

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 060**

51 Int. Cl.:

<b>B32B 27/08</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/14</b>	(2006.01)
<b>B32B 27/32</b>	(2006.01)
<b>C08F 297/08</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/18</b>	(2006.01)
<b>B32B 1/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 23/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 53/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.09.2011 PCT/US2011/053816**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12044730**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2011 E 11768241 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2622014**

54 Título: **Composición polimérica y capa sellante con la misma**

30 Prioridad:

**30.09.2010 US 388439 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LIANG, WENBIN;  
WALTON, KIM, L. y  
MARCHAND, GARY, R.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 642 060 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**

Composición polimérica y capa sellante con la misma

**Antecedentes**

5 Las películas plásticas encuentran utilidad en una amplia diversidad de aplicaciones de envasado tales como bolsas, recipientes, copas, tubos y bandejas. Con frecuencia, los laminados, películas finas individuales, y las películas de multi-capa que tienen una capa apta para termo-sellado se usan en máquinas de “conformación, llenado y sellado” (FFS). Las máquinas de FFS crean una corriente continua de envases procedentes de la película, pudiéndose cerrar los envases por medio de sellado de película-a-película.

10 Los cierres de sellado de película a película se forman colocando la película entre mordazas opuestas de termo-sellado que aplican presión y también aplican calor por encima de la temperatura de inicio de sellado de la película. Los cierres de termo sellado generados, con frecuencia, son los más fuertes una vez que el sellado se ha enfriado hasta temperatura ambiente. Con el fin de aumentar la capacidad de producción, los envases se llenan con producto antes de que el termo sellado se haya enfriado por completo. De este modo, es necesario que el cierre por termo sellado proporcione la resistencia suficiente de forma muy rápida sin necesidad de enfriar el envase hasta temperatura ambiente. De lo contrario, el cierre por termo sellado se verá comprometido, dando como resultado un producto rechazado, residuo y un gasto adicional.

15 Además, es necesario que las películas usadas en los envases de retorta formen termo sellados que puedan soportar la temperatura elevada que se precisa para la esterilización. Típicamente, los envases de retorta quedan expuestos a temperaturas mayores de 121 °C, o mayores de 130 °C, durante un período ampliado con el fin de esterilizar los contenidos de los mismos.

20 Por tanto, la técnica reconoce la continua necesidad de desarrollar películas mejoradas para aplicaciones de FFS. En particular, existe una necesidad de películas que tengan una baja temperatura de inicio del termo sellado y una fuerte resistencia a la adhesión en caliente en un amplio intervalo de temperaturas con el fin de aumentar la eficiencia de producción para los procedimientos de envasado, tales como los procedimientos de FFS. Existe otra necesidad de películas que tengan resistencia de sellado a temperatura elevada además de las propiedades de película anteriormente mencionadas.

**Sumario**

30 La presente divulgación proporciona una composición polimérica y películas producidas a partir de la misma. Cuando se conforma para dar lugar a una película, la presente composición polimérica exhibe (i) baja temperatura de inicio del termo sellado, (ii) fuerte resistencia a la adhesión en caliente en una amplia ventana de temperaturas, y (iii) elevada resistencia a la adhesión en caliente. Además, la película formada por la presente composición polimérica tiene resistencia de sellado a temperatura elevada apropiada para su uso como película en el envasado de retorta.

La presente divulgación proporciona una composición polimérica.

35 La presente divulgación proporciona una película e incluye una primera capa formada a partir de una composición polimérica que comprende:

(A) un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina;

(B) un polímero basado en etileno;

(C) un material compuesto en forma de bloques que comprende:

40 i) un polímero cristalino basado en propileno;

ii) un polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; y

iii) un copolímero de bloques que comprende un bloque cristalino basado en propileno y un bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina, y

una segunda capa formada por un polímero basado en olefina.

45 La presente divulgación proporciona una bolsa de retorta e incluye una primera capa, una segunda capa, y una tercera capa opcional. La primera capa está formada por una composición polimérica que comprende:

(A) un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina;

(B) un polímero basado en etileno;

(C) un material compuesto en forma de bloques que comprende:

- i) un polímero cristalino basado en propileno;
- ii) un polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; y
- iii) un copolímero de bloques que comprende un bloque cristalino basado en propileno y un bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina, y

5 La segunda capa está formada por un polímero basado en olefina.

Una ventaja de la presente divulgación es una composición polimérica mejorada que proporciona propiedades de termo sellado mejoradas cuando se conforma para dar lugar a una capa de película tal como baja temperatura de inicio del termo sellado, y/o fuerte resistencia de adhesión en caliente en una amplia ventana de temperatura, y/o elevada resistencia a la adhesión en caliente.

10 Una ventaja de la presente divulgación es una película mejorada para aplicación de temo sellado.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en planta de una bolsa de retorta de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

15 La Figura 2 es una vista desde arriba de una película de multi-capa de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La Figura 3 es una vista desde arriba de una película de multi-capa de acuerdo con una realización de la presente divulgación.

La Figura 4 es un gráfico que muestra la resistencia a la adhesión en caliente y la temperatura para muestras comparativas y realizaciones de la presente divulgación.

20 La Figura 5 es un gráfico que muestra la ventana de temperaturas de adhesión en caliente para muestras comparativas y realizaciones de la presente divulgación.

La Figura 6 es un gráfico que muestra la resistencia al termo sellado y la temperatura de sellado para muestras comparativas y realizaciones de la presente divulgación.

25 La Figura 7 es un gráfico que muestra los coeficientes de fricción para muestras comparativas y realizaciones de la presente divulgación.

La Figura 8 es un gráfico que muestra la claridad de las muestras comparativas y realizaciones de la presente divulgación.

La Figura 9 es un gráfico que muestra la resistencia a la adhesión en caliente a 150 °C para muestras comparativas y realizaciones de la presente divulgación.

#### 30 Descripción detallada

##### 1. Composición

La presente divulgación proporciona una composición polimérica. En una realización, se proporciona una composición polimérica que incluye:

(A) un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina;

35 (B) un polímero basado en etileno;

(C) un material compuesto en forma de bloques que comprende:

i) un polímero cristalino basado en propileno;

ii) un polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; y

40 iii) un copolímero de bloques que comprende un bloque cristalino basado en propileno y un bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina.

La composición polimérica puede incluir opcionalmente (D) un polímero basado en olefina y/o (E) aditivos. En una realización, la composición polimérica contiene de un 50 % en peso a un 95 % en peso del componente (A), de un 1 % a un 30 % en peso del componente (B) y de un 1 % en peso a un 30 % en peso del componente (C). El porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición. Se comprende que la cantidad de cada componente (A)-(E) se puede ajustar para dar lugar a un 100 % en peso de la composición polimérica.

45

(A) Interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina

La presente composición contiene un componente (A) de interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina. El interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina es un polímero basado en propileno. Para los fines de la presente divulgación, se considera que etileno es una  $\alpha$ -olefina. Los ejemplos no limitantes de comonómeros apropiados incluyen etileno,  $\alpha$ -olefinas C<sub>4-20</sub>, tales como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno; diolefinas C<sub>4-20</sub>, tales como 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, norbornadieno, 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y dicitclopentadieno; compuestos vinil aromáticos C<sub>8-40</sub> que incluyen estireno, o-, m- y p-metilestireno, divinilbenceno, vinilbifenilo, vinilnaftaleno; y compuestos aromáticos de vinilo C<sub>8-40</sub> con sustitución de halógeno tales como cloroestireno y fluoroestireno. Las  $\alpha$ -olefinas también pueden contener una estructura cíclica tal como ciclohexano o ciclopentano, dando como resultado una  $\alpha$ -olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclohexano) y vinil ciclohexano.

En una realización el interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de propileno/etileno. El copolímero de etileno/propileno contiene de un 1 % en peso a un 40 % en peso de unidades procedentes de etileno (basado en un peso total de copolímero de propileno/etileno). En otra realización, el copolímero de propileno/etileno tiene una densidad de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc, y/o un caudal en masa fundida (MFR) de 0,5 g/10 minutos a 10 g/10 minutos y/o una cristalinidad total de un 10 % a un 40 %, y/o una temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) de 70 °C, o 80 °C, o 90 °C o 95 °C. Los ejemplos no limitantes de copolímero apropiado de propileno/etileno son copolímero de propileno/etileno comercializado bajo el nombre comercial VERSIFY (tal como VERSIFY 2200 y VERSIFY 3200) disponible en The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, y copolímero de propileno/etileno comercializado con el nombre comercial VISTAMAXX, disponible en ExxonMobil Corporation, Irving, Texas.

En una realización, el copolímero de propileno/etileno tiene una densidad de 0,86 g/cc a 0,90 g/cc, y/o un MFR de 1 g/10 minutos a 3 g/10 minutos, y/o una cristalinidad total de un 20 % en peso a un 25 % en peso, y/o un valor de T<sub>m</sub> de 80 °C a 85 °C.

En una realización, el copolímero de propileno/etileno tiene una densidad de 0,86 g/cc a 0,88 g/cc, y/o un MFR de 5 g/10 minutos a 10 g/10 minutos, y/o una cristalinidad total de un 25 % en peso a un 35 % en peso, y/o un valor de T<sub>m</sub> de 80 °C a 90 °C.

En una realización, el copolímero de propileno/etileno es un copolímero de propileno/etileno. En otras palabras, el copolímero de propileno/etileno excluye copolímeros heterofásicos tales como copolímero de impacto de propileno.

En una realización, el interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina tiene una distribución de peso molecular (MWD) de 2,0, o 2,5 a 4,0 a 3,5. En una realización, el interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina es un copolímero de propileno/etileno con un valor de MWD de 2,0, o 2,5 a 4,0 a 3,5.

El polímero basado en propileno puede comprender dos o más realizaciones divulgadas en la presente memoria.

## (B) Polímero basado en etileno

La presente composición polimérica contiene un polímero basado en etileno, componente (B). El polímero basado en etileno puede ser un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno. El comonómero puede ser una  $\alpha$ -olefina tal como una  $\alpha$ -olefina lineal, ramificada o cíclica C<sub>3-20</sub>. Los ejemplos no limitantes de  $\alpha$ -olefina C<sub>3-20</sub> apropiadas incluyen propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Las  $\alpha$ -olefinas también pueden contener una estructura cíclica tal como ciclohexano o ciclopentano, dando como resultado una  $\alpha$ -olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclohexano) y vinil ciclohexano. No obstante no todas las  $\alpha$ -olefinas en el sentido clásico del término, para los fines de la presente divulgación determinadas olefinas cíclicas, tales como norborneno y olefinas relacionadas, en particular 5-etiliden-2-norborneno, son  $\alpha$ -olefinas y se pueden usar en lugar de algunas o la totalidad de las  $\alpha$ -olefinas descritas con anterioridad. Similarmente, estireno y sus olefinas relacionadas (por ejemplo,  $\alpha$ -metilestireno, etc.) son  $\alpha$ -olefinas para los fines de la presente divulgación. Los polímeros de etileno 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, etileno/propileno/monómero de dieno (EPDM) y etileno/buteno/estireno. Los copolímeros pueden ser aleatorios o en forma de bloques.

En una realización, el polímero basado en etileno es polietileno de alta densidad. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "polietileno de alta densidad (o "HDPE") es un polímero basado en etileno que tiene una densidad mayor o igual que 0,941 g/cc. Un ejemplo no limitante de HDPE apropiado es 12450N disponible en Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

En una realización, el HDPE tiene una densidad de 0,941 g/cc a 0,970 g/cc, y/o una cristalinidad de al menos un 55 % y/o una temperatura de fusión de al menos 125 °C, y/o un índice en masa fundida (MI) de 1,0/10 minutos a 20,0/10 minutos.

En una realización, el HDPE tiene una densidad de 0,950 g/cc y un índice en masa fundida de 12,0 g/10 minutos.

Tal y como se usa en la presente memoria, el “peso en suma” es el peso combinado del componente (A) más el peso del componente (B). El peso en suma es una medida por medio de la cual se evalúa el componente (A) con respecto al componente (B) y vice versa. En otras palabras, el peso en suma excluye el componente (C) y los componentes opcionales (D) y (E). En una realización, el peso en suma contiene más de un 50 % en peso, o más de un 60 % en peso o más de un 70 % en peso del componente (A).

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

(C) Material compuesto en forma de bloques

La presente composición polimérica contiene un material compuesto en forma de bloques. El material compuesto en forma de bloques incluye:

10 (A) un polímero cristalino de base de propileno;

(B) un polímero basado en etileno/ $\alpha$ -olefina; y

(C) un copolímero de bloques que comprende un bloque cristalino basado en propileno y un bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina.

