

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 692**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

H01L 31/048 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2012 E 15169623 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2930024**

54 Título: **Películas basadas en poliolefina multicapaedadas que tienen una capa que comprende un material compuesto de copolímero en bloque cristalino o una resina de material compuesto de copolímero en bloque**

30 Prioridad:

30.06.2011 US 201161503335 P

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

14.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BONEKAMP, JEFFREY, E.;
HU, YUSHAN;
NICKEL, NICHOLE, E.;
CHU, LIH-LONG;
NAUMOVITZ, JOHN, A. y
HOFIUS, MARK, G.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 667 692 T3

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

DESCRIPCIÓN

Películas basadas en poliolefina multicapa que tienen una capa que comprende un material compuesto de copolímero en bloque cristalino o una resina de material compuesto de copolímero en bloque

5 Esta invención se refiere a películas que tienen una capa que comprende un Material compuesto en Bloque Cristalino (CBC, del Inglés "Crystalline Block Composite") o un Material compuesto en Bloque especificado (BC, del Inglés "Block Composite") y que tienen combinaciones mejoradas de propiedades; siendo particularmente adecuadas para usarse como capas protectoras, por ejemplo "láminas posteriores", en módulos de dispositivos electrónicos (ED, del Inglés "Electronic Device"), por ejemplo, módulos fotovoltaicos (PV, del Inglés "Photovoltaic").
10 En un aspecto, la invención se refiere a las películas de la lámina posterior para usarse en tales módulos. En otro aspecto, la invención se refiere a películas multicapa coextruidas de este tipo. En otro aspecto más, la invención se refiere al módulo ED que incorpora tal lámina posterior.

15 Las películas de material polimérico termoplástico, con frecuencia referidas como películas plásticas, comúnmente se usan como capas en la producción de módulos o montajes que comprenden uno o más dispositivos electrónicos que incluyen, pero no se limitan a, células solares (también conocidas como células fotovoltaicas (PV)), baterías, paneles de cristal líquido, dispositivos electro-luminiscentes y unidades de monitor de plasma. Los módulos con frecuencia comprenden un dispositivo electrónico en combinación con uno o más sustratos, con frecuencia colocados entre dos sustratos, en los cuales uno o ambos sustratos comprenden, como soporte(s), vidrio, metal, plástico, goma u otro material. La terminología de los nombres y las descripciones de las capas componentes del ED
20 varía algo entre diferentes escritores y diferentes fabricantes pero los materiales de la película polimérica generalmente se usan como capas "encapsulantes" o "de sellado" internamente localizadas para los propios dispositivos o, dependiendo del diseño del dispositivo, como componentes de la capa "cobertura" o "piel" externa del módulo.

Los módulos PV son bien conocidos en la técnica, y generalmente comprenden los siguientes componentes que se montan en la estructura módulo final:

- 25 1. una capa cobertura transparente rígida o flexible,
2. un encapsulante transparente frontal,
3. una célula PV (solar),
4. un encapsulante posterior (generalmente la misma composición que el encapsulante frontal) y
5. una lámina posterior.

30 La presente invención trata de películas mejoradas o capas de película que utilizan un material compuesto de copolímero en bloque cristalino o un material compuesto de copolímero en bloque específico en una capa que de una en una proporciona módulos PV mejorados en términos de eficacia de coste y producción. Las capas de la lámina posterior, tal como se discute con más detalle más adelante, protegen la superficie posterior de la célula y pueden tener características adicionales que aumenten el funcionamiento del módulo PV.

35 Ejemplos de alguno de los tipos de productos de la lámina posterior que actualmente están en uso comercial son estructuras tipo TPE (un laminado de PVF/PET/EVA) disponible en Madico, e Icosolar 2442 (un laminado de PVF/PET/PVF) disponible en Isovolta; y estructura de estructuras tipo PPE (PET/PET/EVA) disponible en Dunmore. También se describen un número de láminas posteriores mejoradas y aumentadas propuestas que incluyen las siguientes.

40 En el documento US 6521825 se describen capas de la lámina posterior de módulo de célula solar que tienen dos capas resistentes al calor y al clima con una capa central resistente a la humedad.

En el documento US7713636B2 se describen películas multicapa que comprenden polímeros basados en propileno que tienen propiedades de resistencia al desprendimiento mejoradas y que comprenden una capa central y una primera capa de unión hecha de al menos 5% en peso de un polímero basado en propileno injertado.

45 El documento WO 2010/053936 describe capas de la lámina posterior para módulos de dispositivo electrónico (ED), por ejemplo, módulos fotovoltaicos (PV), que tienen al menos tres capas que incluyen una capa de unión de una resina de injerto de glicidil metacrilato (GMA) que junta capas que cada una usa una resina modificada de anhídrido maléico (resina MAH-m (del Inglés, "Maleic Anhydride")) en cada una de las capas juntas para proporcionar buena adhesión intercapa.

50 El documento US 2011/0048512 describe capas de la lámina posterior para módulos de dispositivo electrónico (ED), por ejemplo, módulos fotovoltaicos (PV), que comprenden una lámina multicapa coextruida que comprende: i) una capa interna que comprende una resina de poliolefina; ii) una capa central que comprende una resina de polipropileno, una mezcla de una resina de polipropileno y un polipropileno injertado de anhídrido maléico (MAH-g-PP), o una estructura multicapa de resina de polipropileno/MAH-g-PP; ii) una capa externa que comprende un

fluoruro de polivinilideno injertado de anhídrido maléico (MAH-g-PVDF), una mezcla de un fluoruro de polivinilideno (PVDF, del Inglés "Polyvinylidene Fluoride") y un MAH-g-PVDF, o una estructura multicapa de PVDF/MAH-g-PVDF; iv) una primera capa de unión entre la capa central y la capa externa; y v) una segunda capa de unión opcional entre la capa central y la capa interna.

- 5 En el documento WO/2011/009568 se describen láminas posteriores del módulo fotovoltaico en base a composiciones de FPP (siglas del Inglés "Flexible Polypropylene", "Polipropileno Flexible") de peso molecular preferiblemente alto, resistente al impacto, resistente a la contracción y térmico (flujo) que preferiblemente contienen partículas funcionales o que están coextruidas con una capa adhesiva primer para obtener adhesión altamente fiable sobre las capas adhesivas EVA. En una realización, la lámina posterior tiene una capa adhesiva de poliolefina (PO) funcionalizada que permite la adhesión directa a contactos posteriores de células, es decir, sin el uso de una capa adhesiva EVA. En una realización adicional, la lámina posterior, con una capa adhesiva de PO funcional, permite el uso de una capa adhesiva superior que tiene una capa de película de poliolefina termoplástica (TPO, del Inglés "Thermoplastic Polyolefin") transparente.

- 15 Al indicar los asuntos y limitaciones involucrados con el uso de los componentes de la técnica anterior en dispositivos electrónicos tales como módulos PV, siempre hay un continuo deseo de dispositivos electrónicos de menor coste y mejorados tales como módulos PV que se puedan obtener mediante el uso de componentes mejorados en su construcción. En particular, se espera mejor adhesión intercapa de las capas de la lámina posterior y reducción sustancial o eliminación de la avería intercapa entre las capas de la lámina posterior en los módulos PV para aumentar la vida media de los módulos PV.

20 **Compendio de la invención**

Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, se ha proporcionado una estructura de película multicapa que comprende una capa (Capa B) y una capa inferior (Capa C), teniendo cada una de las capas superficies faciales opuestas en contacto adherente con la otra capa, en donde:

La capa B comprende una mezcla de:

- 25 (I) un material compuesto de copolímero en bloque cristalino (CBC) o un material compuesto de copolímero en bloque especificado (BC), que comprende:
- i) un polímero de etileno (EP, del Inglés "Ethylene Polymer") que comprende al menos 80% en mol de etileno polimerizado;
 - ii) un polímero cristalino basado en alfa olefina (CAOP) y
 - 30 iii) un copolímero en bloque que comprende (a) un bloque de polímero de etileno que comprende al menos 80% en mol de etileno polimerizado y (b) un bloque de alfa olefina cristalina (CAOB, del Inglés "Crystalline Alpha-Olefin Block"), o una mezcla de dicha(s) composición(es); y

- 35 (II) uno o más otros polímeros, siendo el otro polímero un plastómero de copolímero de etileno octeno o elastómero de copolímero de etileno octeno, LLDPE, LDPE, un elastómero basado en propileno, una poliolefina injertada o funcionalizada con metacrilato de glicidilo, anhídrido maleico, amina, o silano o un copolímero polar de etileno; y

comprendiendo la capa inferior C una poliolefina que tiene al menos un pico de fusión mayor de 125°C y que tiene una capa facial superior y una superficie facial inferior, estando la superficie facial superior de la capa C en contacto adherente con la superficie facial inferior de la Capa B.

- 40 Con relación a la Capa B, el i) EP en la Capa B puede comprender al menos 80% en mol de etileno polimerizado y el resto propileno polimerizado y, preferiblemente la resina del material compuesto en bloque en la Capa B es una resina de material compuesto en bloque cristalino; la resina de material compuesto en bloque de la Capa B puede tener una cantidad de CAOB (en parte (iii)) en el rango de entre 30 y 70% en peso del CAOB, preferiblemente de entre 40 y 60% en peso de CAOB; la Capa B puede comprender un CBC que tiene un CBCI de entre 0,3 y 1,0 o un BC especificado que tiene un BCI de entre 0,1 y 1,0. El propileno es la alfa olefina preferida en ii) y iii) en la capa B de unión; la capa B de unión es preferiblemente una mezcla que comprende más del 40 por ciento en peso de CBC o BC especificado, comprendiendo además preferiblemente una o más poliolefinas seleccionadas entre un plastómero de etileno octeno, LLDPE y LDPE. El CBC o BC especificado de la Capa B puede tener un índice de flujo de fusión de 3 a 15 g/10 min (a 230°C/2,16 Kg).

- 50 En la presente memoria descriptiva, se describen estructuras de película multicapa que comprenden: (A) una capa A de sellado que tiene una superficie facial superior y una superficie facial inferior, la superficie facial inferior en contacto adherente con la superficie facial superior de la capa B; preferiblemente tal película en la cual la capa A superior comprende un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE, del Inglés "Linear Low Density Polyethylene") y más preferiblemente tal película en la cual la capa A superior comprende una formulación mezcla de un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) que comprende un copolímero de etileno polar en una cantidad de 10 a 45% en

peso. Opcionalmente en tales películas la capa A superior comprende un BC o CBC y la composición de capa es diferente de la composición de la capa B.

5 En otras descripciones alternativas de la invención, se proporcionan estructuras de película multicapa como las anteriormente descritas donde la capa C inferior comprende: un polímero basado en propileno u opcionalmente un polímero basado en propileno que tiene un valor de calor de fusión de al menos 60 Julios por gramo (J/g). Una realización adicional de la presente invención es una estructura multicapa como la descrita en la presente memoria en donde la Capa A es de 0 a 200 micras (μm) de espesor; la Capa B es de 25 a 100 μm de espesor; y la Capa C es de 150 a 350 μm de espesor.

10 Además, la presente invención se refiere a una estructura de película multicapa como la descrita en la presente memoria que comprende una Capa A de sellado superior que comprende una formulación mezcla de un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) que comprende un copolímero de etileno polar en una cantidad de 10 a 45% en peso, una Capa C inferior que comprende un polímero basado en propileno y una Capa B entre la Capa A y la Capa C que comprende un material compuesto de copolímero en bloque cristalino (CBC) que comprende i) un polímero de etileno (EP) que comprende al menos 93% en mol de etileno polimerizado; ii) un polímero de propileno cristalino y iii) un copolímero en bloque que comprende (a) un bloque de polímero de etileno que comprende al menos 93% en mol de etileno polimerizado y (b) un bloque de polímero de propileno cristalino.

Una realización independiente adicional de la presente invención es un módulo de dispositivo electrónico (ED) que comprende un dispositivo electrónico y una estructura de película multicapa como la anteriormente descrita.

20 Una realización independiente adicional de la presente invención es un proceso de laminación para construir un módulo PV laminado que comprende las etapas de:

(1.) poner al menos las siguientes capas en contacto facial en el siguiente orden:

25 (a) una capa de la lámina superior que recibe la luz que tiene una superficie facial exterior que recibe la luz y una superficie facial interior; (b) una capa de encapsulación de polímero termoplástico que transmite la luz, que tiene una superficie facial dirigida hacia la capa de la lámina superior y una dirigida hacia una superficie reactiva a la luz de una célula PV; (c) una célula PV que tiene una superficie reactiva a la luz; (d) una segunda capa de película de encapsulación; y (e) una capa de la lámina posterior que comprende una estructura de película multicapa de acuerdo con la invención 1; y

(2.) calentar y comprimir las capas de la Etapa (1.) en condiciones suficientes para crear la adhesión necesaria entre las capas y, si es necesario en algunas capas o materiales, iniciación de su reticulación.

30 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista transversal de una lámina posterior de tres capas ilustrativa en contacto adherente con una capa encapsulante sobre la superficie posterior de un dispositivo electrónico.

Descripción detallada

35 Una de las características importantes de las películas de la presente invención es el uso de una capa que comprende una resina de material compuesto en bloque que comprende: (i) un polímero basado en etileno; ii) un polímero cristalino basado en alfa olefina (el cual está preferiblemente basado en propileno) y iii) un copolímero en bloque que comprende un bloque de etileno y un bloque de alfa olefina cristalina (preferiblemente propileno). Al tratar sobre los componentes de polímero de las capas de la película y las películas de la presente invención hay diversos términos que frecuentemente se usan y se definen y se entienden tal como sigue.

40 Descripciones y términos de resinas de polímero

“Composición” y términos similares significan una mezcla de dos o más materiales, tales como un polímero que está mezclado con otros polímeros o que contiene aditivos, rellenos o similares. Incluido en las composiciones están las mezclas de pre-reacción, reacción y post-reacción las últimas de las cuales incluirán los productos de reacción y subproductos así como los componentes no reaccionados de la mezcla de reacción y productos de descomposición, si los hay, formados a partir de uno o más componentes de la mezcla de pre-reacción o reacción.

45 “Mezcla”, “mezcla de polímero” y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser o no miscible. Tal mezcla puede ser o no fase separada. Tal mezcla puede contener o no una o más configuraciones dominantes, como las determinadas a partir de la espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de la luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminados, pero una o más capas de un laminado pueden contener una mezcla.

