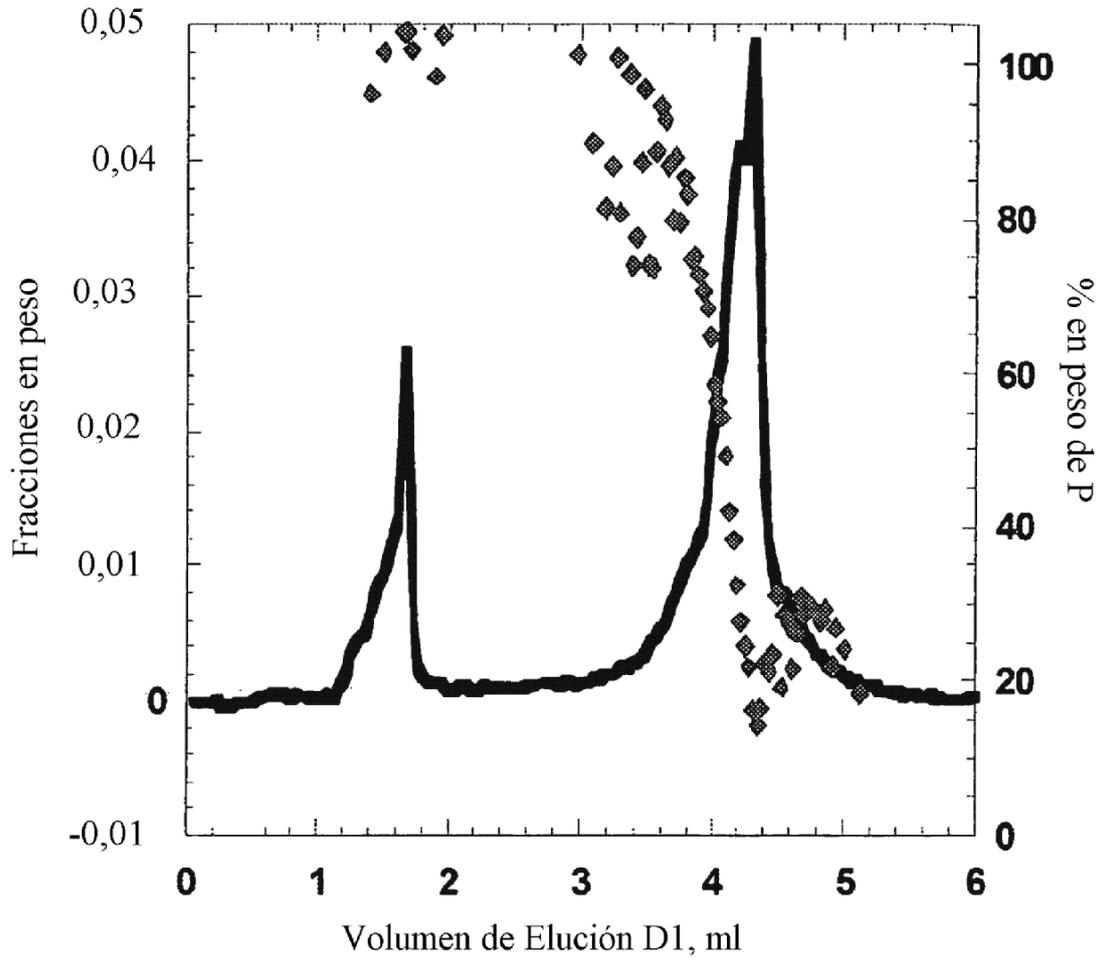


FIGURA 4

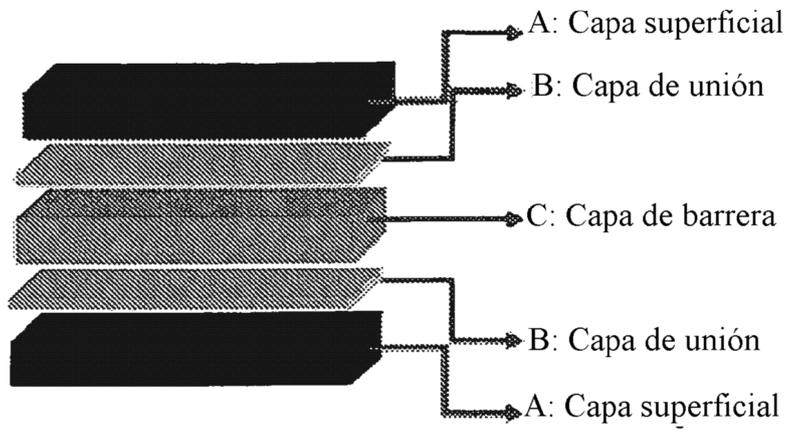


FIGURA 5