15 La expresión “copolímero de bloques” o “copolímero segmentado” se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones químicamente distintas o segmentos (referidas como “bloques”, preferentemente unidas de forma lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que se unen extremo con extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de adoptando una forma colgante o injertada. En una realización, los bloques difieren en la cantidad o tipo del comonomero incorporado en los mismos, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tamaño de los cristales atribuible a un polímero de dicha composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), regio-regularidad, regio-irregularidad, la cantidad de ramificación, incluyendo ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad, o cualquier otra propiedad física o química. Los copolímeros en forma de bloques de la presente divulgación se caracterizan por distribuciones únicas tanto de polidispersidad del polímero (PDI o Mw/Mn), distribución de longitud de los bloques, y/o distribución del número de bloques, debido, en una realización preferida, al efecto del(de los) agente(s) de lanzamiento en combinación con el(los) catalizador(es).

20 Un “material compuesto en forma de bloques” es un polímero novedoso que comprende un polímero blando, un polímero duro y un copolímero de bloques que tiene un segmento blando y un segmento duro, en el que el segmento duro del copolímero de bloques tiene la misma composición que el polímero duro del material compuesto en forma de bloques y el segmento blando del copolímero de bloques tiene la misma composición que el copolímero blando del material compuesto en forma de bloques. El copolímero en forma de bloques puede ser lineal o ramificado. Más específicamente, cuando se produce en un proceso continuo, el material compuesto en forma de bloques, de manera deseable, posee un PDI de 1,7 a 15, o de 1,8 a 3,5, o de 1,8 a 2,2 o de 1,8 a 2,1. Cuando se produce en un proceso por lotes o semi-continuo, el material compuesto en forma de bloques posee un PDI de 1,0 a 2,9, o de 1,3 a 2,5, o de 1,4 a 2,0, o de 1,4 a 1,8.

35 Segmento “duro” se refiere a bloques altamente cristalinos o unidades polimerizadas en las que el monómero está presente en una cantidad mayor de un 95 por ciento en peso, y preferentemente mayor de un 98 por ciento en peso. En otras palabras, el contenido de comonomero en los segmentos duros es menor de un 5 por ciento en peso, y preferentemente menor de un 2 por ciento en peso. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todas o sustancialmente todas las unidades de propileno. Segmentos “blandos”, por otra parte, hace referencia a bloques amorfos, sustancialmente amorfos o elastoméricos o unidades polimerizadas en las que el contenido de comonomero es mayor de un 10 % en moles.

(i) Índice de material compuesto en forma de bloques

45 Los presente ejemplos (Tabla 3, 4) muestran que las fracciones insolubles contienen una cantidad apreciable de etileno que, de lo contrario, podría no estar presente si el polímero fuese simplemente una mezcla de homopolímero de iPP y copolímero de EP. Para tener en cuenta este “etileno extra”, se puede llevar a cabo un cálculo de balance de masa para estimar el índice de material compuesto en forma de bloques a partir de la cantidad de fracciones soluble e insoluble en xileno y el % en peso de etileno presente en cada una de las fracciones.

50 Una suma de % en peso de etileno procedente de cada fracción de acuerdo con la ecuación 1 tiene como resultado un % en peso total de etileno (en el polímero). Esta ecuación de balance de masas también se puede usar para cuantificar la cantidad de cada componente en una mezcla binaria o ampliada a una mezcla ternaria o de n-componentes.

$$\% \text{ en peso } C_{2 \text{ total}} = W_{\text{insoluble}} (\% \text{ en peso de } C_{2 \text{ insoluble}}) + W_{\text{soluble}} (\% \text{ en peso de } C_{2 \text{ soluble}}) \quad \text{Ec. 1}$$

Aplicando las ecuaciones 2 y 4, se calcula la cantidad de bloque blando (que proporciona la fuente de etileno extra) presente en la fracción insoluble. Sustituyendo el % en peso de  $C_2$  de la fracción insoluble en el lado izquierdo de la

ecuación 2, se puede calcular el % en peso de iPP duro y el % en peso de EP blando usando las ecuaciones 3 y 4. Nótese que el % en peso de etileno en el EP blando se ajusta para que sea igual al % en peso de etileno en la fracción soluble en xileno. El % en peso de etileno en el bloque iPP se ajusta a cero o si, por el contrario, se conoce a partir de su punto de fusión DSC u otra medición de la composición, se puede el valor poner en su lugar.

5            % en peso de C<sub>2</sub> Total o insoluble en xileno = W<sub>iPPDuro</sub> (% en peso de C<sub>2</sub> iPP) + W<sub>EP blando</sub> (% en peso de C<sub>2</sub> EP blando) Ec. 2

$$W_{iPP\ Duro} = \frac{\% \text{ en peso } C_2 \text{ total o insoluble en xileno} - \% \text{ en peso } C_2 \text{ EP blando}}{\% \text{ en peso } C_2 \text{ iPP duro} - \% \text{ en peso } C_2 \text{ EP blando}} \quad \text{Ec. 3}$$

$$W_{EP\ blando} = 1 - W_{iPP\ duro} \quad \text{Ec. 4}$$

10 Tras tener en cuenta el etileno “adicional” presente en la fracción insoluble, la única forma para tener un copolímero de EP presente en la fracción insoluble, la cadena polimérica de EP debe conectarse a un bloque polimérico de iPP (o además se debe extraer en la fracción soluble en xileno). De este modo, cuando el bloque de iPP cristaliza, evita la solubilización del bloque de EP.

15 Para estimar el índice de material compuesto en forma de bloques, se debe tener en cuenta la cantidad relativa de cada bloque. Para aproximar esto, se usa la relación entre el EP blando y el iPP duro. La relación del polímero blando EP y el polímero duro iPP se puede calcular usando la Ecuación 2 a partir del balance de masas del etileno total medido en el polímero. Alternativamente, también se podría estimar a partir del balance de masas del consumo de monómero y comonómero durante la polimerización. Se hace referencia a la Tabla 3 para la relación estimada de iPP y EP presentes en el copolímero de dibloques para todos los ensayos. La fracción en peso de iPP duro y la fracción en peso de EP blando se calculan usando la Ecuación 2 y se asume que el iPP duro no contiene etileno. El % en peso de etileno del EP blando es la cantidad de etileno presente en la fracción soluble en xileno.

20 Por ejemplo, si un material (C) compuesto en forma de bloques de la invención formado por iPP (C)(i), EP (C)(ii) y dibloque iPP-EP (C) (iii) contiene un total de un 47 % en peso de C<sub>2</sub> y se prepara en condiciones para producir un polímero blando de EP con un 67 % en peso de C<sub>2</sub> y un homopolímero de iPP que contiene cero etileno, la cantidad de EP blando y iPP duro es de un 70 % en peso y 30 % en peso, respectivamente (tal y como se calcula usando las Ecuaciones 3 y 4). Si el porcentaje de EP es de un 70 % en peso y el iPP es de un 30 % en peso, la relación relativa de bloques de EP:iPP se podría expresar como 2,33:1.

25 Además, si el experto en la técnica lleva a cabo una extracción con xileno del polímero y recupera un 40 % en peso insoluble y un 60 % en peso soluble, esto podría constituir un resultado inesperado y podría conducir a la conclusión de que estaba presente una fracción del copolímero de bloques de la invención. Si el contenido de etileno de la fracción insoluble se mide posteriormente y arroja un resultado de un 25 % en peso de C<sub>2</sub>, las Ecuaciones 2 y 4 se pueden solucionar para calcular este etileno adicional y el resultado es de un 37,3 % en peso de polímero de EP blando y un 62,7 % en peso del polímero de iPP duro.

30 Debido a que la fracción insoluble contiene un 37,3 % en peso de copolímero de EP, debería ligarse a un 16 % en peso adicional de polímero de iPP basado en la relación de bloques EP:iPP de 2,33:1. Esto aporta que la cantidad estimada de dibloque en la fracción insoluble sea de un 53,3 % en peso. Para todo el polímero (sin fraccionar), la composición se describe como un 21,3 % en peso de dibloque de iPP-EP, un 18,7 % de polímero de iPP y un 60 % en peso de polímero EP. Debido a que las composiciones de estos polímeros son novedosas, la expresión “índice de material compuesto en forma de bloques “ (o “BCI”) se define en la presente memoria como igual al porcentaje en peso de dibloques dividido entre un 100 % (es decir, fracción en peso). El valor del índice de material compuesto en forma de bloques puede variar de 0 a 1, en el que 1 sería igual a un 100 % de dibloque de la invención y cero sería para un material tal como una mezcla tradicional o copolímero aleatorio. Para el ejemplo descrito anteriormente, el índice de material compuesto en forma de bloques para el material compuesto en forma de bloques es de 0,213. Para la fracción insoluble, el BCI es de 0,533, y para la fracción insoluble se asigna a BCI un valor de cero.

35 Dependiendo de las estimaciones realizadas de la composición total de polímero y el error de las mediciones analíticas que se usen para estimar la composición de los bloques duros y blandos, entre un 5 y un 10 % de error es posible en el valor calculado del índice de material compuesto en forma de bloques. Dichas estimaciones incluyen el % en peso de C<sub>2</sub> en el bloque de iPP duro tal y como se mide a partir del punto de fusión DSC, análisis por RMN o condición de proceso; el % medio en peso de C<sub>2</sub> en el bloque blando tal y como se estima a partir de la composición de la fracción soluble en xileno, o mediante RMN, o mediante punto de fusión DSC del bloque blando (si se detecta). Pero sobre todo, el cálculo de índice de material compuesto en forma de bloques tiene en cuenta, de forma razonable, la cantidad inesperada de etileno “adicional” presente en la fracción insoluble, la única forma de tener un copolímero de EP presente en la fracción insoluble, la cadena polimérica de EP debe estar conectada a un bloque polimérico de iPP (o además se habrá extraído en la fracción soluble en xileno).

40 Los polímeros de material compuesto en forma de bloques de la presente divulgación se preparan por medio de un proceso que comprende poner en contacto un monómero polimerizable por adición o mezcla de monómeros en condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización por adición, un co-catalizador y un agente de lanzamiento de cadena, caracterizándose dicho proceso

por la formación de al menos parte de las cadenas del polímero en desarrollo en condiciones de proceso diferenciadas en dos o más reactores que operan en condiciones de polimerización en estado estacionario o en dos o más zonas de un reactor que opera en condiciones de polimerización de flujo pistón.

5 En una realización, el material compuesto en forma de bloques comprende una fracción de polímero en forma de bloques que posee una distribución más probable de longitudes de bloque. Los polímeros preferidos de acuerdo con la presente divulgación son copolímeros de bloques que contienen 2 o 3 bloques o segmentos. En un polímero que contiene tres o más segmentos (es decir bloques separados por un bloque que se puede distinguir), cada bloque puede ser igual o químicamente diferente y generalmente se caracteriza por una distribución de propiedades. En un proceso de preparación de los polímeros, se usa lanzamiento de cadena como una forma de prolongar el tiempo de vida de una cadena polimérica de manera que una fracción sustancial de las cadenas poliméricas abandona al menos un primer reactor de una serie de reactores múltiples o la primera zona de reactor de un reactor de zonas múltiples que opera sustancialmente en condiciones de flujo pistón en forma de polímero terminado con un agente de lanzamiento de cadena, y la cadena polimérica experimenta condiciones de polimerización diferentes en el siguiente reactor o zona de polimerización. Las diferentes condiciones de polimerización en los respectivos reactores o zonas incluyen el uso de diferentes monómeros, comonómeros o relación de monómero/comonómero(s), diferentes temperaturas de polimerización, presión o presiones parciales de diversos monómeros, diferentes catalizadores, diferentes gradientes de monómero o cualquier otra diferencia que conduzca a la formación de un segmento polimérico que se pueda distinguir. De este modo, al menos una parte del polímero comprende dos, tres o más, preferentemente dos o tres, segmentos poliméricos diferenciados dispuestos de forma intramolecular.