“Polímero” significa un compuesto preparado mediante polimerización de monómeros, tanto del mismo o de un tipo diferente. Así, el polímero del término genérico abarca el término homopolímero, normalmente empleado para referirse a polímeros preparados de un único tipo de monómero, y el término interpolímero como se define más adelante. También abarca todas las formas de interpolímeros, por ejemplo, al azar, en bloque, etc. Los términos

“polímero de etileno/α-olefina” y “polímero de propileno/α-olefina” son indicativos de los interpolímeros como los descritos más adelante. Se indica que aunque un polímero con frecuencia se refiere a que está “hecho” de monómeros, “basado en” un tipo de monómero o monómero especificado, “que contiene” un contenido de monómero especificado, o similares, esto obviamente se entiende que se refiere al remanente polimerizado del monómero especificado y no a las especies no polimerizadas.

“Interpolímero” significa un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Este término genérico incluye copolímeros, normalmente empleados para referirse a polímeros preparados de dos o más monómeros diferentes, e incluye polímeros preparados a partir de más de dos monómeros diferentes, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

“Poliolefina”, “polímero de poliolefina”, “resina de poliolefina” y términos similares significan un polímero producido a partir de una olefina simple (también denominado un alqueno con la fórmula general C_nH_{2n}) como monómero. El polietileno se produce mediante polimerización de etileno con o sin uno o más comonómeros, el polipropileno mediante polimerización de propileno con o sin uno o más comonómeros, etc. Por tanto, las poliolefinas incluyen interpolímeros tales como copolímeros de etileno/α-olefina, copolímeros de propileno/α-olefina, etc.

“(Met)” indica que el compuesto sustituido por metilo está incluido en el término. Por ejemplo, el término “etileno-glicil (met)acrilato” incluye etileno-glicil acrilato (E-GA) y etileno-glicil metacrilato (E-GMA), individualmente y colectivamente.

“Punto de fusión” tal como se usa en la presente memoria (también referido como pico de fusión en referencia a la forma de la curva de DSC trazada) generalmente se mide mediante la técnica DSC (siglas del Inglés “Differential Scanning Calorimetry”, “Calorimetría de Barrido Diferencial”) para medir los puntos o picos de fusión de las poliolefinas tal como se describe en el documento USP 5.783.638. Se debería indicar que muchas mezclas que comprenden dos o más poliolefinas tendrán más de un punto o pico de fusión; muchas poliolefinas individuales comprenderán solamente un punto o pico de fusión.

Resinas de poliolefina de alto punto de fusión de la Capa C

Las resinas de poliolefina útiles en la capa inferior o Capa C de la lámina posterior tienen un punto de fusión de al menos 125°C, preferiblemente mayor de 130°C, preferiblemente mayor de 140°C, más preferiblemente mayor de 150°C e incluso más preferiblemente mayor de 160°C. Estas resinas de poliolefina son preferiblemente polímeros basados en propileno, comúnmente referidos como polipropilenos. Estas poliolefinas preferiblemente están hechas con catalizadores multisitio, por ejemplo, catalizadores Ziegler-Natta y Phillips. En general, las resinas de poliolefina con un punto de fusión de al menos 125°C con frecuencia presentan deseables propiedades de dureza útiles en la protección del dispositivo electrónico del módulo.

Con respecto a las resinas de poliolefina en general, como adecuadas para la Capa C o para otros componentes de polímero de olefina de la presente invención, el monómero único (o el monómero principal en el caso de los interpolímeros) generalmente está seleccionado entre etileno, propeno (propileno), 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno y es preferiblemente propileno para la resina de poliolefina de la Capa C. Si la resina de poliolefina es un interpolímero, entonces el(los) comonómero(s) diferente(s) del primer o principal monómero es/son generalmente una o más α-olefinas. Para los propósitos de esta invención, etileno es una α-olefina si el propileno o la olefina superior es el monómero principal. Entonces la co-α-olefina preferiblemente es una α-olefina lineal, ramificada o cíclica C_{2-20} diferente. Ejemplos de α-olefinas C_{2-20} para usarse como comonómeros incluyen etileno, propeno (propileno), 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Las α-olefinas para usarse como comonómeros también pueden contener una estructura cíclica tal como ciclohexano o ciclopentano, dando como resultado una α-olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclohexano) y vinil ciclohexano. Aunque no α-olefinas en el sentido clásico del término, para los propósitos de esta invención ciertas olefinas cíclicas, tales como norborneno y olefinas relacionadas, son α-olefinas y se pueden usar como comonómero en lugar de alguna o todas las α-olefinas anteriormente descritas. Igualmente, el estireno y sus olefinas relacionadas (por ejemplo, α-metilestireno, etc.) son α-olefinas para los propósitos de comonómeros de acuerdo con esta invención. El ácido acrílico y metacrílico y sus respectivos ionómeros, y los acrilatos y metacrilatos también son α-olefinas comonómeros para los propósitos de esta invención. Los copolímeros de poliolefina ilustrativos incluyen pero no se limitan a etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, etileno/ácido acrílico (EAA, del Inglés “Ethylene/Acrylic Acid”), etileno/ácido metacrílico (EMA, del Inglés “Ethylene/Methacrylic Acid”), etileno/acrilato o metacrilato, EVA y similares. Terpolímeros ilustrativos incluyen etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno, y etileno/buteno/estireno. Los copolímeros pueden ser al azar o en forma de bloque.

Las resinas de poliolefina de alto punto de fusión (que tienen un punto de fusión de al menos 125°C), que son útiles en la presente invención y preferidas para usarse como toda o la mayoría de la Capa C de la capa inferior en la práctica de esta invención incluyen polímeros basados en propileno, también referidos como polímeros de propileno o polipropilenos, incluyendo por ejemplo, copolímeros de polipropileno o propileno que comprenden una mayoría de unidades derivadas de propileno y una minoría de unidades derivadas de otra α-olefina (incluyendo etileno). Estos

polímeros basados en propileno incluyen homopolímero de polipropileno, copolímeros de propileno y uno o otros monómeros más de olefina, una mezcla de dos o más homopolímeros o dos o más copolímeros, y una mezcla de uno o más homopolímeros con uno o más copolímeros, siempre que tengan un punto de fusión de 125°C o más. Los polímeros basados en polipropileno pueden variar ampliamente en forma e incluyen, por ejemplo, homopolímero de propileno sustancialmente isotáctico, copolímeros de propileno al azar, y copolímeros de propileno injertado o en bloque.

Los copolímeros de propileno preferiblemente comprenden al menos 85, más preferiblemente al menos 87 e incluso más preferiblemente al menos 90, por ciento en mol de unidades derivados de propileno. El resto de las unidades en el copolímero de propileno está derivado de unidades de al menos una α -olefina que tiene hasta 20, preferiblemente hasta 12 y más preferiblemente hasta 8, átomos de carbono. La α -olefina preferiblemente es una α -olefina lineal, ramificada o cíclica C_{3-20} como la anteriormente descrita.

En general, las resinas de polímero de propileno preferidas incluyen polipropilenos de homopolímero, preferiblemente polipropileno de alta cristalinidad tal como polipropilenos de alta rigidez y dureza. Preferiblemente el MFR del polímero de propileno (medido en dg/min a 230°C/2,16 Kg) es al menos 0,5, preferiblemente al menos 1,5 y más preferiblemente al menos 2,5 dg/min y menos de o igual a 25, preferiblemente menos de o igual a 20, y lo más preferiblemente menos de o igual a 18 dg/min.

En general, las resinas de polímero de propileno preferidas para la Capa C tienen valores de calor de fusión (que reflejan la cristalinidad relativamente superior) medidos por DSC de al menos aproximadamente 60 Julios por gramo (J/g), más preferiblemente al menos aproximadamente 90 J/g, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 110 J/g y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 120 J/g. Para las medidas de calor de fusión, como generalmente se conocen y se realizan por profesionales en esta área, la DSC se corre tal como se describe de forma general más adelante bajo nitrógeno a 10°C/min desde 23°C a 220°C, se retiene isotérmico a 220°C durante 3 minutos, se baja a 23°C a 10°C/min y se aumenta de vuelta a 220°C a 10°C/min. Los segundos datos de calor se usan para calcular el calor de fusión de la transición de fusión.

Los siguientes son polímeros de propileno ilustrativos pero no limitantes que se pueden usar en las láminas posteriores de esta invención: un copolímero de impacto de propileno que incluye pero no se limita al antiguo DOW Polipropileno T702-12N; un homopolímero de propileno que incluye pero no se limita al antiguo DOW Polipropileno H502-25RZ; y un copolímero al azar de propileno que incluye pero no se limita al antiguo DOW Polipropileno R751-12N. Se debería indicar que los anteriores productos de polímero de propileno y otros que estaban antiguamente disponibles en The Dow Chemical Company ahora pueden estar disponibles en Braskem o corresponden a productos disponibles en Braskem. Otros polipropilenos incluyen algunos de los polímeros VERSIFY® disponibles en The Dow Chemical Company, los polímeros VISTAMAXX® disponibles en ExxonMobil Chemical Company, y los polímeros PRO-FAX disponibles en Lyondell Basell Industries, por ejemplo, PROFAX™ SR-256M, el cual es una resina de copolímero de propileno clarificada con una densidad de 0,90 g/cm³ (g/cc) y un MFR de 2 g/10 min, PROFAX™ 8623, el cual es una resina de copolímero de propileno de impacto con una densidad de 0,90 g/cm³ (g/cc) y un MFR de 1,5 g/10 min. Incluso otras resinas de propileno incluyen mezclas en reactor de polipropileno (homo o copolímero) CATALLOY™ con uno o más copolímero de propileno-etileno o etileno-propileno (todo disponible en Basell, Elkton, MD), homopolímero de propileno KF 6100 de Shell, copolímero de propileno KS 4005 de Solvay; y terpolímero de propileno KS 300 de Solvay. Además, INSPIRE™ D114, el cual es un polipropileno de copolímero de impacto ramificado con un índice de flujo de fusión (MFR, del Inglés "Melt Flow Rate") de 0,5 dg/min (230°C/2,16 kg) y un punto de fusión de 164°C sería un polipropileno adecuado. En general, el polipropileno de alta cristalinidad adecuado con alta rigidez y dureza incluye pero no se limita a INSPIRE™ 404 con un MFR de 3 dg/min e INSPIRE™ D118.01 con un índice de flujo de fusión de 8,0 dg/min (230°C/2,16 kg), (ambos también antiguamente disponibles en The Dow Chemical Company).

Las resinas de mezcla de polímero de propileno también se pueden usar donde las resinas de polipropileno tal como se ha descrito anteriormente se pueden mezclar o diluir con uno u otros polímeros más, incluyendo poliolefinas tal como se describe más adelante, en la medida en que el otro polímero sea (i) miscible o compatible con el polipropileno, (ii) tenga, si lo hay, poco impacto perjudicial sobre las propiedades deseables del polipropileno, por ejemplo, dureza y módulo, y (iii) el polipropileno constituya al menos 55, preferiblemente al menos 60, más preferiblemente al menos 65 y aún más preferiblemente al menos 70, por ciento en peso de la mezcla. El polímero de propileno también se puede mezclar con copolímeros de olefina cíclica tales como copolímero de olefina cíclica Topas 6013F-04 disponible en Topas Advanced Polymers, Inc. con cantidades preferidas cuando se usa al menos 2, preferiblemente 4, y más preferiblemente 8 por ciento en peso hasta 40 inclusive, preferiblemente 35 y más preferiblemente 30 por ciento en peso. En general, las resinas de polímero de propileno para la Capa C pueden comprender un modificador de impacto tal como plastómeros de etileno octeno tal como resinas de marca AFFINITY PL 1880G, PL8100G y PL1850G o elastómeros de etileno octeno tal como resinas de marca ENGAGE 8842, ENGAGE 8150 y ENGAGE XLT 8677 comercialmente disponibles en The Dow Chemical Company, copolímeros bloque de olefina tales como por ejemplo resinas de marca INFUSE 9100 y 9107 comercialmente disponibles en The Dow Chemical Company o elastómeros basados en propileno tales como resinas de marca VERSIFY 2300 y VERSIFY 3300 disponibles en The Dow Chemical Company. En general, éstos se usan en cantidades de al menos el 2 por ciento en peso, preferiblemente al menos 5 y más preferiblemente al menos 8 por ciento en peso y preferiblemente menos del 45% en peso, preferiblemente menos del 35 por ciento en peso y más preferiblemente

menos del 30 por ciento en peso. Otras resinas de modificación de impacto o mezcla candidatas son gomas de etileno/propileno (opcionalmente mezcladas con polipropileno en reactor) y uno o más materiales compuestos en bloque como los descritos en la presente memoria. También se pueden usar combinaciones de modificadores de impacto de diferentes tipos.

- 5 Otros aditivos que se podrían usar con las resinas de polímero de propileno son rellenos inorgánicos tales como talco (incluyendo talco epoxi revestido), colorantes, retardantes de llama (halogenado y no halogenado) y agentes sinérgicos retardantes de llama tales como Sb_2O_3 .

Material compuesto de copolímero en bloque cristalino de la Capa B y componentes de resina de material compuesto de copolímero en bloque

- 10 La composición de la Capa B en las películas de acuerdo con la presente invención, con frecuencia referida como una capa "de unión", se selecciona para adherirse, o bien preferiblemente por coextrusión o alternativamente pero menos preferiblemente por un proceso de laminación (tal como laminación por extrusión, laminación térmica o laminación adhesiva) a las capas C y opcionalmente A (u opcionalmente otra capa) en la producción de las películas de acuerdo con la invención. Tal como se ha mencionado anteriormente, la Capa B comprende una Resina de
15 Material compuesto de Copolímero en Bloque Cristalino ("CBC") y/o ciertas Resinas de Material compuesto de Copolímero en Bloque ("BC's"), CBC's y BC's colectivamente referidas en la presente memoria como "Resinas de Material compuesto en Bloque y en Bloque Cristalino" "Resinas de Material compuesto" o "(C)BC's". La capa B alternativamente comprende una mezcla de uno o más CBC y con uno o más BC, o una mezcla de una o ambas de estas resinas con una u otra resina más.

- 20 El término "copolímero en bloque" o "copolímero segmentado" se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (referidos como "bloques") juntados de una manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están juntadas (covalentemente enlazadas) extremo con extremo con respecto a la funcionalidad de polimerización, en lugar de forma pendiente o injertada. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado en los mismos, la
25 densidad, la cantidad de cristalinidad, el tipo de cristalinidad (por ejemplo, polietileno frente a polipropileno), el tamaño de cristalita atribuible a un polímero de tal composición, el tipo o el grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), regio-regularidad o regio-irregularidad, la cantidad de ramificación, incluyendo ramificación de cadena larga o hiper ramificación, la homogeneidad, o cualquier otra propiedad química o física. Los polímeros en bloque de la invención se caracterizan mediante distribuciones únicas de tanto la polidispersidad de polímero (PDI o PM/Mn) como la distribución de longitud de bloque, debido, en una realización preferida, al efecto de un(os) agente(s) de
30 transferencia en combinación con el(los) catalizador(es).