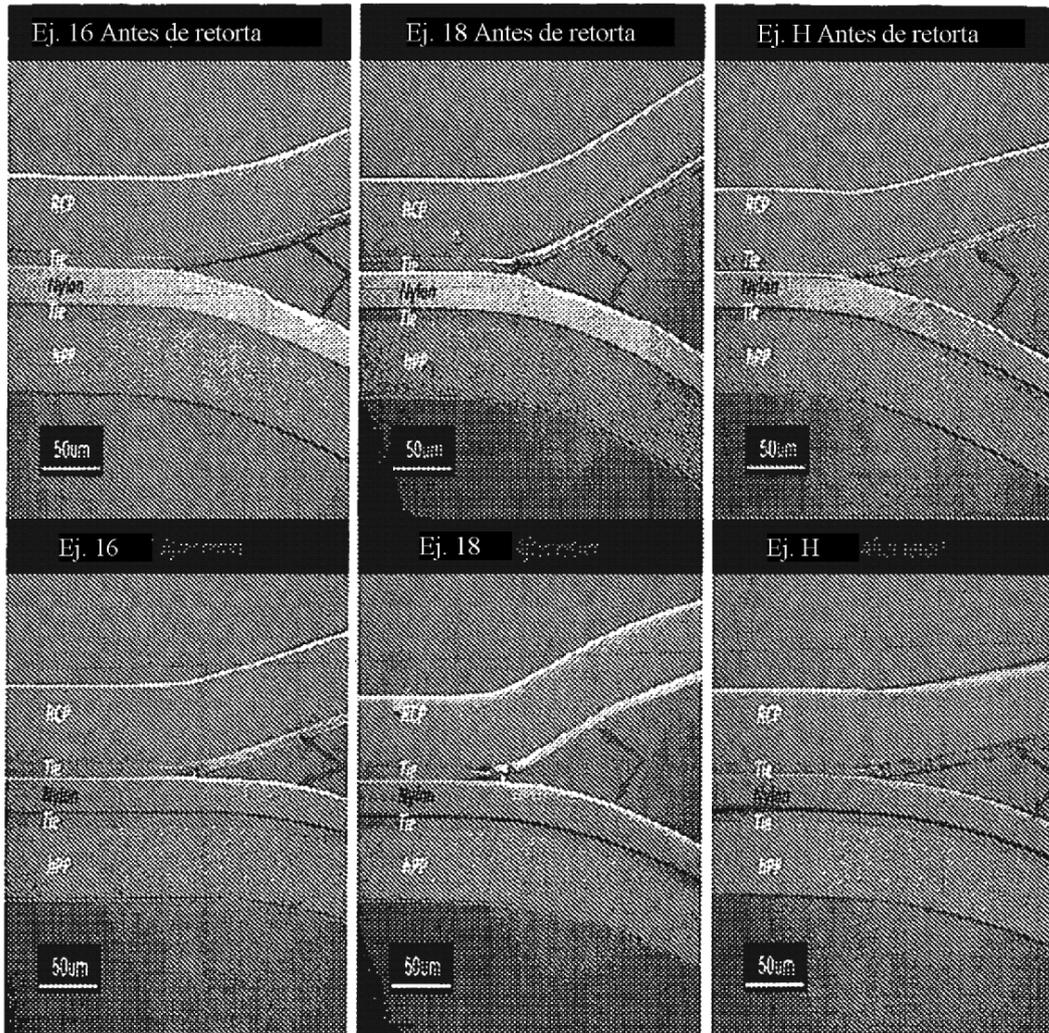


FIGURA 6

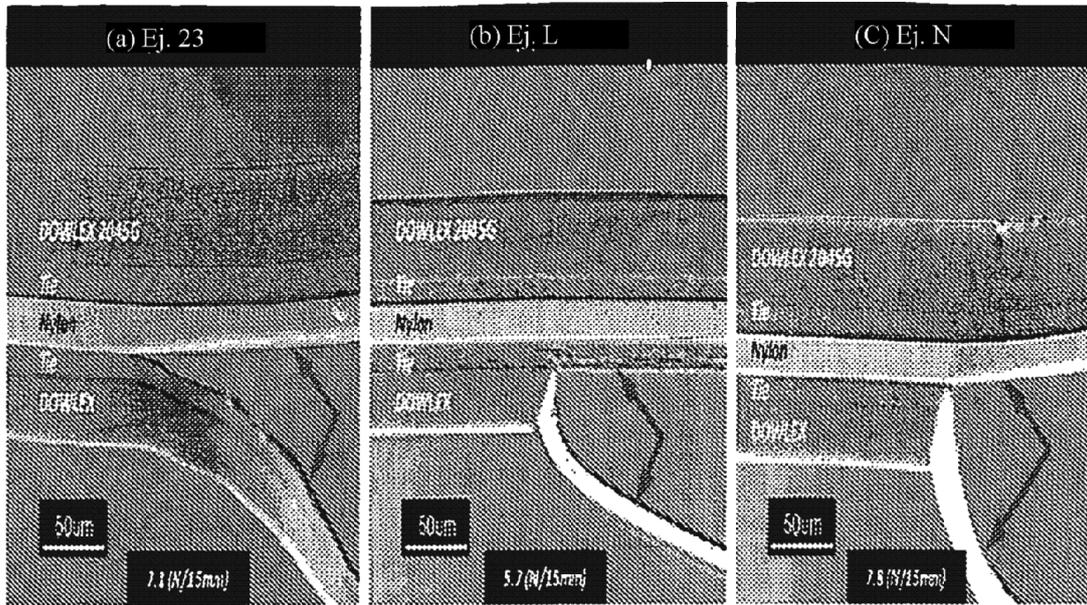


FIGURA 7