20 El siguiente tratamiento matemático de los polímeros resultantes se basa en los parámetros derivados de forma teórica que se piensa que son de aplicación y demuestra que, especialmente en dos o más zonas o reactores continuos en estado estacionario conectados en serie, que tienen condiciones de polimerización diferentes a las cuales se ve expuesto el polímero en desarrollo, las longitudes de los bloques del polímero que se forma en cada reactor o zona conformarán una distribución más probable, que procede de la siguiente manera, en la que  $\pi_i$  es la probabilidad de la propagación polimérica en el reactor con respecto a las secuencias de bloques del catalizador  $i$ . El tratamiento teórico se basa en las consideraciones convencionales y métodos conocidos en la técnica y usados para predecir los efectos de las cinéticas de polimerización sobre la arquitectura molecular, incluyendo el uso de expresiones de velocidad de reacción de acción de masas que no se ven afectadas por las longitudes de cadena o bloques, y la consideración de que el desarrollo de cadena polimérica se completa en un tiempo muy corto en comparación con el tiempo medio de residencia en el reactor. Dichos métodos se han divulgado previamente en W. H. Ray, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C8, 1 (1972) y A. E. Hamielec y J. F. MacGregor, "Polymer Engineering", K. H. Reichert y W. Geisler, Eds., Hanser, Munich, 1983. Además, se asume que cada aparición de la reacción de lanzamiento de cadena en un reactor concreto da como resultado la formación de un bloque polimérico individual, mientras que la transferencia del polímero terminado con agente de lanzamiento de cadena a una zona o reactor diferentes y la exposición a diferentes condiciones de polimerización tiene como resultado la formación de un bloque diferente. Para el catalizador  $i$ , la fracción de las secuencias de longitud  $n$  que se producen en un reactor viene dada por  $X_i[n]$ , en la que  $n$  es un número entero de 1 a infinito que representa el número total de unidades monoméricas del bloque.

$$X_i[n] = (1-\pi_i) \pi_i^{n-1} \quad \text{distribución más probable de longitudes de bloque}$$

$$40 \quad N_i = 1/(1-\pi_i) \quad \text{longitud media de bloque en número}$$

Si está presente más de un catalizador en la zona o reactor, cada catalizador tiene una probabilidad de propagación ( $\pi_i$ ) y, por tanto, una longitud media de bloques y distribución para el polímero que se prepara en esta zona o reactor. En la realización más preferida, la probabilidad de propagación se define como:

$$\pi_i = \frac{R_p[i]}{R_p[i] + R_t[i] + R_s[i] + [C_i]} \quad \text{para cada catalizador } i = \{1, 2, \dots\}, \text{ en la que,}$$

45  $R_p[i]$  = velocidad local de consumo de monómero por parte del catalizador  $i$ , (moles/l/tiempo),

$R_t[i]$  = velocidad total de transferencia de cadena y terminación para el catalizador  $i$ , (moles/l/tiempo), y

$R_s[i]$  = velocidad local de lanzamiento de cadena con el polímero latente, (moles/l/tiempo).

50 Para un reactor concreto la velocidad de propagación polimérica,  $R_p[i]$ , se define usando una constante de velocidad aparente,  $k_{pi}$ , multiplicada por la concentración total de monómero,  $[M]$ , y multiplicada por la concentración total de catalizador  $i$ ,  $[C_i]$ , como se muestra a continuación:

$$R_p[i] = k_{pi} [M][C_i]$$

La velocidad de lanzamiento y la de terminación y transferencia de cadena se determinan como una función de la transferencia de cadena a hidrógeno ( $H_2$ ), eliminación beta de hidruro, y transferencia de cadena al agente de lanzamiento de cadena (CSA). Las cantidades  $[H_2]$  y  $[CSA]$  son concentraciones molares y cada valor con subíndice

k es una velocidad constante para el reactor o zona:

$$Rt[i] = kH2i[H2][Ci] + k\beta i[Ci] + kai [CSA][Ci]$$

Las cadenas poliméricas latentes se crean cuando un resto polimérico se transfiere a un CSA y se asume que todos los restos CAS que reaccionan se emparejan cada uno con una cadena polimérica latente. La velocidad de lanzamiento de cadena del polímero latente con el catalizador i viene dada como se muestra a continuación, en la que [CSAf] es la concentración de alimentación de CSA, y la cantidad ((CSAf)-[CSA]) representa la concentración de cadenas poliméricas latentes:

$$Rs[i] = kai[Ci]([CSAf]-[CSA])$$

Como resultado del tratamiento teórico anterior, puede apreciarse que la distribución total de longitud de bloques para cada bloque del copolímero de bloques resultante es la suma de la distribución de longitud de bloques proporcionada previamente por  $Xi[n]$ , ponderada por medio de la velocidad de producción polimérica local para el catalizador i. Esto significa que un polímero preparado en al menos dos condiciones de formación de polímero diferentes tendrá al menos dos bloques o segmentos distinguibles que poseen cada uno de ellos una distribución más probable de longitud de bloques.

Los catalizadores y precursores de catalizador apropiados para producir el material (C) compuesto en forma de bloques incluyen complejos metálicos tal y como se divulga en el documento WO 2005/090426, en particular, los divulgados al principio de la página 20, renglón 30 hasta la página 53, renglón 20, que se incorporan por referencia en la presente memoria. Los catalizadores apropiados también se divulgan en los documentos US 2006/0199930; US 2007/0167578; US 2008/0311812; US 7.355.089 B2 o US 2009/012215.

Los co-catalizadores apropiados son los que se divulgan en el documento WO 2005/090426, en particular, los divulgados en la página 54, renglón 1 a página 60, renglón 12, que se incorporan por referencia en la presente memoria. Los agentes de lanzamiento de cadena apropiados son los divulgados en el documento WO 2005/090426, en particular, los divulgados en la página 19, renglón 21 a página 20, renglón 12, que se incorporan por referencia en la presente memoria. Los agentes de lanzamiento de cadena particularmente preferidos son los compuestos de dialquil cinc.

Los polímeros de bloques de material compuesto en forma de bloques comprenden una forma polimerizada propileno y etileno y/o uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina  $C_{4-20}$ , y/o uno o más comonómeros copolimerizables adicionales o comprenden 4-metil-1-penteno y etileno y/o uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina  $C_{4-20}$ , o comprenden 1-buteno y etileno, propileno y/o uno o más comonómeros de  $\alpha$ -olefina  $C_{5-C_{20}}$ , y/o uno o más comonómeros copolimerizables adicionales. Los comonómeros apropiados adicionales se escogen entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos de vinilo halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno.

El contenido de comonómero en los polímeros de material compuesto de bloques resultante se puede medir usando cualquier técnica apropiada, prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). 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 de forma predominante propileno, 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.

Más preferentemente, los copolímeros de bloques de la presente divulgación comprenden de un 10 a un 90 por ciento de segmentos cristalinos o relativamente duros y de un 90 a un 10 por ciento de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos), preferentemente de un 20 a un 80 por ciento de segmentos cristalinos o relativamente duros y de un 80 a un 20 por ciento de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos), del modo más preferido de un 30 a un 70 por ciento de segmentos cristalinos o relativamente duros y de un 70 a un 30 por ciento 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 moles, preferentemente de un 20 a un 80 por ciento en moles, y del modo más preferido de un 33 a un 75 % 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 tienen de un 90 % en moles a un 100 % en moles de propileno. Los segmentos duros pueden tener más de un 90 % en moles, preferentemente más de un 93 % en moles y más preferentemente más de un 95 % en moles de propileno, y del modo más preferido más 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 110 °C y más, y del modo más preferido 120 °C y más. Preferentemente, los copolímeros de bloques de la presente divulgación pueden comprender de un 10 a un 90 por ciento de segmentos cristalinos o relativamente duros y de un 90 a un 10 por ciento de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos). Dentro de los segmentos blandos, el

comonómero en porcentaje en moles puede variar de un 5 a un 90 por ciento en moles, preferentemente de un 10 a un 60 por ciento en moles. En el caso en el que el comonómero sea etileno, está presente preferentemente en una cantidad de un 10 % en peso a un 75 % en peso, más preferentemente de un 30 % en peso a un 70 % en peso.

5 Preferentemente, los copolímeros comprenden segmentos duros que son un 80 % en peso a un 100 % en peso de propileno. Los segmentos duros pueden ser más de un 90 % en peso, preferentemente más de un 95 % en peso y más preferentemente más de un 98 % en peso de propileno.

10 Los polímeros de material compuesto en forma de bloques de la presente divulgación se pueden diferenciar de las mezclas físicas de polímero, copolímeros aleatorios y convencionales y copolímeros de bloques preparados por medio de adición de monómero secuencial. Los materiales compuestos en forma de bloques se pueden diferenciar de los copolímeros aleatorios por características tales como temperaturas de fusión más elevadas para una cantidad comparable de comonómero, índice de bloques e índice de material compuesto en forma de bloques, como se ha descrito anteriormente; de una mezcla física por características tales como índice de bloques, índice de material compuesto en forma de bloques, mejor resistencia de tracción, mejor resistencia de fractura, morfología más fina, características ópticas mejoradas y mayor resistencia frente a impactos a temperaturas más baja; de los polímeros preparados por medio de adición de monómero secuencial en distribución por el peso molecular, reología, afinado de cizalladura, relación de reología, y en que existe polidispersidad de bloques.

15 En algunas realizaciones, los materiales compuestos en forma de bloques de la presente divulgación tienen un Índice de Material Compuesto en Forma de Bloques (BCI), como se ha definido anteriormente, que es mayor que cero pero menor que aproximadamente 0,4 o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3. En otras realizaciones, BCI es mayor que aproximadamente 0,4 y hasta aproximadamente 1,0. Adicionalmente, el BCI puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,7, o de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9. En algunas realizaciones, BCI está dentro del intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,9, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,8, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,4. En otras realizaciones, BCI está dentro del intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0, o de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,0, o de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,0.

20 Otras composiciones deseables de acuerdo con la presente divulgación son copolímeros de bloques elastoméricos de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno con etileno, y opcionalmente una o más  $\alpha$ -olefinas o monómeros de dieno. Las  $\alpha$ -olefinas preferidas para su uso en la presente realización de la presente divulgación están designadas por medio de la fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHR}^*$ , en la que  $\text{R}^*$  es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos de  $\alpha$ -olefinas apropiadas incluyen, pero sin limitarse a, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno (cuando se copolimeriza con propileno) y 1-octeno. Los dienos apropiados para su uso en la preparación de dichos polímeros, especialmente los polímeros de tipo EPDM de multibloque incluyen dienos conjugados y no conjugados, de cadena lineal o ramificada, cíclicos o policíclicos que contienen de 4 a 20 carbonos. Los dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etiliden-2-norborneno, dicitlopentadieno, ciclohexadieno y 5-butiliden-2-norborneno. Un dieno particularmente preferido es 5-etiliden-2-norborneno. El producto resultante puede comprender segmentos homopoliméricos isotácticos alternados con segmentos copoliméricos, preparados in situ durante la polimerización. Preferentemente, el producto puede estar comprendido únicamente por un copolímero de bloques elastomérico de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno con uno o más comonómeros, especialmente etileno.

25 Debido a que los polímeros que contienen dieno presentan segmentos alternantes o bloques que contienen cantidades mayores o menores de dieno (incluyendo nada del mismo) y  $\alpha$ -olefina (incluyendo nada de la misma), la cantidad total de dieno y  $\alpha$ -olefina se puede reducir con pérdida de las propiedades poliméricas siguientes. Es decir, debido a que los monómeros de dieno y  $\alpha$ -olefina se incorporan preferentemente en un tipo de bloque de polímero en lugar de en forma uniforme o aleatoria por todo el polímero, no se utilizan de forma eficiente y posteriormente se puede controlar mejor la densidad de reticulación del polímero. Dichos elastómeros aptos para reticulación y los productos curados tienen propiedades ventajosas, incluyendo elevada resistencia a la tracción y mejor recuperación elástica.

30 En una realización, el material compuesto en forma de bloques tiene un peso molecular medio expresado en peso (Mw) de 10.000 a 2.500.000, preferentemente de 35.000 a 1.000.000 y más preferentemente de 50.000 a 300.000, preferentemente de 50.000 a 200.000. El material (C) compuesto en forma de bloques se divulga en el documento relacionado US 2012/208946 (solicitud de patente n.º. 61/248.160 presentada el 2 de octubre de 2009).