- Tal como se usan en la presente memoria, los términos resinas de "material compuesto en bloque" o "material compuesto de copolímero en bloque" son diferentes de "materiales compuestos en bloque cristalinos" o "resinas de material compuesto de copolímero en bloque cristalino" basados en la cantidad de comonomero polimerizado con el
35 polímero de etileno y bloque de etileno en el material compuesto. El término "BC" se refiere generalmente a polímeros que comprenden (i) un copolímero de etileno suave (EP) que tiene unidades polimerizadas en las cuales el contenido de comonomero es mayor de 10% en mol y que tiene menos de 90% en mol de etileno polimerizado, y preferiblemente mayor de 20% en mol y menos de 80% en mol de etileno, y lo más preferiblemente mayor de 33% en mol y menos del 75% en mol de etileno, (ii) un polímero de α -olefina duro o cristalino (CAOP, del Inglés "Crystalline α -Olefin Polymer"), en el cual el monómero de α -olefina (preferiblemente propileno) está presente en una cantidad de desde mayor de 90 hasta 100 por ciento en mol, y preferiblemente mayor de 93 por ciento en mol, y más preferiblemente mayor de 95 por ciento en mol y lo más preferiblemente mayor de 98 por ciento en mol y (iii) un copolímero bloque, preferiblemente un dibloque, que tiene un segmento suave y un segmento duro, en donde el segmento duro del copolímero bloque es esencialmente la misma composición que el polímero de α -olefina duro en
45 el material compuesto en bloque y el segmento suave del copolímero en bloque es esencialmente la misma composición que el copolímero de etileno suave del material compuesto en bloque. Los copolímeros en bloque pueden ser lineales o ramificados. Más específicamente, cuando se producen en un proceso continuo, los materiales compuestos en bloque deseablemente poseen PDI de 1,7 a 15, preferiblemente de 1,8 a 3,5, más preferiblemente de 1,8 a 2,2, y lo más preferiblemente de 1,8 a 2,1. Cuando se produce en un proceso lote o semi-lote, los materiales compuestos en bloque deseablemente poseen PDI de 1,0 a 2,9, preferiblemente de 1,3 a 2,5, más preferiblemente de 1,4 a 2,0, y lo más preferiblemente de 1,4 a 1,8. Tales materiales compuestos en bloque están descritos en, por ejemplo, la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° US2011-0082257, US2011-0082258 y US2011-0082249.

- 55 Tal como se ha mencionado anteriormente, alternativamente o además del CBC (tratado con más detalle a continuación), se pueden emplear ciertas resinas de "BC" adecuadas en la Capa B en las películas de acuerdo con la presente invención. Los "BC's" adecuados específicos comprenden un copolímero de etileno (EP) suave que tiene el contenido de comonomero mayor de 80% en mol hasta 90% en mol y preferiblemente mayor de 85 % en mol y lo más preferiblemente mayor de 87% en mol, pero por lo demás un BC como generalmente se ha descrito en la presente memoria.

El término "material compuesto en bloque cristalino" (CBC)(incluyendo el término "material compuesto de copolímero en bloque cristalino") se refiere a polímeros que comprenden un polímero basado en etileno cristalino (CEP, del Inglés "Crystalline Ethylene based Polymer"), un polímero basado en alfa olefina cristalina (CAOP, del Inglés "Crystalline Alpha-Olefin based Polymer"), y un copolímero en bloque que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB, del Inglés "Crystalline Ethylene Block") y un bloque de alfa olefina cristalino (CAOB), en donde el CEB del copolímero en bloque es esencialmente la misma composición que el CEP en el material compuesto en bloque y el CAOB del copolímero en bloque es esencialmente la misma composición que el CAOP del material compuesto en bloque. Adicionalmente, la división composicional entre la cantidad de CEP y CAOP esencialmente será la misma que la de entre los bloques correspondientes en el copolímero en bloque. Los copolímeros en bloque pueden ser lineales o ramificados. Más específicamente, cada uno de los respectivos segmentos en bloque pueden contener ramificaciones de cadena larga, pero el segmento del copolímero en bloque es sustancialmente lineal a diferencia del que contiene los bloques injertados o ramificados. Cuando se producen en un proceso continuo, los materiales compuestos en bloque cristalinos deseablemente poseen PDI de 1,7 a 15, preferiblemente 1,8 a 10, preferiblemente de 1,8 a 5, más preferiblemente de 1,8 a 3,5. Tales materiales compuestos en bloque cristalinos están descritos en, por ejemplo, las siguientes solicitudes de patente presentadas: WO 2011/163187, WO 2011/163189 y WO 2011/163191.

CAOB se refiere a bloques altamente cristalinos de unidades de alfa olefina polimerizadas en los que el monómero está presente en una cantidad mayor del 90% en mol, preferiblemente mayor del 93 por ciento en mol, más preferiblemente mayor del 95 por ciento en mol, y preferiblemente mayor del 96 por ciento en mol. En otras palabras, el contenido de comonómero en los CAOBs es menor del 10 por ciento en mol, y preferiblemente menor del 7 por ciento en mol, y más preferiblemente menor del 5 por ciento en mol, y lo más preferiblemente menor del 4% en mol. Los CAOBs con cristalinidad de propileno tienen correspondientes puntos de fusión que son a partir de 80°C, preferiblemente a partir de 100°C, más preferiblemente a partir de 115°C, y lo más preferiblemente a partir de 120°C. En algunas realizaciones, el CAOB comprende todas o sustancialmente todas las unidades de propileno. CEB, por otro lado, se refiere a bloques de unidades de etileno polimerizadas en las que el contenido de comonómero es de 10% en mol o menos, preferiblemente entre 0% en mol y 10% en mol, más preferiblemente entre 0% en mol y 7% en mol, y lo más preferiblemente entre 0% en mol y 5% en mol. Tal CEB tiene correspondientes puntos de fusión que son preferiblemente a partir de 75°C, más preferiblemente 90°C, y a partir de 100°C.

Segmentos "duros" se refieren a bloques altamente cristalinos de unidades polimerizadas en las que el monómero está presente en una cantidad mayor del 90 por ciento en mol, y preferiblemente mayor del 93 por ciento en mol, y más preferiblemente mayor del 95 por ciento en mol, y lo más preferiblemente mayor del 98 por ciento en mol. En otras palabras, el contenido de comonómero en los segmentos duros es lo más preferiblemente menor del 2 por ciento en mol, y más preferiblemente menor del 5 por ciento en mol, y preferiblemente menor del 7 por ciento en mol, y menor del 10 por ciento en mol. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todas o sustancialmente todas las unidades de propileno. Los segmentos "suaves", por otro lado, se refieren a bloques amorfos, sustancialmente amorfos o elastoméricos de unidades polimerizadas en las que el contenido de comonómero es mayor del 10% en mol y menor del 90% en mol y preferiblemente mayor del 20% en mol y menor del 80% en mol, y lo más preferiblemente mayor del 33% en mol y menor del 75% en mol.

Los BC's y/o CBC's preferiblemente están preparados mediante un proceso que comprende poner en contacto un monómero polimerizable de adición o mezcla de monómeros bajo condiciones de polimerización de adición con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización de adición, un cocatalizador y un agente de transferencia de cadena, estando dicho proceso caracterizado por la formación de al menos alguna de las cadenas de polímero de crecimiento bajo condiciones diferenciadas de proceso en dos o más reactores que funcionan bajo condiciones de polimerización de estado constante o en dos o más zonas de un reactor que funcionan bajo condiciones de polimerización en flujo pistón. En una realización preferida, los BC's y/o CBC's comprenden una fracción del polímero en bloque que posee una muy probable distribución de longitudes de bloque.

Procesos adecuados útiles en la producción de los materiales compuestos en bloque y los materiales compuestos en bloque cristalinos se pueden encontrar, por ejemplo, en la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2008/0269412.

Cuando se produce un polímero en bloque que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de alfa olefina cristalina (CAOB) en dos reactores o zonas es posible producir el CEB en el primer reactor o zona y el CAOB en el segundo reactor o zona o producir el CAOB en el primer reactor o zona y el CEB en el segundo reactor o zona. Es más ventajoso producir CEB en el primer reactor o zona con agente de transferencia de cadena fresca añadido. La presencia de niveles aumentados de etileno en el reactor o zona de producción de CEB generalmente conducirá a peso molecular mucho mayor en ese reactor o zona que en la zona o reactor de producción de CAOB. El agente de transferencia de cadena fresca reducirá el PM del polímero en el reactor o zona de producción de CEB conduciendo así a mejor balance total entre la longitud de los segmentos CEB y CAOB.

Cuando los reactores o zonas funcionan en serie es necesario mantener diversas condiciones de reacción de modo que un reactor produzca CEB y el otro reactor produzca CAOB. Preferiblemente se minimiza el remanente de etileno del primer reactor al segundo reactor (en serie) o del segundo reactor de vuelta al primer reactor a través de un sistema de reciclado de disolvente y monómero. Hay muchas posibles operaciones de unidad para eliminar este

etileno, pero debido a que el etileno es más volátil que las alfa olefinas superiores un modo sencillo es eliminar mucho del etileno no reaccionado a través de una etapa rápida reduciendo la presión del efluente del reactor de producción del CEB y sacando rápidamente el etileno. Un planteamiento más preferible es evitar las operaciones de unidad adicionales y utilizar la reactividad mucho mayor del etileno frente a las alfa olefinas superiores de modo que la conversión de etileno a través del reactor de CEB se acerque al 100%. La conversión total de los monómeros a través de los reactores se puede controlar manteniendo la conversión de alfa olefina a un alto nivel (90 a 95%).

Catalizadores y precursores de catalizador adecuados para usarse en la preparación de BC's y/o CBC's de la invención incluyen complejos de metal tales como los descritos en el documento WO2005/090426, en particular, aquellos descritos en el inicio de la página 20, línea 30 hasta la página 53, línea 20, el cual está incorporado en la presente memoria como referencia. Catalizadores adecuados también están descritos en los documentos US 2006/0199930; US 2007/0167578; US 2008/0311812; US 7.355.089 B2; o WO 2009/012215.

Preferiblemente, los BC's y/o CBC's comprenden propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y uno o más comonómeros. Preferiblemente, los polímeros en bloque de los BC's y CBC's comprenden propileno y etileno en forma polimerizada y/o uno o más comonómeros de α -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 α -olefina C_{4-20} , o comprenden 1-buteno y etileno, propileno y/o uno o más comonómeros de α -olefina $C_{5-C_{20}}$ y/o uno o más comonómeros copolimerizables adicionales. Los comonómeros adecuados adicionales se seleccionan entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos de vinilo halogenados, y compuestos aromáticos de vinilideno.

El contenido de comonómero en los BC's y/o CBC's resultantes se puede medir usando cualquier técnica adecuada, con técnicas basadas en la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR, del Inglés "Nuclear Magnetic Resonance") preferida. Es altamente deseable que algunos o todos los bloques de polímero comprendan polímeros amorfos o relativamente amorfos tales como copolímeros de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y un comonómero, especialmente copolímeros al azar de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno con etileno, y cualquiera de los bloques de polímero restantes (segmentos duros), si los hay, predominantemente comprenden propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno en forma polimerizada. Preferiblemente tales segmentos son polipropileno altamente cristalino o estereoespecífico, polibuteno o poli-4-metil-1-penteno, especialmente homopolímeros isotácticos.

Más preferiblemente, los copolímeros en bloque de los BC's y/o CBC's comprenden entre 10 y 90 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y entre 90 y 10 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos suaves), preferiblemente entre 20 y 80 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y entre 80 y 20 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos suaves), lo más preferiblemente entre 30 y 70 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y entre 70 y 30 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos suaves). Dentro de los segmentos suaves, el porcentaje en mol de comonómero puede oscilar entre 10 y 90 por ciento en mol, preferiblemente entre 20 y 80 por ciento en mol, y lo más preferiblemente entre 33 y 75% en mol. En el caso en el que el comonómero es etileno, preferiblemente está presente en una cantidad de 10% en mol a 90% en mol, más preferiblemente de 20% en mol a 80% en mol, y lo más preferiblemente de 33% en mol a 75% en mol. Preferiblemente, los copolímeros comprenden segmentos duros que son propileno al 90% en mol a 100% en mol. Los segmentos duros pueden ser mayores del 90% en mol preferiblemente mayor del 93% en mol y más preferiblemente mayor del 95% en mol de propileno, y lo más preferiblemente mayor del 98% en mol de propileno. Tales segmentos duros tienen correspondientes puntos de fusión que son a partir de 80°C, preferiblemente a partir de 100°C, más preferiblemente a partir de 115°C, y lo más preferiblemente a partir de 120°C.

En algunas realizaciones, los materiales compuestos de copolímero en bloque de la invención tienen un Índice de Material compuesto en Bloque (BCI, del Inglés "Block Composite Index"), tal como se define más adelante, que es mayor de cero pero menor de 0,4 o de 0,1 a 0,3. En otras realizaciones, BCI es mayor de 0,4 y hasta 1,0. Adicionalmente, el BCI puede estar en el rango de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7, o de 0,6 a 0,9. En algunas realizaciones, BCI está en el rango de 0,3 a 0,9, de 0,3 a 0,8, o de 0,3 a 0,7, de 0,3 a 0,6, de 0,3 a 0,5 o de 0,3 a 0,4. En otras realizaciones, BCI está en el rango de 0,4 a 1,0, de 0,5 a 1,0, o de 0,6 a 1,0, de 0,7 a 1,0, de 0,8 a 1,0, o de 0,9 a 1,0.

Los materiales compuestos en bloque preferiblemente tienen una T_m mayor de 100°C, preferiblemente mayor de 120°C, y más preferiblemente mayor de 125°C. Preferiblemente el MFR del material compuesto en bloque es de 0,1 a 1.000 dg/min, más preferiblemente de 0,1 a 50 dg/min y más preferiblemente de 0,1 a 30 dg/min.

Más preferiblemente, los materiales compuestos en bloque usados en la invención tienen un peso molecular promedio de peso (PM) de 10.000 a 2.500.000, preferiblemente de 35.000 a 1.000.000 y más preferiblemente de 50.000 a 300.000, preferiblemente de 50.000 a 200.000.