*(ii) Material compuesto cristalino en forma de bloques*

El material (C) compuesto en forma de bloques puede ser un material compuesto cristalino en forma de bloques. La expresión "material compuesto cristalino en forma de bloques (CBC)" se refiere a un polímero que comprende un polímero basado en etileno cristalino (CEP), un polímero basado en propileno cristalino (CAOP), y un copolímero de

- bloques que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de propileno cristalino (CAOB), en el que CEB del copolímero de bloques tiene esencialmente la misma composición que el CEP del material compuesto en forma de bloques y el CAOB del copolímero de bloques tiene esencialmente la misma composición que el CAOP del material compuesto en forma 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 de composición similar a la del bloque respectivo, pero el segmento de copolímero de bloques es sustancialmente lineal, al contrario que el que contiene bloques injertados o ramificados. Cuando se producen en un proceso continuo, los materiales cristalinos en forma de bloques, de manera deseable, poseen un valor de PDI de 1,7 a 15, preferentemente de 1,8 a 5, más preferentemente de 1,8 a 3,5, y del modo más preferido de 1,8 a 2,5.
- El bloque basado en polipropileno cristalino (CAOB) hace referencia a bloques altamente cristalinos de unidades de alfa olefina polimerizadas en las que el monómero de propileno está presente en una cantidad mayor que un 90 % en moles, preferentemente mayor que un 93 por ciento en moles, más preferentemente mayor que un 95 por ciento en moles, y preferentemente mayor que un 96 por ciento en moles. En otras palabras, el contenido de comonómero de 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. Dichos CAOBs tienen puntos de fusión correspondientes que son de 80 °C o más, preferentemente 100 °C y más, más preferentemente 115 °C y más y del modo más preferido 120 °C y más. Por otra parte, CEB, hace referencia a bloques de unidades de etileno polimerizado en las que el contenido de comonómero 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 puntos de fusión correspondientes que son preferentemente de 75 °C y más, más preferentemente de 90 °C y 100 °C y más.
- Preferentemente, los polímeros de material compuesto cristalino en forma de bloques de la presente divulgación comprenden de un 0,5 a un 94 % en peso de CEP, de un 0,5 a un 94 % en peso de CAOP y de un 5 a un 99 % en peso de copolímero de bloques. Más preferentemente, los polímeros de material compuesto cristalino en forma de bloques 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.
- Preferentemente, los copolímeros de bloques de la presente divulgación comprenden de un 5 a un 95 % en peso de bloques de etileno cristalino (CEB) y de un 95 a un 5 % en peso de bloques de propileno 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.
- Más preferentemente, los materiales compuestos cristalinos en forma de bloques de la presente realización de la presente divulgación tienen un peso molecular medio expresado en peso (Mw) 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.
- En una realización, el material (C) compuesto en forma de bloques incluye un homopolímero de propileno cristalino isotáctico, o iPP (C) (i), copolímero de etileno/propileno, o EP, (C) (ii) y el copolímero de bloques (C)(iii). El subcomponente (C)(iii) de copolímero de bloques incluye un dibloque con la fórmula (1) siguiente:
- $$(EP) - (iPP) \quad (1)$$
- El término "EP" representa un segmento de unidades monoméricas de etileno y propileno polimerizadas. El término "iPP" representa un segmento de homopolímero de propileno isotáctico o un segmento de homopolímero de propileno sustancialmente isotáctico con mínimos defectos atácticos o sindiotácticos (< 1 %).
- En una realización, el material (C) compuesto en forma de bloques tiene un contenido de etileno mayor de un 20 % en peso, o mayor de un 30 % en peso, o mayor de un 35 % en peso. El etileno en porcentaje en peso se basa en un peso total del material (C) compuesto en forma de bloques.
- En una realización, el componente (C)(iii) está presente en una cantidad mayor de un 15 % en peso, o mayor de un 20 % en peso, o mayor de un 25 % en peso, o mayor de un 30 % en peso, o mayor de un 50 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso, basado en el peso total del componente (C).
- En una realización, el material compuesto en forma de bloques (Componente C) tiene una densidad de 0,865 a 0,90 g/cc, o 0,897 g/cc y/o un índice en masa fundida (I2) de 1 a 50 g/10 minutos.
- En una realización, el material (C) compuesto en forma de bloques tiene un índice en masa fundida de aproximadamente 1, o aproximadamente 2, o aproximadamente 3, o aproximadamente 4, o aproximadamente 5, o aproximadamente 6 a aproximadamente 40, o aproximadamente 35, o aproximadamente 20, o aproximadamente 15, o aproximadamente 13.

En una realización, el material (C) compuesto en forma de bloques tiene un I10/I2 de aproximadamente 6, o aproximadamente 7, o aproximadamente 8 a aproximadamente 20, o aproximadamente 19, o aproximadamente 17, o aproximadamente 15, o aproximadamente 13, o aproximadamente 12, o aproximadamente 11.

#### D. Polímero basado en olefina

- 5 La presente composición puede incluir opcionalmente un polímero basado en olefina. Los ejemplos no limitantes de polímeros apropiados basados en olefina incluyen un polímero basado en propileno y un polímero basado en etileno. Los ejemplos no limitantes de polímero basado en etileno incluyen polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), HDPE, polietileno homogéneamente ramificado (ejemplos no limitantes incluyen polímeros comercializados bajo el nombre comercial EXXACT de ExxonMobil y bajo el nombre comercial TAFMER de Mitsui), polímero de etileno sustancialmente lineal (ejemplos no limitantes incluyen polímeros comercializados bajo el nombre comercial AFFINTY y ENGAGE de The Dow Chemical Company), polímero basado en olefina funcionalizada y cualquiera de sus combinaciones.

- 15 El interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineal (SLEP) es un polímero homogéneamente ramificado y se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6.335.410 y 6.723.810. Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales tienen ramificación de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomero que la cadena principal de polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal del polímero. "Sustancialmente lineal", típicamente, es en referencia a un polímero que está sustituido, de media, con "0,01 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos", a "3 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos". La longitud de una ramificación de cadena larga es mayor que la longitud de carbono de una ramificación de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonomero en la cadena principal polimérica.

- 20 Algunos polímeros pueden estar sustituidos con 0,01 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos totales a 3 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos totales, más preferentemente de 0,05 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos totales a 2 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos totales, y especialmente de 0,3 ramificaciones de cadena larga por cada 1000 carbonos totales a 1 ramificación de cadena larga por cada 1000 carbonos totales.

- 25 Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros convencionales de etileno/ $\alpha$ -olefina lineales y homogéneamente ramificados, y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales "polimerizados con catalizador de Ziegler-Natta" (por ejemplo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE), preparados, por ejemplo, usando la técnica divulgada por Anderson et al., en la patente de Estados Unidos 4.076.698; no son tampoco de la misma clase que los polietileno altamente ramificados, iniciados por medio de radicales libres de alta presión, tales como, por ejemplo, polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de acetato de etileno vinilo (EVA).

- 30 Los interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina sustancialmente lineales y homogéneamente ramificados útiles en la presente divulgación tienen excelente aptitud de procesado, incluso cuando tienen una distribución de peso molecular relativamente estrecha. Sorprendentemente, la relación de flujo en masa fundida (I10/I2), de acuerdo con ASTM D 1238, de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales puede variar ampliamente, y de forma esencialmente independiente de la distribución de peso molecular (Mw/Mn o MWD). Este comportamiento sorprendente es contrario al de los interpolímeros convencionales de etileno lineales y homogéneamente ramificados, tales como los descritos, por ejemplo, por Elston en la patente de Estados Unidos 3.645.992, y los interpolímeros convencionales de polietileno lineal "polimerizado por medio de Ziegler-Natta" y heterogéneamente ramificados, tales como los descritos, por ejemplo, por parte de Anderson et al., en la patente de Estados Unidos 4.076.698. A diferencia de los interpolímeros de etileno sustancialmente lineales, los interpolímeros de etileno lineales (ya sean homogénea o heterogéneamente ramificados) tienen propiedades reológicas, de manera que, a medida que aumenta la distribución de peso molecular, el valor de I10/I2 también aumenta.

- 35 La ramificación de cadena larga se puede determinar usando espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear <sup>13</sup>C (RMN), y se puede cuantificar usando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys. C29 (2&3), 1989, p. 285-297), cuya divulgación se incorpora en la presente memoria por referencia. Otros dos métodos son Cromatografía de Permeabilidad de Gel, acoplada con un detector de Dispersión de Luz de Láser de Bajo Ángulo (GPCLALLS) y Cromatografía de Permeabilidad de Gel acoplada con un detector de Viscosímetro Diferencial (GPC-DV). El uso de técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga, y las teorías subyacentes, se ha documentado bien en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, B.H. y Stockmayer, W.H.J. Chem. Phys. 17, 1301 (1949) y Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) pp. 103-112.

- 40 El polímero basado en olefina puede incluir un polímero basado en olefina funcionalizado. Los ejemplos no limitantes de polímero basado en olefina funcionalizado apropiado incluyen polietileno injertado con anhídrido maleico, polipropileno injertado con anhídrido maleico, polímero de ácido etileno acrílico, copolímero de metacrilato de etileno y cualquiera de sus combinaciones.

E. Aditivos

5 La presente composición polimérica puede comprender opcionalmente uno o más aditivos. Los aditivos conocidos pueden incorporarse en la composición de resina siempre que los objetivos de la divulgación no se vean comprometidos. Los ejemplos no limitantes de dichos aditivos incluyen agentes de nucleación, antioxidantes, neutralizadores de ácido, estabilizadores térmicos, estabilizadores de luz, absorbedores de luz ultravioleta, lubricantes, agentes anti-estáticos, pigmentos, colorantes, agentes dispersantes, inhibidores, agentes de neutralización, agentes espumantes, plastificantes, mejoradores de fluencia, agentes anti-formación de bloques, aditivos de deslizamiento y mejoradores de la resistencia de soldadura.

10 Los aditivos anteriormente mencionados se pueden emplear en cualquier combinación y pueden estar presentes cada uno de ellos en las composiciones poliméricas respectivas en cantidades de 0,0001 a 10 por ciento (o cualquier valor individual o subintervalo del mismo) o en una cantidad de 0,001 a 1,0 por ciento.

La composición polimérica puede comprender dos o más realizaciones divulgadas en la presente memoria.

2. Película

15 La presente divulgación proporciona películas que comprenden la presente composición polimérica. En otras palabras, la presente composición polimérica puede conformarse para dar lugar a una película. En una realización, se proporciona una película e incluye:

(A) de un 50 % en peso a un 95 % en peso del interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina;

(B) de un 1 % en peso a un 30 % en peso del polímero basado en etileno; y

(C) de un 1 % en peso a un 30 % en peso del material compuesto en forma de bloques.

20 La película puede incluir opcionalmente un polímero (D) basado en olefina y/o aditivos (E). Los componentes (A)-(E) pueden ser cualquier componente respectivo (A)-(E) como se ha divulgado anteriormente para la composición polimérica. En una realización, la película contiene de un 70 % en peso a un 80 % en peso del Componente (A), de un 10 % en peso a un 20 % en peso del Componente (B) y de un 5 % en peso a un 15 % en peso del Componente (C). El porcentaje en peso se basa en el peso total de la película. La película exhibe una, algunas o todas las siguientes propiedades explicadas en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1 – Propiedades de Película

Propiedad	Unidad	Intervalo
Espesor de película	milésimas de pulgada ( $\mu\text{m}$ )	de 0,3 a 5 (de 7,62 a 127)
Coefficiente cinético de fricción (F-F)		de 0,15 a 1,2
Coefficiente estático de fricción (F-F)		de 0,15 a 1,2
Turbidez	%	de 0,5 a 15
Claridad	%	de 80 a 99,5
Adhesión máxima en caliente	N/pulgada (2,54 cm)	de 3 a 18
Temperatura de inicio de la adhesión en caliente (HTIT)	$^{\circ}\text{C}$	70-150
Temperatura máxima de adhesión en caliente	$^{\circ}\text{C}$	de 60 a 140
Ventana de temperatura de adhesión en caliente	$^{\circ}\text{C}$	más ancho que 50 $^{\circ}\text{C}$ , o más ancho que 55 $^{\circ}\text{C}$
Resistencia a la adhesión en caliente a 150 $^{\circ}\text{C}$	N/pulgada (2,54 cm)	de 1 a 8

30 Un bajo coeficiente de fricción (COF) resulta deseable para un procesado mejorado y/o una velocidad de envasado más rápida. El coeficiente de fricción de la Tabla 1 anterior es un coeficiente de fricción de película a película. Una ventana amplia de temperatura de adhesión en caliente resulta ventajosa para (i) menores temperaturas de inicio de sellado, (ii) estabilidad de sellado mejorada a temperaturas de retorta (de 120  $^{\circ}\text{C}$  a 130  $^{\circ}\text{C}$ ) y (iii) velocidades de procesado más rápidas. Una resistencia elevada a la adhesión en caliente a 150  $^{\circ}\text{C}$  resulta ventajosa para

aplicaciones de retorta.

El solicitante ha descubierto una película con la siguiente combinación deseable de propiedades: bajo COF, una ventana amplia de temperatura de adhesión en caliente, baja temperatura de inicio de la adhesión en caliente y elevada resistencia a la adhesión en caliente a temperatura elevada.

- 5 Además, la presente película tiene propiedades ópticas deseables: baja turbidez y elevada claridad.

En una realización, la película tiene una temperatura de inicio de la adhesión en caliente (HTIT) menor de 80 °C, o menor de 75 °C.

- 10 La presente composición polimérica se puede conformar para dar lugar a una película de multi-capa. La estructura de la película de multi-capa puede ser laminada, sometida a extrusión (molde/lámina), sometida a co-extrusión (molde/lámina), orientada (axialmente, biaxialmente, con bastidor de estiramiento, burbuja, doble burbuja, burbuja atrapada) y combinaciones de los mismos.

En una realización, la presente película carece de reticulación. Tal y como se usa en la presente memoria, la película "carece de reticulación", cuando la película tiene un contenido de gel menor de un 5 %, medido de acuerdo con ASTM D-2765-84 Método A.

- 15 En una realización, la película tiene un espesor de aproximadamente 0,3 milésimas de pulgada (7,62 µm) a aproximadamente 5 milésimas de pulgada (127 µm), o aproximadamente 3,5 milésimas de pulgada (88,9 µm).

(A) Película de multi-capa

La presente divulgación proporciona una película de multi-capa. En una realización, se proporciona la película de multi-capa e incluye una primera capa, una segunda capa, y una tercera capa opcional. La primera capa incluye:

- 20 (A) de un 50 % en peso a un 95 % en peso del interpolímero de propileno/α-olefina;

(B) de un 1 % en peso a un 30 % en peso del polímero basado en etileno; y

(C) de un 1 % en peso a un 30 % en peso del material compuesto en forma de bloques.

- 25 El porcentaje en peso se basa en el peso total de la primera capa. Los componentes (A), (B) y (C) pueden ser cualquier componente (A)-(C) respectivo como se divulga para la presente composición polimérica. En una realización, el primer componente de capa (A) incluye un copolímero de propileno/etileno con una densidad de 0,89 g/cc a 0,92 g/cc y/o de un 1 % en moles a un 12 % en moles de unidades procedentes de etileno. La primera capa puede incluir los componentes (D) y (E) opcionales.

En una realización, el componente (B) de la primera capa es un HDPE que tiene una densidad mayor de 0,941 g/cc y o un índice en masa fundida de 1,0 g/10 minutos a 20,0 g/10 minutos.

- 30 En una realización, la primera capa del componente (C) de película de multi-capa comprende (i) iPP, (ii) un copolímero de etileno/propileno, y (iii) un copolímero de dibloque que comprende un bloque-iPP y un bloque de etileno/propileno. La densidad de la composición de bloques (C) es de 0,87 g/cc o de 0,875 g/cc a 0,915 g/cc, o 0,92 g/cc.

- 35 En una realización, la segunda capa de la película de multi-capa está formada por un polímero basado en olefina. Los ejemplos no limitantes de polímero basado en olefina apropiado incluyen LLDPE, LDPE, polietileno homogéneamente ramificado, SLEP, HDPE, polímero basado en propileno y cualquiera de sus combinaciones.

- 40 En una realización, la segunda capa incluye un de un 70 % en peso a un 99 % en peso de polímero basado en olefina y de un 30 % en peso a un 1 % en peso de polímero funcionalizado basado en olefina. Los ejemplos no limitantes de polímero basado en olefina funcionalizado y apropiado incluyen polietileno injertado con anhídrido maleico, polipropileno injertado con anhídrido maleico, copolímero de ácido etileno acrílico, copolímero de metacrilato de etileno y cualquiera de sus combinaciones. El porcentaje en peso se basa en el peso total de la segunda capa.

La tercera capa opcional incluye un material escogido entre nailon, poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno y cualquiera de sus combinaciones.

- 45 En una realización, la película de multicapa es una película de tres capas. La primera capa es una capa sellante (que contiene la presente composición polimérica), la segunda capa es una capa de núcleo (que contiene el polímero basado en olefina) y la tercera capa es una capa de forro (que contiene nailon, PET y/o polipropileno). La capa sellante es la capa más interna. La segunda capa es una capa de núcleo. La "capa de núcleo" es una capa ubicada entre al menos dos de las otras capas. En otras palabras, la capa de núcleo no es la capa más interna o la capa más externa. La capa de forro es la capa más externa.

- 50 En una realización, la película de tres capas tiene un espesor de 0,3 milésimas de pulgada (7,62 µm), o de 0,5

milésimas de pulgada (12,7  $\mu\text{m}$ ) a 3 milésimas de pulgada (76,2  $\mu\text{m}$ ) o 5 milésimas de pulgada (127  $\mu\text{m}$ ).

La presente película puede comprender dos o más realizaciones tal y como se divulga en la presente memoria.

### 3. Artículos

5 La presente divulgación proporciona artículos que comprenden al menos un componente formado a partir de la presente composición polimérica. En otras palabras, la presente composición polimérica puede conformarse para dar lugar a artículos. La presente composición polimérica y/o la presente película pueden conformarse para dar lugar a un artículo terminado de fabricación por medio de uno cualquiera de los procesos convencionales y aparatos. Los procesos ilustrativos incluyen, pero sin limitarse a, extrusión, calandrado, moldeo por inyección y/o moldeo por compresión. Por ejemplo, se pueden preparar artículos por medio de moldeo por inyección, extrusión, extrusión seguida de termo-conformación, moldeo a baja presión, moldeo por compresión y similares. Los ejemplos no limitantes de artículos apropiados incluyen perfiles sometidos a extrusión (películas de capa individual o de capas múltiples), espumas, burletes para ventanas, cinturones, manguitos, recubrimientos para alambres y cables, tubos, materiales para pavimento, juntas, artículos moldeados, láminas y piezas sometidas a extrusión. Los artículos adicionales incluyen piezas para automóvil (por ejemplo, paneles de instrumentos y sellados para las ventanas), piezas para ordenadores, materiales de construcción, electrodomésticos, juguetes, componentes para calzado, rótulos, cartón de papel tal como cartones para leche, sobres, bolsas, envoltorios para carne y/o salchichas o bolsas selladas, envases para alimentos secos tales como cereales, azúcar, harina, etc., películas de multi-capa termo-conformadas, recipientes termo-conformados, envases de blíster y películas para envases farmacéuticos.

#### (A) Bolsa de retorta

20 En una realización, el artículo es un recipiente flexible que contiene la presente composición polimérica. Haciendo referencia a los dibujos, e inicialmente a la Figura 1, una forma de artículo es una bolsa de retorta y se muestra y viene indicada generalmente por el número de referencia 10. Tal y como se usa en la presente memoria, "una bolsa de retorta" es un envase flexible que puede permanecer hermético y sellado tras exposición a temperaturas de 120 °C-135 °C y presión de hasta 500 kPa durante 30-80 minutos. La bolsa de retorta 10 incluye dos láminas 12A y 12B de película de multi-capa, unidas y selladas juntas, aproximadamente en sus respectivas periferias, por medio de un termo sellado 14. El termo sellado 14 puede extenderse a lo largo de toda la periferia común de las láminas 12A, 12B. Alternativamente, el termo sellado 14 puede extenderse a lo largo de una parte de la periferia común de las láminas 12A, 12B. Se define un espacio de almacenamiento 16 por medio del área entre las dos láminas, 12A y 12B, y dentro del termo sellado 14. El espacio de almacenamiento 16 está sellado a partir del entorno circundante y contiene los contenidos 18, de la bolsa de retorta, por ejemplo, alimentos. Aunque se describe que el envase tiene dos láminas 12A, 12B, se comprende que también podría usarse una lámina individual. La lámina individual podría plegarse sobre sí misma para formar las dos capas. Los tres bordes no conectados podrían posteriormente someterse a termo sellado una vez que se han colocado los contenidos entre las capas plegadas.

35 Las láminas 12A, 12B de la bolsa de retorta 10 se pueden fabricar a partir de una estructura de 2 películas como se muestra en la Figura 2. La capa externa 20 es la que se encuentra más lejos de los contenidos del envase 18. En una realización, la capa más externa se corresponde con la segunda capa de la película previamente descrita.

40 Una capa sellante 22 se encuentra en posición inmediatamente adyacente a la capa externa 20. La capa sellante 22 (o la capa más interna, o la capa de contacto con el contenido de la bolsa de retorta) está formada por la presente composición polimérica. La capa externa 20 y la capa sellante 22 se pueden someter directamente a co-extrusión una con la otra. Alternativamente, una capa adhesiva 24 puede unir la capa externa 20 a la capa sellante 22 como se muestra en la Figura 2. El contacto de película-película bajo calor y presión de las capas sellantes 24 opuestas forma el termo sellado 14.

En una realización, la bolsa de retorta 10 no contiene arrugas, o no contiene sustancialmente arrugas, después de la retorta.

45 En una realización, la bolsa de retorta 100 está formada por una película de tres capas como se muestra en la Figura 3. La bolsa de retorta 100 es similar a la bolsa de retorta 10 con la excepción de que la bolsa de retorta 100 está formada por una película de tres capas, no una película de dos capas. La capa sellante 22 entra en contacto con la capa 20. La capa de forro 26 entra en contacto con la capa 20. El contacto entre las capas puede ser "directo" (contacto inmediato y/o estrecho) o "indirecto" (con una capa adhesiva y/o estructura de intervención entre las capas de película). En la presente configuración, la capa 20 (que corresponde a la segunda capa de la película previamente descrita) se convierte en la capa de núcleo. La capa 26 es la capa más externa y se corresponde con la tercera capa de la película previamente descrita.

El espesor de las capas 22, 20 y 26 puede ser igual o diferente.

55 En una realización, la capa sellante 22 se somete a co-extrusión con la capa de núcleo 20. La capa de forro 26 se somete a co-extrusión con la capa de núcleo 20. La capa sellante 22 y la capa de forro 26 están cada una de ellas en contacto estrecho con la capa 20. En otras palabras, no existen capas de intervención entre la capa sellante 22 y la capa de núcleo 20. Similarmente, no existen capas de intervención entre la capa de forro 26 y la capa de núcleo

20.

En una realización, la bolsa de retorta 10 o la bolsa de retorta 100 incluye una capa de barrera.

La bolsa de retorta 10/100 está diseñada para soportar una temperatura máxima aplicada dentro del intervalo de 120 a 135 °C (o cualquier valor individual o subintervalo del mismo) durante 30 a 90 minutos sin degradación significativa.

La bolsa de retorta se usa para contener, proteger, o conservar objetos no limitantes tales como alimentos, condimentos, medicinas y disoluciones estériles. La bolsa de retorta puede tener "forma de almohada" o puede ser una bolsa de retorta de "triángulo" o "de fondo plano". En el envasado de "forma y relleno", las bolsas de retorta se conforman en línea por medio de sellados laterales e inferiores a partir de dos películas que se unen en contacto superficial una con la otra, añadiendo el material a conservar, y formando el sellado final para encerrar el alimento u otra sustancia objeto de envasado, todo ello en una operación continua. La bolsa de retorta resultante es generalmente una bolsa con forma de almohada. Alternativamente, el procesado puede emplear bolsas prefabricadas que tienen un extremo abierto individual, que posteriormente se rellenan y se cierran o sellan después del llenado. Esta técnica se adapta mejor a las bolsas de retorta de triángulo. En una etapa final normalmente se calienta la bolsa de retorta y los contenidos con el fin de pasteurizar, esterilizar o calentar los contenidos, tal como mediante el uso de un horno o mediante vapor presurizado en una retorta.

La bolsa de retorta puede comprender dos o más realizaciones como se divulga en la presente memoria.

### Definiciones

Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos de la presente memoria hacen referencia a la Tabla Periódica de los Elementos publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualesquiera referencias a un Grupo o Grupos deben ser al Grupo o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema IUPAC de nomenclatura de los grupos. A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso. Para los fines de la práctica de la patente de Estados Unidos, los contenidos de cualquier patente, solicitud de patente o publicación referenciados en la presente memoria se incorporan por referencia en su totalidad (o su versión equivalente de Estados Unidos se incorpora también por referencia), especialmente con respecto a la divulgación de las técnicas de síntesis, definiciones (en el sentido no incoherente con cualesquiera definiciones proporcionadas en la presente memoria) y el conocimiento general de la técnica.

Cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria, incluye todos los valores desde el valor inferior hasta el valor superior, en incrementos de una unidad, con la condición de que haya una separación de al menos 2 unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si se afirma que la cantidad de un componente, o un valor de una propiedad composicional o física, tal como, por ejemplo, la cantidad de un componente de mezcla, temperatura de reblandecimiento, índice en masa fundida, etc., está entre 1 y 100, se entiende que todos los valores individuales, tales como 1, 2, 3, etc., y todos los subintervalos, tales como de 1 a 10, de 55 a 70, de 97 a 100, etc., quedan expresamente enumerados en la presente memoria descriptiva. Para valores que sean menores de uno, se considera que la unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Estos son únicamente ejemplos de los que se entiende específicamente, y debe considerarse que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados se incluyen en la presente solicitud. En otras palabras, cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria incluye cualquier valor o sub-intervalo dentro del intervalo citado. Los intervalos numéricos citados, tal y como se comenta en la presente memoria, hacen referencia a índice en masa fundida, caudal en masa fundida y otras propiedades.

El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica", tal y como se usan en la presente memoria, es una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede o no ser miscible (sin separación de fases a nivel molecular). Dicha mezcla puede o no presentar separación de fases. Dicha mezcla puede o no contener una o más configuraciones de dominio, tal y como viene determinado por medio de espectroscopia de electrones de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos-x y otros métodos conocidos en la técnica.

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

No se pretende que el término "comprender" y sus derivados excluya la presencia de cualquier componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si el mismo se divulga en la presente memoria como si no se divulga. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria a través del uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto, ya sea polimérico o no, a menos que se afirme lo contrario. Por el contrario, la expresión "consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no resulten esenciales para la aptitud de procesado. La expresión "consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se cite o liste de forma específica. El término "o", a menos que se afirme lo contrario, se refiere a los números listados de forma individual así como también a cualquier combinación.

La expresión “polímero basado en etileno”, tal y como se usa en la presente memoria, es un polímero que comprende un monómero mayoritario de etileno polimerizado en porcentaje en peso (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender al menos un comonómero polimerizado.