Preferiblemente, los polímeros de material compuesto en bloque de la invención comprenden etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y opcionalmente uno o más comonómeros en forma polimerizada. Preferiblemente, los copolímeros en bloque de los materiales compuestos en bloque cristalinos comprenden en forma polimerizada etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y opcionalmente uno o más comonómeros de α -olefina C_{4-20} .

Comonómeros adecuados adicionales se seleccionan entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos de vinilo halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno.

5 El contenido de comonómero en los polímeros de material compuesto en bloque resultantes se puede medir usando cualquier técnica adecuada, con técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) preferida.

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

15 Preferiblemente, los copolímeros en bloque de la invención comprenden de 5 a 95 por ciento en peso de bloques de etileno cristalino (CEB) y 95 a 5 por ciento en peso de bloques de alfa olefina cristalina (CAOB). Pueden comprender de 10% en peso a 90% en peso de CEB y de 90% en peso a 10% en peso de CAOB. Más preferiblemente, los copolímeros en bloque comprenden de 25 a 75% en peso de CEB y 75 a 25% en peso de CAOB, e incluso más preferiblemente comprenden de 30 a 70% en peso de CEB y 70 a 30% en peso de CAOB.

20 En algunas realizaciones, los materiales compuestos en bloque de la invención tienen un Índice de Material compuesto en Bloque Cristalino (CBCI, del inglés "Crystalline Block Composite Index"), tal como se define más adelante, que es mayor de cero pero menor de 0,4 o de 0,1 a 0,3. En otras realizaciones, CBCI es mayor de 0,4 y hasta 1,0. En algunas realizaciones, CBCI está en el rango de 0,1 a 0,9, de 0,1 a 0,8, de 0,1 a 0,7 o de 0,1 a 0,6. Adicionalmente, el CBCI puede estar en el rango de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7, o de 0,6 a 0,9. En algunas realizaciones, CBCI está en el rango 0,3 a 0,9, de 0,3 a 0,8, o de 0,3 a 0,7, de 0,3 a 0,6, de 0,3 a 0,5, o de 0,3 a 0,4. En otras realizaciones, CBCI está en el rango de 0,4 a 1,0, de 0,5 a 1,0, o de 0,6 a 1,0, de 0,7 a 1,0, de 0,8 a 1,0, o de 0,9 a 1,0.

25 Más preferiblemente, los materiales compuestos en bloque cristalinos usados en la invención tienen un peso molecular (PM) promedio de peso de 1.000 a 2.500.000, preferiblemente de 35.000 a 1.000.000 y más preferiblemente de 50.000 a 500.000, de 50.000 a 300.000 y preferiblemente de 50.000 a 200.000.

30 La composición total de cada resina se determina según corresponda por DSC, NMR, Cromatografía de Permeación en Gel, Espectroscopía Mecánica Dinámica y/o Micrografía Electrónica de Transmisión. El fraccionamiento de xileno y el fraccionamiento por cromatografía líquida de alta temperatura ("HTLC", del Inglés "High Temperature Liquid Chromatography") se pueden usar además para estimar el rendimiento del copolímero en bloque, y en particular el índice del material compuesto en bloque. Éstas están descritas con más detalle en la Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N° US2011-0082257, US2011-0082258 y US2011-0082249.

35 Para un material compuesto en bloque derivado de etileno y propileno, las fracciones insolubles contendrán una cantidad apreciable de etileno que de lo contrario no estaría presente si el polímero fuera simplemente una mezcla de homopolímero iPP y copolímero EP. Para explicar este "etileno extra", se puede realizar un cálculo del balance de materia para estimar un índice de material compuesto en bloque a partir de la cantidad de fracciones insolubles y solubles de xileno y el % en peso de etileno presente en cada una de las fracciones.

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

$$\%p C_{2 \text{ Total}} = p_{\text{Insoluble}} (\%p C_{2 \text{ Insoluble}}) + p_{\text{Soluble}} (\%p C_{2 \text{ Soluble}}) \quad \text{Ec. 1}$$

45 Aplicando las ecuaciones 2 a 4, se calcula la cantidad de bloque suave (que proporciona la fuente del etileno extra) presente en la fracción insoluble. Al sustituir el % en peso de C₂ de la fracción insoluble en el lado izquierdo de la ecuación 2, el % en peso de iPP duro y el % en peso de EP suave se pueden calcular usando las ecuaciones 3 y 4. Indicar que el % en peso de etileno en el EP suave está fijado para ser igual al % en peso de etileno en la fracción soluble de xileno. El % en peso de etileno en el bloque de iPP está fijado a cero o si de lo contrario se conoce a partir de su punto de fusión DSC u otra medida de la composición, el valor se puede poner en su lugar.

$$\%p C_2_{\text{Total o insoluble xileno}} = p_{\text{iPPduro}} (\%p C_{2_{\text{iPP}}}) + p_{\text{EP suave}} (\%p C_{2_{\text{EP suave}}}) \quad \text{Ec. 2}$$

$$p_{\text{iPPduro}} = \frac{\%p C_{2_{\text{Total o insoluble xileno}}} - \%p C_{2_{\text{EP suave}}}}{\%p C_{2_{\text{iPPduro}}} - \%p C_{2_{\text{EP suave}}}} \quad \text{Ec. 3}$$

$$p_{\text{EP suave}} = 1 - p_{\text{iPPduro}} \quad \text{Ec. 4}$$

Después de explicar el etileno “adicional” presente en la fracción insoluble, el único modo de tener un copolímero de EP presente en la fracción insoluble, la cadena de polímero EP debe estar conectada a un bloque de polímero iPP (si no se habría extraído dentro de la fracción soluble de xileno). Por tanto, cuando el bloque de iPP cristaliza, se impide que el bloque de EP se solubilice.

Para estimar el índice de material compuesto en bloque, se debe tener en cuenta la cantidad relativa de cada bloque. Para aproximar esto, se usa la relación entre el EP suave y el iPP duro. La relación del polímero suave EP y el polímero duro iPP se puede calcular usando la Ecuación 2 a partir del mismo balance de materia del etileno total medido en el polímero. Alternativamente también se podría estimar a partir de un balance de materia el consumo de monómero y comonómero durante la polimerización. El peso de la fracción de iPP duro y el peso de la fracción de EP suave se calcula usando la Ecuación 2 y se asume que el iPP duro no contiene etileno. El % en peso de etileno del EP suave es la cantidad de etileno presente en la fracción soluble de xileno.

Por ejemplo, si un material compuesto en bloque iPP-EP contiene un contenido de etileno total de 47% en peso de C_2 y se hace bajo condiciones para producir un polímero suave EP con 67% en peso de C_2 y un homopolímero iPP que contiene cero de etileno, la cantidad de EP suave y iPP duro es del 70% en peso y 30% en peso, respectivamente (calculado usando las Ecuaciones 3 y 4). Si el porcentaje de EP es del 70% en peso y el de iPP es del 30% en peso, la relación relativa de los bloques EP:iPP se podrían expresar como 2,33:1.

Por lo tanto, si un experto en la técnica lleva a cabo una extracción de xileno del polímero y recupera 40% en peso de insoluble y 60% en peso de soluble, esto será un resultado inesperado y esto conducirá a la conclusión de que está presente una fracción de copolímero en bloque. Si el contenido de etileno de la fracción insoluble posteriormente se mide para ser 25% en peso de C_2 , las Ecuaciones de 2 a 4 se pueden resolver para explicar este etileno adicional y dar como resultado 37,3% en peso de polímero suave EP y 62,7% en peso de polímero duro iPP presente en la fracción insoluble.

Puesto que la fracción insoluble contiene 37,3% en peso de copolímero EP, se debería unir a un 16% en peso adicional de polímero iPP basado en la relación de bloque EP:iPP de 2,33:1. Esto hace que la cantidad estimada de dibloque en la fracción insoluble sea de 53,3% en peso. Para el polímero entero (no fraccionado), la composición está descrita como 21,3% en peso de Dibloque iPP-EP, 18,7% en peso de polímero iPP y 60% en peso de polímero EP. El término índice de material compuesto en bloque (BCI) se define en la presente memoria por ser igual al porcentaje en peso de dibloque dividido por 100% (es decir, peso de fracción). El valor del índice de material compuesto en bloque puede oscilar entre 0 y 1, en donde 1 sería igual al 100% de dibloque y cero sería para un material tal como una mezcla tradicional o un copolímero al azar. Para el ejemplo anteriormente descrito, el índice de material compuesto en bloque para el material compuesto en bloque es de 0,2013. Para la fracción insoluble, el BCI es de 0,533, y para la fracción soluble al BCI se le asigna un valor cero.

Dependiendo de las estimaciones hechas de la composición de polímero total y el error en las medidas analíticas que se usan para estimar la composición de los bloques duros y suaves, un error relativo entre 5 y 10% es posible en el valor calculado del índice de material compuesto en bloque. Tales estimaciones incluyen el % en peso de C_2 en el bloque duro de iPP tal como se mide a partir del punto de fusión por DSC, análisis NMR, o condiciones del proceso; el % en peso de C_2 promedio en el bloque suave tal como se estima a partir de la composición de los solubles de xileno, o mediante NMR, o mediante el punto de fusión por DSC del bloque blando (si se detecta). Pero en general, el cálculo del índice del material compuesto en bloque razonablemente explica la cantidad inesperada de etileno “adicional” presente en la fracción insoluble, el único modo de tener un copolímero EP presente en la fracción insoluble, la cadena de polímero EP debería estar conectada a un bloque de polímero iPP (si no se habría extraído dentro de la fracción soluble de xileno).

Los materiales compuestos en bloque cristalinos que tienen CAOP y CAOB compuestos de polipropileno cristalino y un CEP y CEB compuesto de polietileno cristalino no se pueden fraccionar por medios convencionales. Técnicas basadas en fraccionamiento por temperatura o disolvente, por ejemplo, usando fraccionamiento por xileno, separación disolvente/no disolvente, fraccionamiento por elución creciente de temperatura, o fraccionamiento por elución de cristalización no son capaces de resolver el copolímero en bloque ya que el CEB y CAOB cristalizan con

el CEP y CAOP, respectivamente. Sin embargo, usando un método tal como la cromatografía líquida de alta temperatura que separa cadenas de polímero usando una combinación de un disolvente/no disolvente mezclado y una columna de grafito, se pueden separar especies de polímero cristalino tal como polipropileno y polietileno una de otra y del copolímero en bloque.

5 Para los materiales compuestos en bloque cristalinos, la cantidad de PP aislado es menor de aquella si el polímero fuera una mezcla sencilla de homopolímero iPP (en este ejemplo el CAOP) y el polietileno (en este caso el CEP). Por consiguiente, la fracción de polietileno contiene una cantidad apreciable de propileno que de lo contrario no estaría presente si el polímero fuera simplemente una mezcla de iPP y polietileno. Para explicar este “propileno extra”, se puede realizar un cálculo del balance de materia para estimar un índice de material compuesto en bloque
10 cristalino a partir de la cantidad de las fracciones de polipropileno y polietileno y el % en peso de propileno presente en cada una de las fracciones que se separan mediante HTLC. Los polímeros contenidos dentro del material compuesto en bloque cristalino incluyen dibloque iPP-PE, iPP no enlazado, y PE no enlazado donde los componentes PP o PE individuales pueden contener una cantidad menor de etileno o propileno respectivamente.

15 Una suma del % en peso de propileno de cada componente en el polímero de acuerdo con la ecuación 1 da como resultado el % en peso total de propileno (de todo el polímero). Esta ecuación de balance de materia se puede usar para cuantificar la cantidad del iPP y PE presente en el copolímero dibloque. Esta ecuación de balance de materia también se puede usar para cuantificar la cantidad de iPP y PE en una mezcla binaria o extendida a una ternaria, o mezcla de n-componentes. Para el material compuesto en bloque cristalino, la cantidad total de iPP o PE están contenida dentro de los bloques presentes en el dibloque y los polímeros iPP y PE no enlazados.

$$20 \quad \%p C3_{Total} = p_{PP} (\%p C3_{PP}) + p_{PE} (\%p C3_{PE}) \quad Ec. 1$$

donde

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

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

$\%pC3_{pp}$ =porcentaje en peso de propileno en componente PP o bloque

25 $\%pC3_{PE}$ =porcentaje en peso de propileno en componente PE o bloque

Indicar que el % en peso total de propileno (C3) preferiblemente está medido a partir de C13 NMR o alguna otra medida de composición que representa la cantidad total de C3 presente en el polímero completo. El % en peso de propileno en el bloque de iPP ($\%pC3_{pp}$) se fija a 100 o si de lo contrario se conoce a partir de su punto de fusión por DSC, medida de NMR, u otra estimación de la composición, se puede poner ese valor en su lugar. Similarmente, el
30 % en peso de propileno en el bloque de PE ($\%pC3_{PE}$) se fija a 100 o si de lo contrario se conoce a partir de su punto de fusión por DSC, medida de NMR u otra estimación de la composición, ese valor se puede poner en su lugar.

En base a la Ecuación 1, el peso de fracción total de PP presente en el polímero se puede calcular usando la Ecuación 2 a partir del balance de materia del C3 total medido en el polímero. Alternativamente, también se podría estimar a partir del balance de materia del consumo de monómero y comonómero durante la polimerización. En
35 general, esto representa la cantidad de PP y PE presente en el polímero sin reparar si está presente en los componentes no enlazados o en el copolímero dibloque. Para una mezcla convencional, el peso de fracción de PP y el peso de fracción de PE corresponden a la cantidad individual de polímero PP y PE presente. Para el material compuesto bloque cristalino, se asume que la relación entre el peso de fracción de PP y PE también corresponde a la relación de bloque promedio entre PP y PE presente en este copolímero en bloque estadístico.

$$40 \quad p_{PP} = \frac{\%p C3_{total} - \%p C3_{PE}}{\%p C3_{PP} - \%p C3_{PE}} \quad Ec. 2$$

donde

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

$\%pC3_{pp}$ =porcentaje en peso de propileno en componente PP o bloque

$\%pC3_{PE}$ =porcentaje en peso de propileno en componente PE o bloque

45 Aplicando las ecuaciones 3 a 5, la cantidad del PP aislado que se mide mediante el análisis HTLC se usa para determinar la cantidad de polipropileno presente en el copolímero dibloque. La cantidad aislada o separada primero en el análisis HTLC representa el “PP no enlazado” y su composición es representativa del bloque duro de PP presente en el copolímero dibloque. Al sustituir el % en peso total de C3 del polímero completo en el lado izquierdo

de la ecuación 3, y el peso de fracción de PP (aislado de HTLC) y el peso de fracción de PE (separado mediante HTLC) en el lado derecho de la ecuación 3, el % en peso de C3 en la fracción de PE se puede calcular usando las ecuaciones 4 y 5. La fracción de PE se describe como la fracción separada del PP no enlazado y contiene el PE dibloque y no enlazado. La composición del PP aislado se asume que es la misma que el % en peso de propileno en el bloque de iPP tal como previamente se ha descrito.

$$\%p C3_{total} = p_{PP \text{ aislado}} (\%p C3_{PP}) + p_{PE\text{-fracción}} (\%p C3_{PE\text{-fracción}}) \quad \text{Ec. 3}$$

$$\%p C3_{PE\text{-fracción}} = \frac{\%p C3_{total} - p_{PP \text{ aislado}} (\%p C3_{PP})}{p_{PE\text{-fracción}}} \quad \text{Ec. 4}$$

$$p_{PE\text{-fracción}} = 1 - p_{PP \text{ aislado}} \quad \text{Ec. 5}$$

donde

$P_{PP\text{aislado}}$ = peso de fracción de PP aislado a partir de HTLC

$P_{PE\text{-fracción}}$ = peso de fracción de PE separado a partir de HTLC, que contiene el PE dibloque y no enlazado

10 $\%pC3_{pp}$ = % en peso de propileno en el PP; el cual también es la misma cantidad de propileno presente en el bloque de PP y en el PP no enlazado

$\%pC3_{PE\text{-fracción}}$ = % en peso de propileno en la fracción de PE que se separó mediante HTLC

$\%pC3_{total}$ = % en peso total de propileno en el polímero completo

15 La cantidad de % en peso de C3 en la fracción de polietileno a partir de HTLC representa la cantidad de propileno presente en la fracción de copolímero en bloque que está por encima de la cantidad presente en el "polietileno no enlazado".

20 Para explicar el propileno "adicional" presente en la fracción de polietileno, el único modo de tener PP presente en esta fracción, es que la cadena de polímero PP deba estar conectada a una cadena de polímero PE (si no se habría aislado con la fracción de PP separado mediante HTLC). Por tanto, el bloque de PP se mantiene adsorbido con el bloque de PE hasta que se separa la fracción de PE.

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

$$p_{PP\text{-dibloque}} = \frac{\%p C3_{PE\text{-fracción}} - \%p C3_{PE}}{\%p C3_{PP} - \%p C3_{PE}} \quad \text{Ec. 6}$$

donde

$\%pC3_{PE\text{-fracción}}$ = % en peso de propileno en la fracción de PE que se separó mediante HTLC (Ecuación 4)

25 $\%pC3_{pp}$ = % en peso de propileno en el componente o bloque de PP (previamente definido)

$\%pC3_{PE}$ = % en peso de propileno en el componente o bloque de PE (previamente definido)

$P_{PP\text{-dibloque}}$ = peso de fracción de PP en el dibloque separado con la fracción de PE mediante HTLC

30 La cantidad del dibloque presente en esta fracción de PE se puede estimar asumiendo que la relación entre el bloque de PP y el bloque de PE es la misma que la relación total entre PP y PE presente en el polímero completo. Por ejemplo, si la relación total entre PP y PE es de 1:1 en el polímero completo, entonces se asume que la relación entre PP y PE en el dibloque es también de 1:1. Por tanto el peso de fracción de dibloque presente en la fracción de PE sería el peso de fracción de PP en el dibloque ($P_{pp\text{-dibloque}}$) multiplicado por dos. Otro modo de calcular esto es dividiendo el peso de fracción de PP en el dibloque ($P_{pp\text{-dibloque}}$) por el peso de fracción de PP en el polímero completo (Ecuación 2).

35 Para estimar más la cantidad de dibloque presente en el polímero completo, la cantidad estimada de dibloque en la fracción de PE se multiplica por el peso de fracción de la fracción de PE medido a partir de HTLC.

Para estimar el índice de material compuesto en bloque cristalino, la cantidad de copolímero en bloque se determina mediante la ecuación 7. Para estimar el CBCI, el peso de fracción de dibloque en la fracción de PE calculada usando la ecuación 6 se divide por el peso de fracción total de PP (calculada en la ecuación 2) y a continuación se multiplica por el peso de fracción de la fracción de PE. El valor del CBCI puede oscilar entre 0 y 1, en donde 1 sería igual a 100% de dibloque y cero sería para un material tal como la mezcla tradicional o copolímero al azar.

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

donde

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

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

10 $P_{PE-fracción}$ =peso de fracción de PE separado a partir de HTLC, que contiene el dibloque y PE no enlazado (Ecuación 5)

15 Por ejemplo, si un polímero iPP-PE contiene un total de 62,5% en peso de C3 y es hecho bajo las condiciones de producción un polímero PE con 10% en peso de C3 y un polímero iPP que contiene 97,5% en peso de C3, las fracciones en peso de PE y PP son 0,400 y 0,600, respectivamente (calculadas usando la ecuación 2). Puesto que el porcentaje de PE es de 40,0% en peso y el iPP es de 60,0% en peso, la relación relativa de los bloques de PE:PP se expresa como 1:1,5.

20 Por lo tanto, si un experto en la técnica, lleva a cabo una separación por HTLC del polímero y aísla el 28% en peso de PP y 72% en peso de la fracción de PE, esto sería un resultado inesperado y esto conduciría a la conclusión de que estaba presente una fracción del copolímero en bloque. Si el contenido de C3 de la fracción de PE (% $p_{C3PE-fracción}$) se calcula posteriormente para ser 48,9% en peso de C3 a partir de las ecuaciones 4 y 5, la fracción de PE que contiene el propileno adicional tiene 0,556 de peso de fracción de polímero PE y 0,444 de peso de fracción de polímero PP ($P_{pp-dibloque}$, calculado usando la Ecuación 6).

25 Puesto que la fracción de PE contiene 0,444 de peso de fracción de PP, debería unirse a una peso de fracción de 0,293 adicional de polímero PE en base a la relación del bloque iPP:PE de 1,5:1. Así, el peso de fracción del dibloque presente en la fracción de PE es de 0,741; el cálculo adicional del peso de fracción del dibloque presente en el polímero completo es de 0,533. Para el polímero entero, el material compuesto se describe como dibloque iPP-PE al 53,3% en peso, polímero PP al 28% en peso y polímero PE al 18,7% en peso. El índice de material compuesto en bloque cristalino (CBCI) es el peso de fracción estimada del dibloque presente en el polímero completo. Para el ejemplo anteriormente descrito, el CBCI para el material compuesto en bloque cristalino es de 0,533.

30 El Índice de Material compuesto en Bloque Cristalino (CBCI) proporciona una estimación de la cantidad de copolímero en bloque dentro del material compuesto en bloque cristalino bajo la suposición de que la relación entre CEB y CAOB dentro del dibloque es la misma que la relación entre etileno cristalino y alfa olefina cristalina en el material compuesto en bloque cristalino total. Esta suposición es válida para estos copolímeros en bloque de olefina estadísticos basados en el conocimiento de la cinética del catalizador individual y el mecanismo de polimerización para la formación de los dibloques vía catálisis de transferencia de cadena tal como se describe en la memoria.

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

Basado únicamente en las observaciones analíticas sin conocimiento anterior de la estadística de polimerización, se pueden calcular las cantidades mínima y máxima del copolímero en bloque presente en un polímero, distinguiendo así un material compuesto en bloque cristalino de un copolímero simple o mezcla de copolímero.

45 El límite superior de la cantidad de copolímero en bloque presente dentro de un material compuesto en bloque cristalino, P_{DBMax} , se obtiene restando la fracción de PP no enlazado medido mediante HTLC a uno como en la Ecuación 8. Este máximo asume que la fracción de PE a partir de HTLC es enteramente dibloque y que todo el etileno cristalino está enlazado a PP cristalino sin PE no enlazado. El único material en el CBC que no es dibloque es aquella porción de PP separada vía HTLC.

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

50 El límite inferior de la cantidad de copolímero en bloque presente dentro de un material compuesto en bloque cristalino, P_{DBMin} , corresponde a la situación donde poco o nada del PE está enlazado a PP. Este límite inferior se

obtiene restando la cantidad de PP no enlazado como la medida mediante HTLC a la cantidad total de PP en la muestra tal como se muestra en la Ecuación 9.

$$P_{DBMin} = P_{PP} - P_{PPaislado}$$

Ec. 9

Además, el índice del material compuesto en bloque cristalino caerá entre estos dos valores:

$$5 \quad P_{DBMin} < CBCI \leq P_{DBMax}$$

Basado en el mecanismo de polimerización para la producción de los materiales compuestos en bloque cristalinos, el CBCI representa la mejor estimación de la fracción actual de copolímero dibloque en el material compuesto. Para muestras de polímero conocidas, se puede usar P_{DBMin} para determinar si un material es un material compuesto en bloque cristalino. Para una mezcla física de PE y PP, el peso de fracción total de PP debería ser igual a la del % en peso de PP a partir de HTLC y el límite inferior del contenido de dibloque, Ecuación 9, es cero. Si este análisis se aplica a una muestra de PP que no contiene PE tanto el peso de fracción de PP y la cantidad de PP obtenido a partir de HTLC son 100% y de nuevo el límite inferior del contenido de dibloque, Ecuación 9, es cero. Finalmente si se aplica este análisis a una muestra de PE que no contiene PP entonces tanto el peso de fracción de PP como el peso de fracción de PP recuperado vía HTLC son cero y el límite inferior del dibloque, Ecuación 9, es cero. Debido a que el límite inferior del contenido dibloque no es mayor de cero en ninguno de estos tres casos, estos materiales no son materiales compuestos en bloque cristalinos.

Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)

La Calorimetría de Barrido Diferencial se usa para medir, entre otras cosas, los calores de fusión de los materiales compuestos en bloque y en bloque cristalinos y se realiza en un TA Instruments Q1000 DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un muestreador automático. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se prensa dentro de una fina película y se funde en la prensa a aproximadamente 190°C y a continuación se enfría al aire a temperatura ambiente (25°C). A continuación se corta 3-10 mg de material, se pesa con exactitud, y se coloca en una olla de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) que más tarde se cierra crimpado. Se investiga el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperatura: la muestra se calienta rápidamente a 190°C y se mantiene isotérmico durante 3 minutos para eliminar cualquier historia térmica previa. A continuación, se enfría la muestra a -90°C a un índice de enfriamiento de 10°C/min y se mantiene a -90°C durante 3 minutos. A continuación se calienta la muestra a 190°C a un índice de calentamiento de 10°C/min. Se registraron las curvas del enfriamiento y el segundo calentamiento. Para las medidas del calor de fusión para las resinas de CBC y BC especificado, tal como se conoce y se realiza rutinariamente por los expertos en este área, la línea base para el cálculo se dibuja a partir de la sección inicial plana antes del inicio de la fusión (generalmente en el rango de entre -10 a 20°C para estos tipos de materiales) y se extiende al final de la fusión para la curva del segundo calentamiento.

Para resumir:

Las resinas de material compuesto en bloque adecuadas (BC's) comprenden:

- 35 i) un polímero de etileno (EP) que comprende entre 80 a 90% en mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos 85% en mol;
- ii) un polímero cristalino basado en alfa olefina (CAOP) y
- iii) un copolímero en bloque que comprende (a) un bloque de polímero de etileno (EB) que comprende entre 10 y 90% en mol de etileno y (b) un bloque de alfa olefina cristalina (CAOB).

40 Las resinas de material compuesto en bloque cristalino (CBC's) comprenden:

- i) un polímero de etileno cristalino (CEP) que comprende al menos más del 90% en mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos 93% en mol;
- ii) un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP) y
- 45 iii) un copolímero en bloque que comprende (a) un bloque de polímero de etileno cristalino (CEB) que comprende al menos más del 90% en mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos 93% en mol y (b) un bloque de alfa olefina cristalina (CAOB).

Otro modo de resumir colectivamente la(s) resina(s) adecuada(s) usada(s) en la Capa B es comprendiendo un CBC o un BC especificado que comprenden:

- 50 i) un polímero de etileno que comprende al menos 80% en mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos 85% en mol, más preferiblemente al menos 90% en mol, y lo más preferiblemente al menos 93% en mol de etileno polimerizado.

- ii) un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP) y
- iii) un copolímero en bloque que comprende (a) un bloque de polímero de etileno que comprende al menos 80% en mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos 85% en mol, más preferiblemente al menos 90% en mol, lo más preferiblemente al menos 93% en mol de etileno polimerizado y (b) un bloque de alfa olefina cristalina (CAOB).

Las resina(s) de BC y/o CBC adecuadas preferidas para la Capa B tienen una cantidad de CAOB (en parte (iii)) en el rango de entre 30 y 70% en peso (basado en (iii)), preferiblemente al menos 40% en peso, más preferiblemente al menos 45% en peso y lo más preferiblemente 50% en peso, y preferiblemente hasta 60% en peso, y preferiblemente hasta 55% en peso (siendo el resto en cada caso polímero de etileno). También se ha encontrado que la(s) resina(s) de BC y/o CBC adecuada(s) para la Capa B tienen un índice de material compuesto en bloque (cristalino) de al menos 0,1, preferiblemente al menos 0,3, preferiblemente al menos 0,5 y más preferiblemente al menos 0,7. Otro modo de caracterizar la(s) resina(s) de BC y/o CBC adecuada(s) esencial(es) para la Capa B es teniendo un MFR en el rango de entre 1 y 50 dg/min; preferiblemente al menos 2, más preferiblemente al menos 3, y preferiblemente hasta 40, y preferiblemente hasta 30 g/min.

En general, los BC's que se pueden usar en la Capa B de acuerdo con la presente invención tendrán valores de calor de fusión (generalmente relacionado con su contenido de etileno en el EP y EB) de al menos 75 Julios por gramo (J/g), más preferiblemente al menos 80 J/g, aún más preferiblemente al menos 85 J/g y lo más preferiblemente al menos 90 J/g, medido mediante DSC. En general, los CBC's que se pueden usar en la Capa B de acuerdo con la presente invención tendrán valores de calor de fusión (que reflejan el contenido de etileno relativamente superior en el CEP y CEB) como los medidos mediante DSC de al menos 85 Julios por gramo (J/g), más preferiblemente al menos 90 J/g. En cada caso, los valores de calor de fusión para los polímeros de estos tipos tendría generalmente un máximo en el área de 125 J/g. Para las medidas del calor de fusión, como generalmente conoce y se realiza por los en esta área, la DSC corre como generalmente se describe más adelante bajo nitrógeno a 10°C/min entre 23°C y 220°C, se mantiene el isotérmico a 220°C, se baja a 23°C a 10°C/min y se aumenta de vuelta a 220°C a 10°C/min. Los segundos datos de calor se usan para calcular el calor de fusión de la transición de fusión.