5 La “temperatura de inicio de la adhesión en caliente “ (HTIT) es la temperatura a la cual la adhesión en caliente alcanza 4 N/pulgada (2,54 cm) a medida que aumenta la temperatura de sellado.

La “ventana de temperatura de adhesión en caliente” o “Delta T” es el intervalo de temperatura en el que la resistencia a la adhesión en caliente es mayor o igual que 6 N/pulgada (2,54 cm).

10 La expresión “polímero de base de olefina” es un polímero que contiene, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de una olefina, por ejemplo etileno o propileno, basado en el peso del polímero. Los ejemplos no limitantes de polímeros basados en olefina incluyen polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno.

15 El término “polímero” es un compuesto macromolecular preparado por medio de polimerización de monómeros del mismo tipo o de tipo diferente. “Polímero” incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros y similares. El término “interpolímero” significa un polímero preparado por medio de polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero sin limitarse a, copolímeros (que se refieren a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros), terpolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (que se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos de monómeros o comonómeros) y similares.

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

#### Métodos de ensayo

La claridad se mide de acuerdo con ASTM D1746.

25 El coeficiente de fricción de las películas sometidas a co-extrusión se mide entre las películas con la capa externa (sellante) en movimiento contra la capa externa (sellante) de la película soplada, tal y como se mide de acuerdo con ASTM D 1894 a temperatura ambiente (23 °C). Se mantiene un trozo de película sobre un lecho horizontal. Se une otro trozo de película (de aproximadamente 2,5 por 3 pulgadas (6,35 por 7,62 cm)) al lado inferior de una pala de arrastre, que se coloca sobre la parte superior del lecho de película plano. Se usó un Dispositivo de Ensayo TMI Monitor/Slip & Fricción, Modelo 32-06-00, para medir COF. La velocidad de tracción es de 6 pulgadas (15,24 cm) por minuto. Se registraron las fuerzas necesarias para iniciar el movimiento relativo y para mantener el movimiento constante y se usaron para obtener los coeficientes de fricción estático y cinético, respectivamente. Los valores son la media de 5 lecturas.

35 Cristalinidad – se usa calorimetría de barrido diferencial (DSC) para medir la cristalinidad en muestras basadas en etileno (PE) y muestras basadas en propileno (PP). Se comprime la muestra en una película fina a una temperatura de 190 °C. Se pesan de aproximadamente 5 a 8 g de muestra de película y se colocan en una cazoleta de DSC. Se cierra la tapa sobre la cazoleta para garantizar una atmósfera cerrada. Se coloca la cazoleta de muestra en una celda de DSC, y posteriormente se calienta, a una tasa de aproximadamente 10 °C/minuto, hasta una temperatura de 180 °C para PE (230 °C para PP). Se mantiene la muestra a esta temperatura durante tres minutos. Posteriormente, se enfría la muestra a una tasa de 10 °C/minuto hasta -60 °C para PE (-40 °C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esta temperatura durante tres minutos. A continuación, se calienta la muestra a una tasa de 10 °C/minuto, hasta completar la fusión (segundo calentamiento). Se calcula el porcentaje de cristalinidad dividiendo el calor de fusión (Hf), determinado a partir de la segunda curva de calentamiento, entre el calor teórico de fusión de 292 J/g para PE (165 J/g para PP), y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % de cristalinidad = (Hf/292 J/g) x 100 (para PE)).

La densidad se mide de acuerdo con ASTM D 792-08.

45 La turbidez se mide de acuerdo con ASTM D 1003.

50 La resistencia al termo sellado de las películas se mide usando un Sistema de Ensayo Enepay MAGMA Hot Tack and Heat Seal. Las películas se sellan a temperaturas específicas, y se dejan enfriar por completo hasta temperatura ambiente (23 °C). Se acondicionan las muestras de ensayo a 23 °C y 50 % de humedad relativa durante un mínimo de 24 horas antes del ensayo. Se preparan las películas de las muestras con termo sellados en la siguiente sección de Ejemplos.

Ensayo de Adhesión en Caliente – las películas de muestra (preparadas en la siguiente sección de Ejemplos) se miden usando un Sistema de Ensayo Enepay MAGMA Hot Tack and Heat Seal (disponible en Enepay Corporation, Raleigh, NC), basado en ASTM F 1921, Método B de acuerdo con las siguientes condiciones:

Tabla 2. Condiciones de Ensayo de Adhesión en Caliente de Películas Sometidas a Co-extrusión

## ES 2 642 060 T3

Parámetro	Unidad	Valor
Anchura de muestra:	mm	25,4
Tiempo de sellado:	s	1,0
Presión de sellado:	N/mm <sup>2</sup>	0,275
Tiempo de retardo:	s	0,1
Velocidad de tracción:	Mm/s	200

Se recogen los datos de adhesión en caliente en incrementos de temperatura de 10 °C.

Se mide el caudal en masa fundida (MFR) de acuerdo con el método de ensayo ASTM D 1238 a 230 °C con un peso de 2,16 kg.

- 5 Se mide el caudal en masa fundida (MFR) de acuerdo con el método de ensayo ASTM D 1238 a 190 °C con un peso de 2,16 kg.

- 10 Se mide la temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) de las muestras poliméricas por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Se comprime una muestra para dar lugar a una película fina a una temperatura de 190 °C. Se pesan de aproximadamente 5 a 8 mg de muestra de película y se colocan en una cazoleta de DSC. Se cierra la tapa sobre la cazoleta para garantizar una atmósfera cerrada. Se coloca la cazoleta de muestra en una celda de DSC, y posteriormente se calienta, a una tasa de aproximadamente 10 °C/minuto, hasta una temperatura de 180 °C para PE (230 °C para PP). Se mantiene la muestra a esta temperatura durante tres minutos. A continuación, se enfría la muestra a una tasa de 10 °C/minuto hasta 60 °C para PE (-40 °C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. Posteriormente, se calienta la muestra a una tasa de 10 °C/minuto, hasta fusión completa (segundo calentamiento). El punto de fusión de una sustancia es la temperatura a la cual el material cambia de un estado sólido a líquido. El punto de fusión de un polímero se define en este caso como la temperatura a la cual el calor de fusión alcanza un máximo.

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

### Ejemplos

- 20 1. Composición polimérica

Se prepara un componente (C) de material compuesto en forma de bloques como se describe en 82-91 del documento relacionado US 2012/208946 (solicitud de patente nº. 61/248.160, presentada el 2 de octubre de 2009).

- 25 Las condiciones de polimerización para la producción de los materiales compuestos en forma de bloques, ejemplos 02, 03 y 14 se proporcionan en la Tabla 3 siguiente. Las propiedades físicas para los materiales 02, 03 y 14 compuestos en forma de bloques resultantes se proporcionan en la Tabla 4.

- 30 El sistema de catalizador incluye el catalizador ([[rel-2',2''-[(1R,2R)-1,2-ciclohexanodiilbis(metilenoxi-κO)] bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metil[1,1'-bifenil]-2-olato-κO]](2-)]dimetil-hafnio) y un cocatalizador, una mezcla de sales de metildi(alquilo C<sub>14-18</sub>)amonio de tetraquis(pentafluorofenil)borato, preparada por medio de reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen<sup>TM</sup> M2HT, disponible en Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>], sustancialmente como se divulga en el documento USP 5.919.9883, Ej. 2, se adquieren en Boulder Scientific y se usan sin purificación adicional.

- 35 El sistema de catalizador también incluye CSA (dietilcinc o DEZ) y metilalumoxano modificado (MMAO) que se adquiere en Akzo Nobel y se usa sin purificación adicional. El disolvente para las reacciones de polimerización es una mezcla de hidrocarburos (SBP 100/140) que se puede obtener en Shell Chemical Company y se purifica a través de lechos de tamices moleculares 13-X antes de su uso.

Tabla 3A. Condiciones de proceso para la producción de materiales compuestos en forma de bloques, ejemplos 02, 03.

Ejemplo	Alimentación de disolvente, kg/h	Alimentación de propileno, kg/h	Alimentación de etileno, kg/h	Alimentación de hidrógeno, SCCM	Temp. C	Conc. Catalizador, ppm Hf	Flujo de disolución de catalizador, kg/h	Conc. Cocatalizador, ppm	Flujo de disolución de cocatalizador, kg/h	Flujo CSA, g Zn/h	Flujo MMAO, g/h Al	Conversión de propileno, %	División calculada, %	Eficiencia Catalizador, (gpol/gM)*10E6
Condiciones de Proceso del Primer Reactor														
02	166.4	6.2	9.8	13	95	19.9	0.164	199	0.136	10.4	0.43	91	70	4.72
03	104.1	3.6	6.0	13	95	9.9	0.109	199	0.045	6.1	0.25	90	42	8.74
Condiciones de Proceso del Segundo Reactor														
02	83.6	7.4		10	95	59.9	0.59	1000	0.36		0	90		0.26
03	156.0	14.4		10	93	59.9	0.55	1000	0.32		0	90		0.42

Tabla 3B – Propiedades físicas –material compuesto en forma de bloques, ejemplos 02, 03

Ejemplo	% en peso procedente de extracción	MFR a 230 °C	Mw kg/mol	Mw/Mn	% en peso de C <sub>2</sub>	Tm (°C)	Tc (°C)	Entalpía de fusión (J/g)	Tg (°C) por DSC	% en peso de PP procedente de separación por HPLC
02	62.3	7.6	132	2.31	42.4	128	74.5	52	-46	13.0
03	29.1	1.7	202	2.53	26.9	134	91	67	-47	32.5

Tabla 3C – Condiciones de proceso para la producción de materiales compuestos en forma de bloques, ejemplo 14

Ejemplo	Temp. control del reactor, (°C)	Alimentación de disolvente, lb/h (kg/h)	Alimentación de propileno, lb/h (kg/h)	Alimentación de etileno, lb/h (kg/h)	Conc. propileno en el reactor (g/l)	Eficiencia Catalizador, (g <sub>pol</sub> /g <sub>M</sub> )*10 <sup>6</sup>	Flujo catalizador lb/h (kg/h)	Conc. catalizador (ppm)	Flujo Cocatalizador-1 lb/h (kg/h)	Flujo Cocatalizador-2 lb/h (kg/h)	Flujo DEZ lb/h (kg/h)	Tasa de producción lb/h (kg/h)
Condiciones de Proceso del Primer Reactor												
14	105	229 (103.9)	2 (0.91)	18 (8.2)	1.08	2.40	0.28 (0.13)	29	0.44 (0.2)	0.45 (0.2)	0.73 (0.33)	11 (4.99)
Condiciones de Proceso del Segundo Reactor												
14	93	343 (155.6)	32 (14.5)	0	1.97	0.44	0.66 (0.3)	100	0.66 (0.3)			34 (15.4)

Tabla 3D – Propiedades físicas – material compuesto en forma de bloques, ejemplo 14

Ejemplo	MFR a 230 °C	Mw kg/mol	Mw/Mn	% en peso de C <sub>2</sub>	Tm (°C) Pico 1 (Pico 2)	Tc (°C)	Entalpia de fusión (J/g)	Tg (°C)	% en peso de PP procedente de separación por HPLC
14	5,8	151	2,9	37,5	127 (110)	95	97	-24	28

Cada ejemplo 02, 03 y 14 de material compuesto en forma de bloques contiene:

- (i) homopolímero de propileno isotáctico cristalino (iPP);
- 5 (ii) polímero de etileno/propileno (EP); y
- (iii) copolímero de dibloques (di-bloque) formado por un bloque de iPP y un bloque de EP.

La Tabla 4 proporciona un sumario analítico de los ejemplos 02, 03 y 14 de material compuesto en forma de bloques. A menos que se indique lo contrario, las propiedades de la Tabla 14 son para el material (C) compuesto en forma de bloques.

10 Tabla 4 – Sumario analítico de material compuesto en forma de bloques, Componente (C) – Ejemplos

Ejemplo	Densidad	MFR a 230 °C (g/10 minutos)	Mw kg/mol	Mw/Mn	% en peso de C <sub>2</sub>	Peso estimado de fracción iPP (Duro) (C) (i)	Peso estimado de fracción EP (Blando) (C) (ii)	Índice estimado de material compuesto en forma de bloques	Rendimiento estimado de dibloque (C) (iii), % en peso
02	0,8688	7,6	132	2,31	42,4	0,30	0,70	0,19	19
03	0,8804	1,7	202	2,53	26,9	0,60	0,40	0,32	32
14	0,8997	5,8	151	2,9	37,5	0,60	0,40	0,55	55

## 2. Películas

- 15 Se somete a co-extrusión la composición polimérica formada por (A) interpolímero de propileno/α-olefina, (B) polímero basado en etileno y (C) material compuesto en forma de bloques, para dar lugar a estructuras de película. Se mezclan en seco los componentes (A), (B) y (C) antes de la adición en la tolva de alimentación del dispositivo de extrusión.