Las mezclas de estas resinas también se pueden usar en la Capa B donde están mezcladas o diluidas con uno u otros polímeros más, incluyendo las poliolefinas tal como se ha descrito en la presente memoria. Los componentes adicionales adecuados podrían ser, por ejemplo, LDPE, LLDPE, un modificador de impacto tal como plastómeros de copolímero de etileno octeno tales como AFFINITY PL 1880G, PL8100G y PL 1850G o elastómeros de copolímero de etileno octeno tales como ENGAGE 8842, ENGAGE 8150 y ENGAGE XLT 8677, o copolímeros en bloque de olefina tales como por ejemplo polímero de la marca INFUSE 9100 y 9107 o elastómeros basados en propileno tales como resinas de la marca VERSIFY 2300 y VERSIFY 3300 disponibles en The Dow Chemical Company. En realizaciones alternativas, las resinas de polímero de CBC y/o BC de la Capa B se pueden mezclar con otras resinas de poliolefinas que se someten a injerto o a funcionalización con glicidil metacrilato, anhídrido maléico (MAH, del Inglés "Maleic Anhydride"), aminas o silano o se pueden mezclar con copolímeros polares de etileno tales como EEA, EVA, EMA, EnBA, y EAA. Si se usa, el polímero mezclado adicional necesita ser: (i) miscible o altamente compatible con el BC y/o CBC, (ii) tener poco, si lo hay, impacto perjudicial sobre las propiedades deseables del material compuesto de copolímero en bloque de poliolefina, por ejemplo, dureza y módulo, y (iii) usado en los niveles de modo que la(s) resina(s) de BC y/o CBC constituye(n) entre al menos 40 y 99 por ciento en peso de la mezcla, preferiblemente al menos 60, más preferiblemente al menos 75, y más preferiblemente al menos 80 por ciento en peso de la mezcla. Si se usa, los componentes de la mezcla se usarán en las resinas de la Capa B en cantidades de al menos 2 por ciento en peso, preferiblemente al menos 5 y más preferiblemente al menos 8 por ciento en peso y preferiblemente menos del 30 por ciento en peso, preferiblemente menos del 25 por ciento en peso y más preferiblemente menos del 20 por ciento en peso. La mezcla se puede usar para proporcionar: para mejorar la compatibilidad (adhesión) con C y/o otras capas bajo un rango de condiciones y costes menores. En particular, las mezclas deseablemente se emplearían donde la Capa B se emplee como capa superficial, tal como se trata más adelante, y esta superficie de película necesita propiedades suficientes para enrollar, manejar, empaquetar, transportar y ensamblar dentro de las estructuras de laminado final, tal como dentro de los módulos de dispositivo electrónico.

En una realización alternativa de la presente invención, todo o parte del componente de BC y/o CBC en la Capa B está injertado o funcionalizado con el glicidil metacrilato, anhídrido maléico (MAH), amina o silano para proporcionar las modificaciones deseadas de propiedad tales como la adhesión mejorada a otras películas o a las superficies de artículos. En general, la funcionalización o injerto se puede hacer mediante técnicas conocidas por los expertos en esta área de la técnica. Técnicas particularmente útiles y aplicables se enseñan en los documentos WO 2013/090393 y WO 2013/003541.

En una realización alternativa de la presente invención, con selección apropiada de la formulación de la Capa B, la Capa B puede estar diseñada para tener suficientes propiedades físicas y ser suficientemente adhesiva a otras películas o artículos y las películas de acuerdo con la presente invención son dos estructuras de capa. Tales otras películas a las cuales se puede desear la adhesión incluyen, por ejemplo, las "películas de encapsulación" empleadas en el ensamblaje de dispositivos electrónicos y tratadas con más detalle más adelante, eliminando la

necesidad de tener una capa de sellado separada adicional. Tales otros artículos a los cuales se puede desear la adhesión de la Capa B incluyen, por ejemplo, las superficies de células fotovoltaicas (eliminando de la necesidad de tener más capas de sellado o de encapsulación) o superficies de metal tal como estaño u otros metales usados en las células fotovoltaicas, y aluminio u otros metales que se podrían emplear en la construcción de baterías de ión de litio. Para proporcionar el balance apropiado de la adhesión y otras propiedades en la Capa B, la formulación de resina de CBC y/o BC empleada comprendería: resina de CBC y/o BC al más del 20% en peso, preferiblemente CBC y/o BC al más del 40% en peso y más preferiblemente CBC y/o BC al más del 50% en peso e incluso más preferiblemente CBC y/o BC al más del 60% en peso. En esta realización, el espesor de la Capa B generalmente sería mayor de cuando se usa como capa de unión con las capas A y C en una película de 3 o más capas.

10 Componentes de resina de poliolefina de la Capa A

La Capa A, opcionalmente empleada de acuerdo con la presente invención y con frecuencia referida como capa "de sellado", se selecciona para adherirse, o bien preferiblemente por coextrusión o alternativamente pero menos preferiblemente por un proceso de laminación (tal como laminación por extrusión, laminación térmica o laminación adhesiva) a la capa de unión (Capa B) en la producción de la película de acuerdo con la invención y para adherir la película a otras películas o artículos tales como las películas de encapsulación empleadas en el ensamblaje de dispositivos electrónicos (estando las "películas de encapsulación" tratadas con más detalle más adelante). Los materiales de la Capa A se pueden seleccionar entre una muy amplia variedad de tipos diferentes de materiales ensamblados en mezclas y/o capas tal como se describe con más detalle más adelante. Entre otras cosas, la delgadez relativa de la Capa A la distingue de una capa que serviría como capa de "encapsulación".

La amplia variedad de materiales de capa de sellado candidatos incluyen generalmente un amplio rango de polímeros basados en etileno termoplásticos, tales como polietileno de baja densidad (LDPE, del Inglés "Low Density Polyethylene") de radical libre de alta presión, y polímeros basados en etileno preparados con catalizadores Ziegler-Natta, que incluyen polietileno de alta densidad (HDPE, del Inglés "High Density Polyethylene") y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE,) heterogéneo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE, del Inglés "Ultra Low Density Polyethylene") y polietileno de muy baja densidad (VLDPE, del Inglés "Very Low Density Polyethylene"), así como polímeros etilénicos de reactor múltiple (mezclas "en reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tales como los productos descritos en los documentos de Patente de EE.UU. N° 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell et al.); 6.566.446 (Parikh et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.); y 6.448.341 (Kolthammer et al.)). Los ejemplos comerciales de los polímeros basados en etileno lineales incluyen el Copolímero de Polietileno Lineal de Ultra Baja Densidad ATTANE™, resinas de Polietileno DOWLEX™, y Polietileno de Muy Baja Densidad FLEXOMER™, resina de polietileno aumentada de marca ELITE™, todas disponibles en The Dow Chemical Company. Otros polímeros sintéticos adecuados incluyen interpolímeros de etileno/dieno, etileno ácido acrílico (EAA), etileno vinil acetato (EVA), etileno etil acrilato (EEA), etileno metil acrilato (EMA), etileno n-butil acrilato (EnBA), etileno ácido metacrílico (EMAA), diversos tipos de ionómeros, y copolímeros de etileno/vinil alcohol de. Polímeros basados en olefina homogéneos tales como plastómeros o elastómeros basados en etileno también pueden ser útiles como componentes en las mezclas o compuestos hechos con los polímeros etilénicos de esta invención. Ejemplos comerciales de plastómeros o elastómeros basados en etileno catalizados con metaloceno homogéneos, incluyen plastómeros de poliolefina AFFINTY™ y elastómeros de poliolefina ENGAGE™, ambos disponibles en The Dow Chemical Company, y ejemplos comerciales de plastómeros basados en propileno homogéneos y elastómeros incluyen polímeros de realización VERSIFY™, disponibles en The Dow Chemical Company, y polímeros VISTAMAX™ disponibles de ExxonMobil Chemical Company. Los polímeros de etileno-propileno adecuados incluyen BC's y CBC's como los anteriormente descritos.

Interpolímeros olefínicos de la Capa A

Algunos ejemplos preferidos específicos de interpolímeros olefínicos útiles en esta invención, particularmente en la capa superior de la lámina posterior, incluyen polietileno de muy baja densidad (VLDPE)(por ejemplo, etileno/1-hexeno polietileno FLEXOMER® producido por The Dow Chemical Company), copolímeros de etileno/α-olefina lineales homogéneamente ramificados (por ejemplo, TAFMER® de Mitsui Petrochemicals Company Limited y EXACT® de Exxon Chemical Company), polímeros de etileno/α-olefina sustancialmente lineales, homogéneamente ramificados (por ejemplo, polietileno AFFINITY® y ENGAGE® disponible en The Dow Chemical Company), y copolímeros multi bloque de etileno (por ejemplo, copolímeros en bloque de olefina INFUSE® disponibles en The Dow Chemical Company). Los copolímeros de poliolefina más preferidos para usarse en la capa superior del lámina posterior son los copolímeros de etileno homogéneamente ramificados y sustancialmente lineales, particularmente los copolímeros de etileno sustancialmente lineales que están más completamente descritos en los documentos USP 5.272.236, 5.278.272 y 5.986.028, y los copolímeros multibloque de etileno que están más completamente descritos en los documentos USP 7.355.089, WO 2005/090427, US2006/0199931, US2006/0199930, US2006/0199914, US2006/0199912, US2006/0199911, US2006/0199910, US2006/0199908, US2006/0199906, US2006/0199905, US2006/0199897, US2006/0199896, US2006/0199887, US2006/0199884, US2006/0199872, US2006/0199744, US2006/0199030, US2006/0199006 y US2006/0199983.

Copolímeros de etileno polares de la Capa A

Un copolímero de etileno polar preferido para usarse en la capa superior de las películas reivindicadas es un copolímero EVA, incluyendo mezclas que comprenden copolímeros EVA, que formarán una relación de sellado con otras películas o capas, por ejemplo, encapsulante, una lámina de cobertura de vidrio, etc. cuando se ponen en contacto adhesivo con la capa u otro componente. La relación entre unidades derivadas de etileno y unidades derivadas de vinil acetato en el copolímero, antes del injerto u otra modificación, puede ampliamente variar, pero generalmente el copolímero EVA contiene al menos aproximadamente 1, preferiblemente al menos 2, más preferiblemente al menos 4 e incluso más preferiblemente al menos 6 % en peso de unidades derivadas de vinil acetato. Generalmente, el copolímero EVA contiene menos del aproximadamente 33% en peso de unidades derivadas del vinil acetato, preferiblemente menos del 30, preferiblemente menos del 25, preferiblemente menos del 22, preferiblemente menos del 18 y más preferiblemente menos del 15% en peso de unidades derivadas del vinil acetato. El copolímero EVA se puede producir mediante cualquier proceso incluyendo emulsión, disolución y polimerización a alta presión.

El copolímero EVA antes del injerto u otra modificación generalmente tiene una densidad de menos de 0,95, preferiblemente menos de 0,945, más preferiblemente menos de 0,94 g/cm³(g/cc). El mismo copolímero EVA generalmente tiene una densidad mayor de 0,9, preferiblemente mayor de 0,92 y más preferiblemente mayor de 0,925 g/cm³ (g/cc). La densidad se mide mediante el procedimiento de ASTM D-792. Los copolímeros EVA generalmente se caracterizan como semicristalinos, flexibles y que tienen buenas propiedades ópticas, por ejemplo, alta transmisión de luz visible y UV y baja opacidad.

Otro copolímero de etileno polar preferido útil como capa superior de la lámina posterior es un copolímero de etileno acrilato tal como etileno etil acrilato (EEA,) y copolímeros de etileno metil acrilato (EMA,)(incluyendo mezclas que comprende cualquiera de los dos) que también pueden formar una relación de sellado con la capa adyacente, tal como una capa encapsulante en un módulo de dispositivo electrónico, cuando se pone en contacto adhesivo. La relación entre unidades derivadas de etileno y unidades derivadas de etil acrilato o metil acrilato en el copolímero, antes del injerto u otra modificación, puede variar ampliamente, pero generalmente el copolímero EEA o EMA contiene al menos 1, preferiblemente al menos 2, más preferiblemente al menos 4 e incluso más preferiblemente al menos 6% en peso de unidades derivadas del etil acrilato o metil acrilato. Generalmente, el copolímero EEA o EMA contiene menos del 28, preferiblemente menos del 25, más preferiblemente menos del 22, y más preferiblemente menos del 19% en peso de unidades derivadas de acrilato de etilo o acrilato de metilo.

Estos copolímeros de etileno polares (por ejemplo, copolímeros EVA, EEA O EMA) generalmente tienen un índice de fusión (MI como el medido por el procedimiento de ASTM D-1238 (190°C/2,16 Kg)) de menos de 100, preferiblemente menos de 75, más preferiblemente menos de 50 e incluso más preferiblemente menos de 30 g/10 min. El MI mínimo típico es al menos 0,3, más preferiblemente 0,7, y más preferiblemente es al menos 1 g/10 min.

Una capa superior preferida del lámina posterior es una formulación mezcla de un polietileno de baja densidad lineal que comprende copolímero de etileno polar en una cantidad de entre 10 y 45% en peso, dependiendo el % en peso del copolímero de etileno polar a usar.

Poliiolefinas MAH-m de Capa A

Las poliolefinas MAH-m son otro material de capa de sellado preferido e incluyen poliolefinas MAH-g e interpolímeros MAH, es decir, la funcionalidad de MAH está presente en la poliolefina o bien mediante injerto sobre la cadena principal del polímero o incorporando la funcionalidad dentro de la cadena principal a través de la copolimerización de MAH con el monómero de olefina.

En una realización de la invención, la poliolefina está modificada por injerto para aumentar la adhesión intercapa entre la capa superior y la capa inferior de la estructura multicapa a través de una reacción de la funcionalidad injertada con el grupo reactivo presente en la capa de unión del medio. Cualquier material que se pueda injertar a la poliolefina y pueda reaccionar con el grupo reactivo presente en la capa de unión se puede usar como el material injerto.

Cualquier compuesto orgánico insaturado que contiene al menos una insaturación etilénica (por ejemplo, al menos un doble enlace), al menos un grupo carbonilo (-C=O), y que injertará al polímero de poliolefina y más particularmente a EVA, EEA, EMA o polipropileno, se pueden usar como material de injerto. Representativo de los compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo son los ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo. Compuestos representativos incluyen ácido maléico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotonico, α -metil crotonico y cinámico y su anhídrido, éster y derivados de sal, si los hay. El anhídrido maléico es el compuesto orgánico insaturado preferido que contiene al menos una insaturación etilénica y al menos un grupo carbonilo.

El contenido de compuesto orgánico insaturado de la poliolefina injerto es al menos 0,01% en peso, y preferiblemente al menos 0,05% en peso, en base al peso combinado de la poliolefina y el compuesto orgánico. La cantidad máxima de contenido del compuesto orgánico insaturado puede variar a conveniencia, pero generalmente

no pasa del 10% en peso, preferiblemente no pasa del 5% en peso y más preferiblemente no pasa del 2% en peso. Este contenido orgánico insaturado de la poliolefina injerto se mide mediante un método de titración, por ejemplo, una disolución de poliolefina injertada/xileno se somete a titración con una disolución de hidróxido de potasio (KOH). La funcionalidad de MAH puede estar presente en la poliolefina, por ejemplo, mediante injerto, o incluso mediante copolimerización con el monómero de olefina.

El compuesto orgánico insaturado se puede injertar a la poliolefina mediante cualquier técnica conocida, tal como las enseñadas en los documentos USP 3.236.917 y 5.194.509. Por ejemplo, en la patente '917 el polímero se introduce dentro de un mezclador de dos rodillos y se mezclan a una temperatura de 60°C. A continuación se añade el compuesto orgánico insaturado a lo largo con un iniciador radical libre, tal como, por ejemplo, benzoin peróxido, y los componentes se mezclan a 30°C hasta que se complete el injerto. En la patente '509, el procedimiento es similar excepto que la temperatura de reacción es mayor, por ejemplo, 210 a 300°C, y un iniciador radical libre no se usa o se usa a una concentración reducida.

Un método alternativo y preferido de injerto se enseña en el documento USP 4.950.541 usando una extrusora de desvolatilización de doble husillo como aparato de mezcla. El polímero y el compuesto orgánico insaturado se mezclan y se hacen reaccionar dentro de la extrusora a temperaturas a las que los reactivos se fusionan y en presencia de un iniciador radical libre. Preferiblemente, se inyecta el compuesto orgánico insaturado dentro de una zona mantenida bajo presión dentro de la extrusora.

Polímeros basados en etileno injertado de silano de la Capa A

Se puede proporcionar un material adecuado para la Capa A mediante una poliolefina injertada con silano tal como se describe más adelante para usarse como capa de encapsulación, particularmente como lo proporcionado por el injerto de silano en los polímeros basados en etileno termoplásticos anteriormente descritos, incluyendo en un interpolímero olefínico o copolímero de etileno polar anteriormente descrito. Si se usa como Capa A en una película de la lámina posterior de acuerdo con la presente invención, tal como se trata más adelante, el espesor de la capa de poliolefina injertada con silano en general sería menor de 200 micras (μm), y más preferiblemente menor de 100 μm y no suficiente para servir como capa de encapsulación típica que comúnmente es una película de 450 μm de espesor. Sin embargo, en la capa A de las presentes películas proporcionará buen sellado con tales materiales usados en las películas de encapsulación.

Material compuesto bloque de olefina cristalino de Capa A

En otra realización preferida de la presente invención y dependiendo de la naturaleza de la capa de película encapsulante, se puede proporcionar una capa de sellado adecuada mediante un material compuesto de copolímero en bloque cristalino tal como se ha descrito anteriormente. En una lámina posterior de acuerdo con la presente invención, dependiendo de la selección específica de este tipo de material compuesto de copolímero en bloque cristalino como Capa B, la Capa B puede servir tanto como Capa B como A. En una realización preferida, la presente invención es una novedosa película que comprende Capas B y C. En esta realización, también es deseable incorporar una cantidad menor (por ejemplo, menos del 25%) de un copolímero de etileno polar en tal material compuesto de copolímero en bloque cristalino.

Mezclas

Las mezclas que comprenden estas resinas de poliolefina con otras tal como se ha descrito anteriormente también se pueden usar en la Capa A de las películas de acuerdo con la invención. En otras palabras, los polímeros de poliolefina de la Capa A se pueden mezclar o diluir con uno u otros polímeros en la medida en que la poliolefina sea (i) compatible con el otro polímero, (ii) el otro polímero tenga poco, si lo hay, impacto perjudicial sobre las propiedades deseables del polímero de poliolefina, por ejemplo, dureza y módulo, y (iii) el polímero de poliolefina de esta invención constituya al menos 55, preferiblemente al menos 70, preferiblemente al menos 75 y más preferiblemente al menos 80 por ciento en peso de la mezcla.

Reticulación en la Capa A

Aunque preferiblemente se evitaría la reticulación, debido a la baja densidad y módulo de las resinas de poliolefina usadas en la práctica de esta invención, estos polímeros se pueden curar o reticular en el momento de la laminación o después, normalmente poco después, del ensamblaje de las capas dentro del artículo multicapaado, por ejemplo, el módulo PV. La reticulación se puede iniciar y realizar mediante cualquiera de un número de diferentes y conocidos métodos, por ejemplo, mediante el uso de iniciadores térmicamente activados, por ejemplo, compuestos peróxidos y azo; fotoiniciadores, por ejemplo, benzofenona; técnicas de radiación que incluyen rayo de electrones y rayos X; vinil silano, por ejemplo, vinil tri-etoxi o vinil tri-metoxi silano; y curado por humedad.

Aditivos en las Capas A, B o C

Las capas individuales de la estructura multicapaada además pueden comprender uno o más aditivos. Aditivos estabilizadores ilustrativos incluyen estabilizadores de UV, absorbentes de UV y antioxidantes. Estos aditivos estabilizadores son útiles en, por ejemplo, la reducción de la degradación oxidativa y el mejoramiento del

- comportamiento ante la intemperie del producto. Los estabilizadores adecuados incluyen aminas impedidas y benzoatos impedidos tales como Cynergy A400, A430, R350 y R350-a4, Cyasorb UV-3529, Cyasorb UV-3346, Cyasorb UV-3583, Hostavin N30, Univil 4050, Univin 5050, Chimassorb UV-119, Chimassorb 944 LD, Tinuvin 622 LD y similares; absorbentes de UV tales como Tinuvin 328 o Cyasorb UV-1164 y similares y; antioxidantes primarios y secundarios tales como Cyanox 2777, Irganox 245, 1010, 1076, B215, B225, PEPQ, Weston 399, TNPP, Irgafos 168 y Doverphos 9228. Las cantidades y combinaciones de estabilizadores necesarios dependen del tipo, ambiente de envejecimiento y longevidad deseada y se usan de la manera, como comúnmente se conoce en la técnica, y las cantidades generalmente oscilan entre más del 0,01 y menos del 3% en peso en base al peso de polímero a estabilizar.
- 5
- 10 Otros aditivos que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a aditivos de resistencia a ignición, antibloqueos tales como tierra de diatomeas, superfloss, silicatos, talco, mica, wolastonita y talcos epoxi revestidos, y similares; aditivos deslizantes tales como erucamida y estearamida y similares, ayudantes del proceso de polímero tales como elastómeros de fluropolímero de Dyneon como Dynamar FX5930, pigmentos y rellenos tales como TiO₂, R960, R350, R105, R108, R104, grafitos, negros de carbón tales como los usados en la mezcla madre ("masterbatch")
- 15 Dow DNFA-0037 o los proporcionados por Cabot. También, se pueden emplear pigmentos comúnmente usados para crear plásticos coloreados, especialmente aquellos conocidos para tener mayor estabilidad a la luz. Estos y otros aditivos potenciales se usan de la manera y la cantidad como comúnmente se conoce en la técnica.

Estructuras de película multicapa y módulos de ED

- 20 En la descripción del uso de los anteriores componentes de polímero para producir estructuras laminadas o capeadas, hay un número de términos que a menudo se usan y se definen como sigue.

"Capa" significa un, revestimiento o estrato de espesor sencillo extendido continuamente o discontinuamente o que recubre una superficie.

"Multicapa" significa al menos dos capas.

- 25 "Superficie facial", "superficie plana" y términos similares como los relacionados con películas o capas significan las superficies de las capas que están en contacto con las superficies opuestas y adyacentes de las capas contiguas. Las superficies faciales se distinguen de las superficies borde. Una película o capa rectangular comprende dos superficies faciales y cuatro superficies borde. Una capa circular comprende dos superficies faciales y una superficie borde continua.

- 30 "En contacto adherente" y términos similares significa que una superficie facial de una capa y una superficie facial de otra capa están tocándose y en contacto de unión a otra de modo que una capa no se puede retirar de la otra capa sin daño a las superficies faciales en contacto de ambas capas.

- 35 "Relación de sellado" y términos similares significa que dos o más componentes, por ejemplo, dos capas de polímero, o una capa de polímero y un dispositivo electrónico, o una capa de polímero y una lámina de cobertura de vidrio, etc., se juntan con otra de tal manera, por ejemplo, coextrusión, laminación, revestimiento, etc., que la interfaz formada por su unión se separa de su ambiente externo inmediato.

- 40 Los materiales poliméricos tal como los tratados anteriormente se pueden usar en esta invención para construir película o lámina de estructura multicapa, la cual se usa de una en una para construir módulos de dispositivo electrónico de la misma manera y usando las mismas cantidades que se conocen en la técnica, por ejemplo, tal como aquellas enseñadas en el documento USP 6.586.271, la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. US2001/0045229 A1, el documento WO 99/05206 y el documento WO 99/04971. Estos materiales se pueden usar para construir "pieles" para el dispositivo electrónico, es decir, estructuras multicapeadas para la aplicación a una o ambas superficies faciales del dispositivo, particularmente la superficie posterior de tales dispositivos, es decir, "láminas posteriores". Preferiblemente estas estructuras multicapeadas, por ejemplo, láminas posteriores, están coextruidas, es decir, todas las capas de las estructuras multicapeadas están extruidas a la vez, de modo que se forma la estructura multicapeada.
- 45

- 50 Dependiendo de su uso previsto, la película multicapa o las estructuras de lámina de acuerdo con la presente invención se pueden diseñar para encontrar ciertos requerimientos de realización tales como en las áreas de las propiedades físicas de realización incluyendo dureza, transparencia, resistencia a la tensión, adhesión intercapa y resistencia al calor; propiedades eléctricas tales como aislamiento, fallo dieléctrico, descarga parcial y resistencia; reflectancia; y apariencia.

Resinas de poliolefina de alto punto de fusión que comprenden la Capa C

- 55 En general, la Capa C en las estructuras de la lámina posterior multicapa de acuerdo con la presente invención se prepara a partir de "Resinas de Poliolefina de Alto Punto de Fusión de la Capa C" tal como las anteriormente discutidas. En una realización preferida, es preferiblemente una resina de polipropileno de homopolímero altamente cristalino. Dependiendo de los requerimientos específicos de realización para la película y/o una estructura de módulo en el que se tiene la intención de usar, el espesor de la Capa C generalmente está en el rango entre 100 µm

y 400 μm . En cuanto al espesor mínimo, la Capa C preferiblemente es al menos 125 μm , más preferiblemente al menos 150 μm , más preferiblemente al menos 160 μm y lo más preferiblemente al menos 170 μm de espesor. En cuanto al espesor máximo, el espesor de la Capa C puede ser hasta 375 μm inclusive; 350 μm , preferiblemente 300 μm , más preferiblemente 275 μm y lo más preferiblemente 250 μm .

5 Resina de material compuesto de copolímero en bloque de poliolefina que comprende la Capa B

En general, la Capa B en las estructuras de película de la lámina posterior multicapa de acuerdo con las diversas realizaciones de la presente invención se prepara a partir de las "Resinas de Material compuesto en Bloque de Poliolefina de la Capa B" como las anteriormente tratadas. En una realización preferida, es preferiblemente una resina de material compuesto de copolímero en bloque cristalino. Dependiendo de los requerimientos específicos de realización para la película y/o una estructura de módulo en el que se tiene la intención de usar, el espesor de la Capa B generalmente está en el rango de entre 1 μm y 500 μm . En la realización alternativa de la presente invención donde la Capa B es suficientemente fuerte y adhesiva y las películas de acuerdo con la presente invención son dos estructuras de capa de las Capas B y C para usarse en la realización del dispositivo electrónico, el espesor de la Capa B generalmente sería al menos 10 μm , más preferiblemente al menos 15 μm , incluso más preferiblemente al menos 25 μm y preferiblemente menos de o igual a 500 μm , más preferiblemente menos de o igual a 400 μm e incluso más preferiblemente menos de o igual a 350 μm . Con la Capa B que sirve como capa de sellado superficial preferiblemente es una mezcla que comprende el CBC y uno u otros componentes más tales como ayudantes del proceso de polímero, colorantes y aditivos deslizantes o antibloqueo. En cuanto al espesor mínimo cuando se usa como capa de unión con al menos una capa A y C, la Capa B es únicamente tan gruesa como se necesite para unir las capas A y C adyacentes y preferiblemente pueden ser al menos 2 μm , preferiblemente al menos 3 μm , preferiblemente al menos 4 μm , más preferiblemente al menos 10 μm , más preferiblemente al menos 15 μm , más preferiblemente al menos 20 μm y lo más preferiblemente al menos 25 μm de grueso. En cuanto al espesor máximo cuando una capa de unión para A y C, el espesor y el coste de la Capa B deseablemente se minimizan pero preferiblemente hasta 150 μm inclusive, preferiblemente 100 μm , más preferiblemente 75 μm y lo más preferiblemente hasta 50 μm inclusive de espesor.

Capa de sellado de la Capa A

Tal como se ha mencionado anteriormente, en una realización del artículo multicapeado de la presente invención, la Capa A superior o de sellado adhiere las películas de acuerdo con la presente invención a una película de encapsulación. Dependiendo de los requerimientos específicos de realización para la película y/o una estructura de módulo en la que se tiene la intención de usar, el espesor de la Capa A generalmente está en el rango de entre 15 μm y 200 μm . En cuanto al espesor mínimo, la Capa A es únicamente tan gruesa como se necesite para adherir la lámina posterior a la capa de película de encapsulación y debería ser al menos 17 μm , preferiblemente al menos 20 μm , más preferiblemente al menos 23 μm y lo más preferiblemente al menos 25 μm de espesor. En cuanto al espesor máximo, el espesor y el coste de la Capa A deseablemente se minimizan pero pueden ser hasta 175 μm inclusive, preferiblemente 150 μm , más preferiblemente 130 μm , y lo más preferiblemente hasta 125 μm inclusive.