- 20 Se fabrican películas sometidas a co-extrusión de tres capas usando una Línea de Película Soplada por Coextrusión de Colin con tres extrusores. Las condiciones de fabricación de película se muestran en la Tabla 5 siguiente. Se usa Nylon Ultramid C33L01 como capa de forro (en el interior de la burbuja). Se usa una mezcla de un 90 % en peso de ATTANE 4201 (un copolímero de octeno/etileno de densidad ultra baja de calidad comercial, disponible en Dow Chemical Company) y un 10 % en peso de AMPLIFY GR 205 (un polímero de HDPE injertado con anhídrido maleico, disponible en The Dow Chemical Company) como capa de núcleo. Las composiciones de la capa sellante y las respectivas propiedades de película de tres capas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 5. Condiciones de extrusión de 3-capas sometidas a co-extrusión

Parámetro	Unidad	Valor		
Separación de boquilla	mm	2,0		
BUR		2,5		
Espesor	milésimas de pulgada (cm)	3,5		
Anchura aplanada	cm	23-24		
Velocidad de recepción	m/minuto	5,0-5,2		
Tasa actual	kg/h	10,4-13,1		
		EJ 25-A	EJ 30-A	EJ 25-B
Configuración de capa		Forro (dentro de burbuja)	Núcleo	Sellante (capa externa)
Relación de capa	%	25	50	25
Temperatura de fusión	°C	223-225	191-196	187-194
Carga del motor	amp	1,3-2,1	6,1-6,5	1,7-4,0
Velocidad de husillo	rpm	57-63	70-74	61-65

Tabla 6. Composiciones de capa sellante y propiedades de película de tres capas

Componente	MI/MFR de polímero	Densidad de polímero	Unidad	CS-1	CS-V1	CS-V2	Ej-V1	Ej-V2
				1	12	13	15	14
(B) AFFINITY PL 1880G	1,0	0,902		100				
(A) H119-02N	2,0	0,902						
(A) DS6D81** (5,1 % de C <sub>2</sub> )	5,0	0,900						
(A) VERSIFY 2200	2,0	0,876			100		75	
(A) VERSIFY 3200	8,0	0,876				100		75
(C) Material compuesto en forma de bloques (14 de la Tabla 3, 4)	5,8	0,8997					10	10
(B) HDPE 12450N	12	0,950					15	15
COF cinético (F-M)				1,20	1,37	1,11	1,00	0,983
COF estático (F-M)				1,37	1,54	1,30	1,15	1,12
Turbidez			(%)	0,63	0,756	1,66	2,38	1,83
Claridad			(%)	98,2	98,14	97,1	96,0	97,3
Adhesión máxima en caliente			(N/pulgada (2,54 cm))	8,14	7,11	9,72	8,73	9,52
HTIT (°C 4N/pulgada (2,54 cm))			(°C)	97	67	72	67	69
Temperatura máxima HT			(°C)	120	120	100	80	110
Delta T (HT>6N/pulgada (2,54 cm))			(°C)	29	47	48	77	68
HT a 150 °C			(n/pulgada (2,54 cm))	4,3	4,9	4,1	5,9	5,0

5 \*\* MFR medido a 230 °C

CS = Muestras comparativas

Ej = Ejemplos de la presente divulgación.

Ventana de temperatura de adhesión en caliente

5 Con la estructura de película especificada, las películas sometidas a co-extrusión preparadas con la presente composición polimérica exhiben una adhesión en caliente mayor de 6 N/pulgada (2,54 cm) en un intervalo de temperatura de al menos aproximadamente 50 °C, o al menos aproximadamente 55 °C, o al menos aproximadamente 60 °C (Tabla 5) basado en ASTM F 1921, Método B, con un tiempo de residencia de 1,0 segundo y un tiempo de enfriamiento de 0,1 segundos. Los datos de la ventana de temperatura de adhesión en caliente se muestran en la Figura 5.

Temperatura de inicio de la adhesión en caliente (HTIT)

10 Las películas sometidas a co-extrusión preparadas con la presente composición polimérica en la capa sellante exhiben una temperatura de inicio de la adhesión en caliente comparable o menor, con respecto a las muestras comparativas. En general, se desea una temperatura de inicio de la adhesión en caliente menor para mejorar el procesado y la tasa de producción de la operación de envasado. Las películas sometidas a co-extrusión que contienen la composición polimérica en la capa sellante exhiben un HTIT menor que las películas que contienen un SLEP en la capa sellante. Los datos de HTIT se muestran en la Tabla 6.

15 Coeficiente de fricción (COF)

En general, se desea un COF bajo para un mejor procesado y/o una velocidad de envasado rápida. Los datos de COF se muestran en la Tabla 6 y en la Figura 7. Las películas sometidas a co-extrusión con la capa sellante preparadas con la presente composición polimérica exhiben un COF más bajo, en comparación con las muestras comparativas preparadas con SLEP y polímeros basados en polipropileno.

20 Resistencia de adhesión en caliente a temperaturas elevadas

25 Otro aspecto muy útil de los presentes ejemplos es su resistencia a la adhesión en caliente a temperaturas elevadas, tales como 150 °C. Una resistencia más elevada a la adhesión en caliente a temperaturas elevadas permite envasar y/o procesar los contenidos a temperaturas elevadas, tales como esterilización por medio de agua en ebullición u otros mecanismos de calentamiento, para su uso en aplicaciones de retorta. Como se muestra en las Figuras 4 y 6, y en la Tabla 6, los valores de adhesión en caliente de los presente ejemplos a 150 °C son mayores que los de las correspondientes muestras comparativas.

Propiedades ópticas

30 Los presentes ejemplos muestran muy buenas propiedades ópticas, como se muestra en la Tabla 6 y en las Figuras 8 y 9. Los valores de turbidez de las películas que contienen sellantes de las muestras comparativas y los presentes ejemplos están todos por debajo de 2,5, y la claridad de estas películas es mayor de un 96 %.

Específicamente, se pretende que la presente divulgación no quede limitada a las realizaciones e ilustraciones presentes en la presente memoria, sino que incluya partes de las realizaciones y combinaciones de elementos de diferentes realizaciones que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes.

35

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una película que comprende:
- 5 una primera capa que comprende una composición polimérica que comprende:
- (A) un interpolímero de propileno/ $\alpha$ -olefina;
- (B) un polímero basado en etileno;
- (C) un material compuesto en forma de bloques que comprende:
- 10 i) un polímero cristalino basado en propileno;
- ii) un polímero de etileno/ $\alpha$ -olefina; y
- iii) un copolímero de bloques que comprende un bloque cristalino basado en propileno y un bloque de etileno/ $\alpha$ -olefina, y
- una segunda capa formada por un polímero basado en olefina.
- 2.- La película de la reivindicación 1, en la que el componente (A) comprende un copolímero de propileno/etileno que
- 15 tiene una densidad de 0,85 g/cc a 0,90 g/cc.
- 3.- La película de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en la que el componente (A) tiene un caudal en masa fundida de 0,5 g/10 minutos a 10 g/minuto.
- 20 4.- La película de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el componente (B) comprende un polímero basado en etileno que tiene una densidad mayor de 0,941 g/cc.
- 5.- La película de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el componente (B) tiene un índice en masa fundida de 1,0 g/10 minutos a 20,0 g/10 minutos.
- 25 6.- La película de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el copolímero de bloques (C) (iii) comprende un dibloque con la fórmula (1) siguiente:
- (EP) – (iPP) (1)
- 30 en la que EP representa un segmento de unidades monoméricas de propileno y etileno polimerizadas, e iPP representa un segmento de un homopolímero de propileno isotáctico.
- 7.- La película de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el material compuesto (C) comprende más de un
- 35 15 % en peso de C(iii), basado en el peso total del material (C) compuesto en forma de bloques.
- 8.- La película de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el material (C) compuesto en forma de bloques tiene una densidad de 0,88 g/cc a 0,90 g/cc y un índice en masa fundida de 1 g/10 minutos a 50 g/10 minutos.
- 40 9.- La película de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la composición polimérica comprende además un polímero basado en olefina.
- 10.- La película de la reivindicación 1, en la que la segunda capa comprende un polímero basado en olefina y
- 45 opcionalmente un polímero basado en olefina funcionalizado.
- 11.- Una bolsa de retorta que comprende:
- la película de cualquiera de las reivindicaciones 1-9; y
- 50 una tercera capa opcional.
- 12.- La bolsa de retorta de la reivindicación 11, en la que la primera capa es una capa sellante y la segunda capa
- comprende de un 70 % en peso a un 99 % en peso de un polímero basado en olefina y de un 30 % en peso a un
- 1 % en peso de un polímero basado en olefina funcionalizado.
- 55 13.- La bolsa de retorta de cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en la que la tercera capa comprende un material escogido entre el grupo que consiste en nailon, poli(tereftalato de etileno) (PET), polipropileno y combinaciones de los mismos.

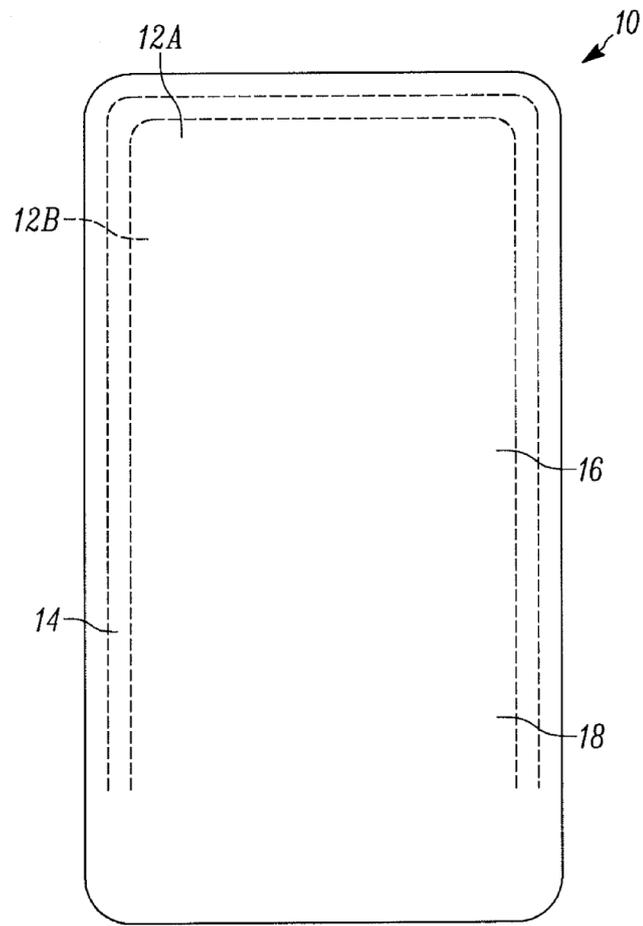


Figura 1

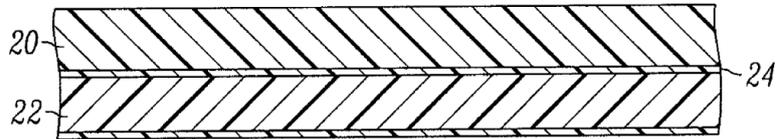


Figura 2

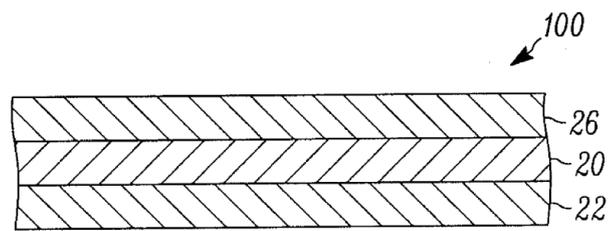


Figura 3

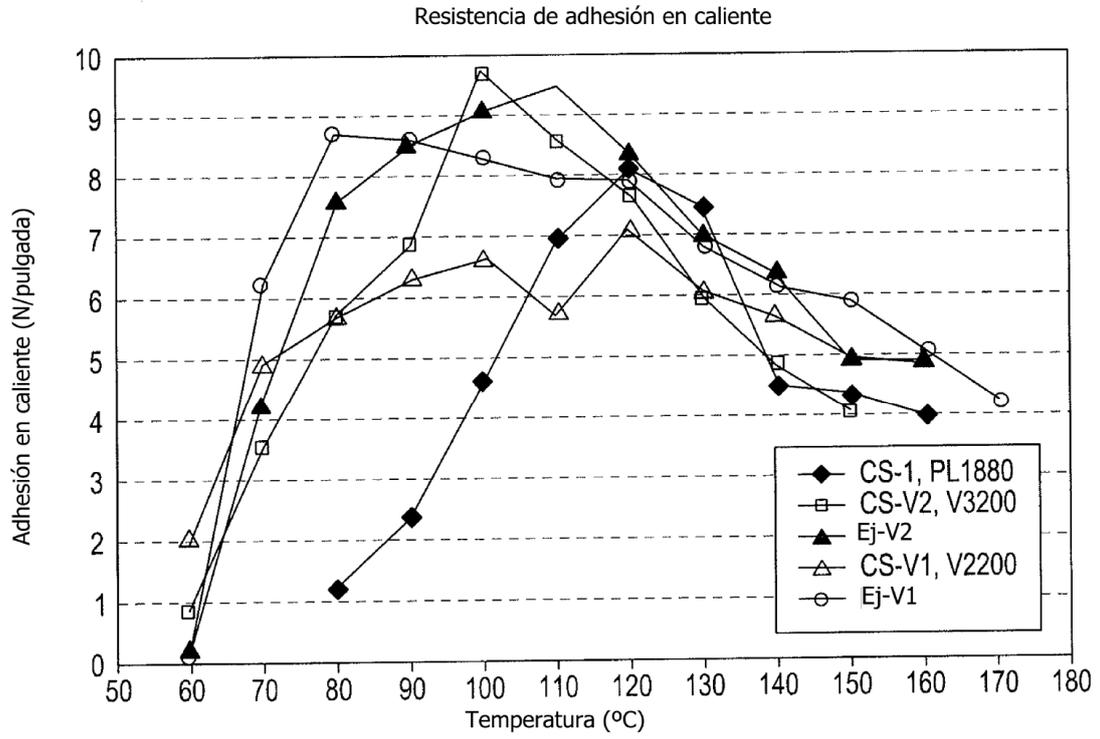


FIG. 4

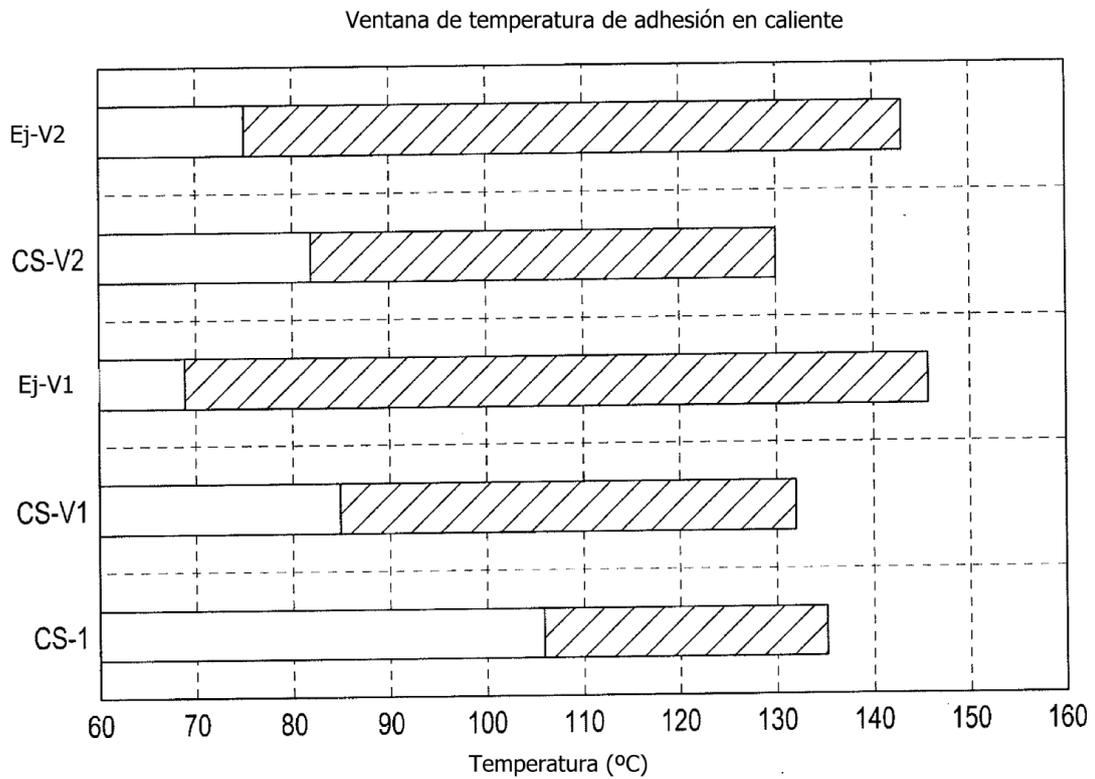


FIG. 5

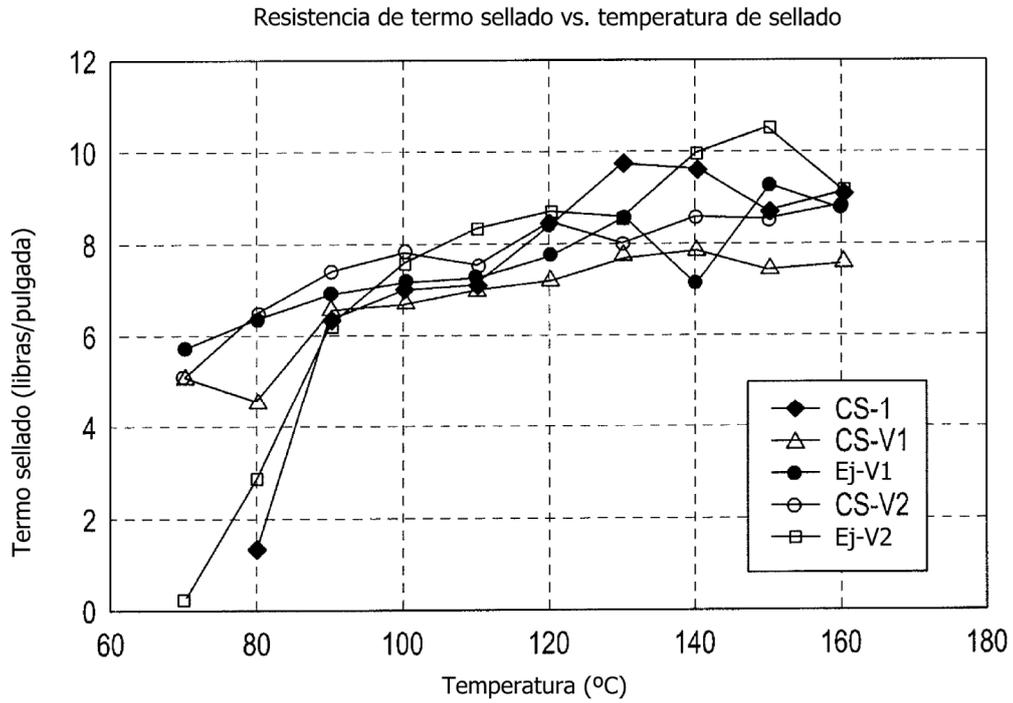


FIG. 6

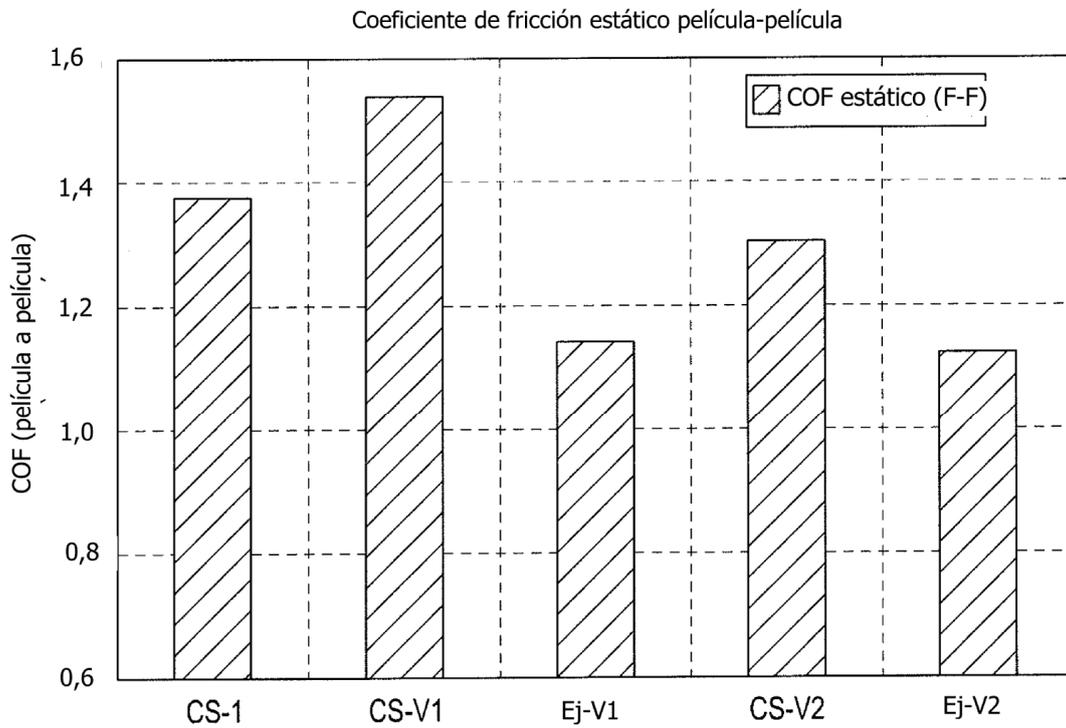


FIG. 7

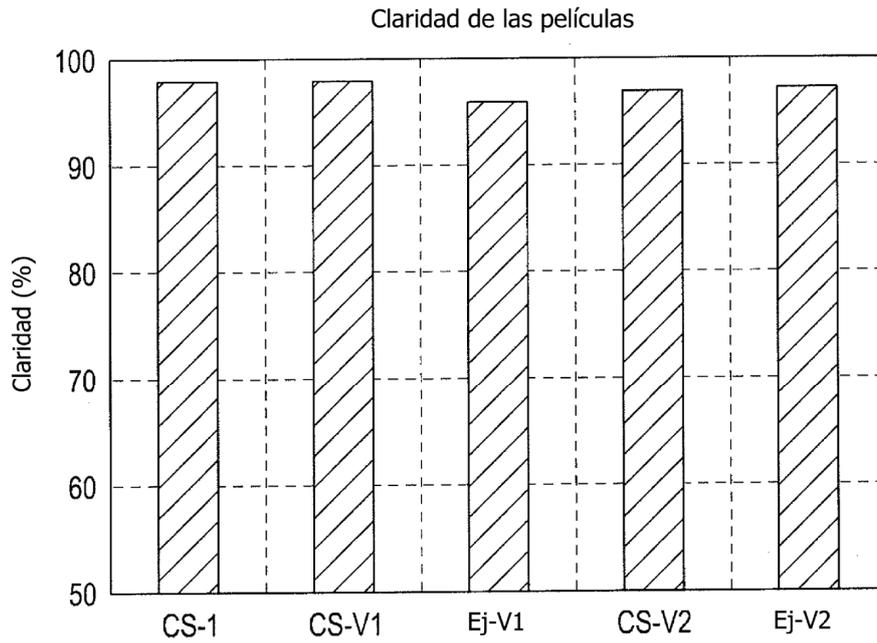


FIG. 8

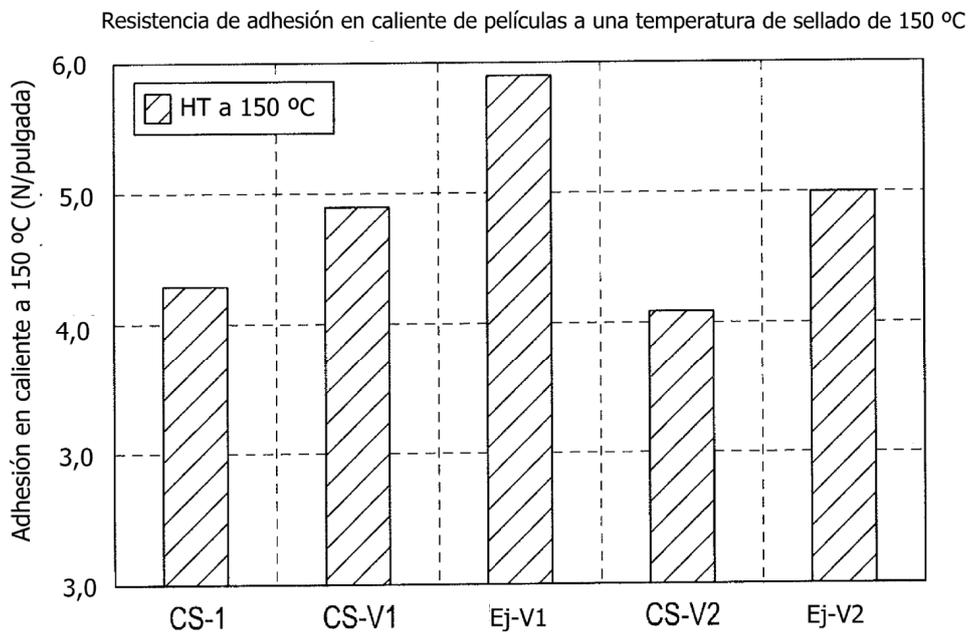


FIG. 9