Estructura y espesor de la película

La composición de las capas se puede seleccionar y optimizar a lo largo de las líneas tratadas en la presente memoria dependiendo de la estructura de película prevista y el uso de la estructura de película. Por ejemplo, para usar en películas multicapa de las estructuras laminadas del dispositivo electrónico de acuerdo con la presente invención, las películas se pueden emplear como una lámina posterior de 2 capas o una lámina posterior de 3 capas (comprendiendo tanto una capa de unión como una capa de sellado superior). Las películas de acuerdo con la presente invención son adecuadas para emplearse como, entre otras cosas, capas de la lámina posterior para uso directo en las estructuras de dispositivo electrónico laminado, tal como, por ejemplo, módulos PV.

En todos los casos, la superficie facial superior de la estructura de película multicapeada presenta buena adhesión a las superficies faciales del material de capa de encapsulación que encapsula el dispositivo.

Dependiendo de alguna manera de la estructura específica y el proceso para la utilización de la película o lámina de esas estructuras de acuerdo con la presente invención, tales estructuras de película se pueden preparar mediante cualquiera de un gran número de procesos de producción de película conocidos que incluyen pero no se limitan a los métodos de extrusión o coextrusión tales como película soplada, película soplada modificada, calandrado y colada, así como extrusión de lámina usando una calandra de rodillo. Hay muchas técnicas conocidas que se pueden emplear para proporcionar películas multicapa (hasta e inclusive películas microcapa), que se incluyen por ejemplo en los documentos USP 5.094.788; USP 5.094.793; WO/2010/096608; WO 2008/008875; USP 3.565.985; USP 3.557.265; USP 3.884606; USP 4.842.791 y USP 6.685.872. Las capas A, B y C de las películas de acuerdo con la presente invención, se seleccionan para simultáneamente adherirse juntas preferiblemente mediante coextrusión o alternativamente pero menos preferiblemente mediante un proceso de laminación (tal como laminación por extrusión, laminación térmica o laminación adhesiva) dentro de las películas de acuerdo con la invención. Alternativamente pero menos preferiblemente, se puede emplear un proceso secuencial para adherir pares de capas juntas y a la tercera y cualquiera de las capas opcionales.

El espesor total de las películas multicapa y, las estructuras de la lámina posterior en particular, de acuerdo con la presente invención, antes de la unión a otras capas tales como las capas encapsulantes, dispositivos electrónicos y/o algo más, generalmente está entre 50 μm y 825 μm . Preferiblemente para proporcionar suficientes propiedades físicas y la realización, el espesor de película es de al menos 75 μm , y más preferiblemente de al menos 125 μm .

5 Para mantener el peso ligero y los costes bajos, pero retener las propiedades eléctricas requeridas, el espesor de película preferiblemente de 775 μm o menos, más preferiblemente 575 μm o menos. Esto incluye cualquiera de las capas adicionales opcionales que forman y son una parte integral de la estructura multicapa que comprende las capas A, B y C.

10 La Figura 1, no a escala, es una vista de un corte transversal de un dispositivo electrónico que comprende una lámina posterior de tres capas 14 que comprende Capa "A" 14A, Capa "B" 14B y Capa "C" 14C todas en contacto adherente con cada una, además en contacto adherente con una capa encapsulante 12b adherida o laminada a la superficie posterior de un dispositivo electrónico, por ejemplo, una célula PV.

Estructuras y términos del módulo PV

15 Las "Células fotovoltaicas" ("células PV") contienen uno o más materiales de efecto fotovoltaico de cualquiera de diversos tipos inorgánicos u orgánicos que se conocen en la técnica y a partir de las enseñanzas de módulo fotovoltaico de la técnica anterior. Por ejemplo, los materiales de efecto fotovoltaico comúnmente usados incluyen uno o más de los materiales de efecto fotovoltaico conocidos incluyendo pero no limitándose a silicio cristalino, silicio policristalino, silicio amorfo, cobre indio galio (di)seleniuro (CIGS), cobre indio seleniuro (CIS,), telururo de cadmio, arseniuro de galio, materiales sensibilizados por tinte y materiales de célula solar orgánicos.

20 Tal como se muestra mediante el diagrama de un módulo PV en la Figura 1, las células PV (11) generalmente se emplean en una estructura laminada y tienen al menos una superficie reactiva a la luz que convierte la luz incidente en corriente eléctrica. Las células fotovoltaicas son bien conocidas por los profesionales en este campo y generalmente están empaquetadas en los módulos fotovoltaicos que protegen la(s) célula(s) y permiten su uso en diversos ambientes de aplicación, generalmente en aplicaciones al aire libre. Tal como se usa en la presente invención, las células PV pueden ser flexibles o rígidas en la naturaleza e incluyen los materiales de efecto fotovoltaico y cualquiera de los materiales superficiales de revestimiento protector que se aplican en su producción así como cableado apropiado y circuito impulsor electrónico (no mostrado).

25 "Módulos fotovoltaicos" ("Módulos PV"), tales como los representados por la estructura ejemplo mostrada en la Figura 1, contienen al menos una célula fotovoltaica 11 (teniendo en este caso una superficie reactiva o efectiva a la luz sencilla dirigida o enfrentada hacia arriba en la dirección de la parte superior de la página) rodeada o encapsulada por un subcomponente 12a de encapsulación protector que transmite la luz sobre la parte superior o la superficie frontal y el subcomponente 12b de encapsulación protector sobre la parte trasera o superficie posterior, el cual es opcionalmente transmisor de luz. Combinados, 12a y 2b forman un componente 12 de encapsulación, mostrado en la presente memoria como una combinación de dos capas de encapsulación "que rodean" la célula. La lámina de cobertura que transmite la luz 13 tiene una superficie interior en contacto adherente con una superficie facial frontal de la capa de película de encapsulación 12a, dicha capa 12a se dispone, por turnos, sobre y en contacto adherente con la célula PV 11.

30 Las películas de la lámina posterior multicapa 14 de acuerdo con la presente invención actúan como un sustrato y soportan una superficie trasera de la célula PV 11 y la capa 12b de película de encapsulación opcional, la cual, en este caso se dispone sobre una superficie trasera de la célula PV 11. La capa de la lámina posterior 14 (e incluso la subcapa 12b de encapsulación) no necesitan ser transmisora de la luz si la superficie de la célula PV a la cual se oponen no es efectiva, es decir, reactiva a la luz del sol. En el caso de un módulo PV flexible, tal como implica la descripción de "flexible", comprendería una célula fotovoltaica 11 de película fina flexible.

35 En las realizaciones del dispositivo electrónico (y especialmente el módulo PV) de la presente invención, la capa superior o lámina de cobertura 13 y la capa 12a encapsulante superior generalmente necesitan tener buena, generalmente excelente, transparencia, que significa índices de transmisión superiores a 90, preferiblemente superiores a 95 e incluso más preferiblemente superiores a 97 por ciento medido mediante espectroscopía de UV-vis (que mide la absorbancia en el rango de longitud de onda de 250-1.200 nanómetros). Una medida alternativa de transparencia es el método de opacidad interna de ASTM D-1003-00. Si la transparencia no es un requerimiento para el funcionamiento del dispositivo electrónico, entonces el material polimérico puede contener relleno opaco y/o pigmento.

40 El espesor de todas las capas del módulo del dispositivo electrónico, descritos más adelante, tanto en un contexto absoluto como relativo a otro, no son críticos para esta invención y de por sí, pueden variar ampliamente dependiendo del diseño total y el propósito del módulo. El espesor típico para las capas protectoras o encapsulantes 12a y 12b están en el rango de 0,125 a 2 milímetros (mm), y para la lámina de cobertura en el rango de 0,125 a 1,25 mm. El espesor del dispositivo electrónico también puede variar ampliamente.

Componente o capa de encapsulación que transmite la luz

Estas capas a veces se refieren en diversos tipos de estructuras de módulo PV como películas o capas de “encapsulación” o películas o capas “protectoras” o películas o capas “adhesivas”. Siempre y cuando transmitan suficientemente luz, estas capas pueden emplear las mismas resinas y composiciones de resina que las descritas anteriormente en el documento USP 6.586.271, la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. US2001/0045229 A1, los documentos WO 99/05206 y WO 99/04971. Estos materiales se pueden usar como la “piel” que transmite la luz a la célula PV, es decir, aplicados a cualquier de las caras o superficies del dispositivo que son reactivas a la luz. Se conocen y están comercialmente disponibles películas adecuadas que incluyen películas encapsulantes de poliolefina de marca ENLIGHT™ comercialmente disponibles en The Dow Chemical Company.

Lámina de cobertura que transmite la luz

Las capas de la lámina de cobertura que transmite la luz, a veces referidas en diversos tipos de estructuras del módulo PV como capas “de cobertura”, “protectora” y/o “lámina superior”, pueden ser de uno o más de los materiales de lámina rígidos o flexibles conocidos. Alternativamente al vidrio o además del vidrio, se pueden emplear otros materiales conocidos para una o más de las capas con las que se pueden emplear las películas de laminación de acuerdo con la presente invención. Tales materiales incluyen, por ejemplo, materiales tales como policarbonato, polímeros acrílicos, un poliácilato, una poliolefina cíclica tal como etileno norborneno, poliestireno catalizado con metaloceno, tereftalato de polietileno, naftalato de polietileno, fluoropolímeros tales como ETFE (“Etileno-tetrafluoroetileno”), PVF (“polivinilo fluoruro”), FEP (“fluoroetileno-propileno”), ECTFE (“etileno-clorotrifluoroetileno”), PVDF (siglas del Inglés “Polyvinylidene Fluoride”, “fluoruro de polivinilideno”), y muchos otros tipos de materiales plásticos o poliméricos, incluyendo laminados, mezclas o aleaciones de dos o más de estos materiales. La localización de las capas particulares y la necesidad de las propiedades de transmisión de la luz y/o otras propiedades físicas específicas determinarían las selecciones de material específico. Según sea necesario y posible en base a su composición, las formulaciones estabilizadoras de luz/conversión hacia abajo anteriormente tratadas se pueden emplear en las láminas de cobertura transparentes. Sin embargo, la estabilidad inherente de alguna de estas puede no requerir estabilización de la luz de acuerdo con la presente invención.

Cuando se usa en la presente invención, el “vidrio” usado como lámina de cobertura que transmite la luz se refiere a un sólido duro, quebradizo que transmite la luz, tal como el usado para las ventanas, muchas botellas, o gafas, incluyendo, pero no limitándose a, vidrio sódico-cálcico, vidrio de borosilicato, vidrio de azúcar, isinglass (“vidrio de Moscovia”), u oxinitruro de aluminio. En el sentido técnico, el vidrio es un producto inorgánico de fusión que se ha enfriado a una condición rígida sin cristalización. Muchos vidrios contienen sílice como su componente principal y formador de vidrio.

El vidrio de dióxido de silicio (SiO_2) (el mismo compuesto químico que el cuarzo, o en su forma policristalina, arena) no absorbe luz UV y se usa para las aplicaciones que requieren transparencia en esta región. Los grandes cristales sencillos naturales de cuarzo son dióxido de silicio puro y tras triturarse se usan para los vidrios de especialidad de alta calidad. La sílice amorfa sintética, una forma de cuarzo casi 100% pura, es el material bruto para los vidrios de especialidad más caros.

La capa de vidrio de la estructura laminada generalmente es una de, sin limitación, vidrio de ventana, vidrio de plato, vidrio de silicato, vidrio de lámina, vidrio flotante, vidrio coloreado, vidrio de especialidad que puede, por ejemplo, incluir ingredientes para controlar el calentamiento solar, vidrio revestido con metales pulverizados tales como plata, vidrio revestido con óxido de antimonio y estaño y/o óxido de indio y estaño, E-glass, y vidrio Solexia™ (disponible en industrias PPG de Pittsburgh, PA).

Estructuras del módulo PV laminado

Los métodos de producción de módulos PV conocidos en la técnica se pueden adaptar fácilmente para usar las estructuras de película de la lámina posterior multicapa de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, las estructuras de película de la lámina posterior multicapa de acuerdo con la presente invención se pueden usar en los módulos PV y métodos de producción de módulos PV tales como los enseñados en el documento USP 6.586.271, la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. US2001/0045229 A1, el documento WO 99/05206 y WO 99/04971.

En general, en el proceso de laminación para construir un módulo PV laminado, al menos las siguientes capas se ponen en contacto facial:

- una capa de la lámina superior que recibe la luz (por ejemplo, una capa de vidrio) que tiene una superficie facial que recibe la luz “exterior” y una superficie facial “interior”;

- una película de polímero termoplástico que transmite la luz frontal que tiene al menos una capa de polímeros termoplásticos que transmiten la luz que comprende las formulaciones estabilizadoras de luz/conversión hacia abajo de acuerdo con la presente invención, que tiene una superficie facial dirigida hacia el vidrio y una dirigida hacia la superficie reactiva a la luz de la célula PV y que encapsula la superficie celular, siempre que esta capa pueda ser opcional en algunas estructuras del módulo donde el material de la célula PV se puede depositar directamente sobre la capa que recibe luz (por ejemplo, vidrio);
- una célula PV;
- una segunda capa de película de encapsulación; y
- una capa posterior que comprende vidrio u otro sustrato de la capa posterior.

10 Con las capas o subensambles de capa ensamblados en localizaciones deseadas el proceso de ensamblaje generalmente requiere una etapa de laminación con calentamiento y compresión en condiciones suficientes para crear la adhesión necesaria entre las capas y, si se necesita en algunas capas o materiales, iniciación de su reticulación. Si se desea, las capas se pueden colocar dentro de un laminador de vacío durante 10 a 20 minutos a 15 temperaturas de laminación para alcanzar la adhesión capa a capa y, si se necesita, reticulación del material polimérico del elemento de encapsulación. En general, en el extremo inferior, las temperaturas de laminación necesitan ser al menos de 130°C, preferiblemente al menos de 140°C y, en el extremo superior, menos de o igual a 170°C, preferiblemente menos de o igual a 160°C.

Los siguientes ejemplos ilustran más la invención. Al menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

20 Experimentos

Películas muestras multicapa experimentales (capas indicadas por letras, por ejemplo, A, B y C), tal como se resumen más adelante en las siguientes Tablas, se producen usando materiales de resina termoplásticos resumidos más adelante en las Tablas 1 y 2. Donde se indique, los Índices de Flujo de Fusión (MFR) se miden de acuerdo con 25 ASTM D1238 (230°C/2,16 kg) y se presentan en gramos por 10 minutos (g/10 min) y los valores del Índice de Fusión (MI) se miden de acuerdo con ASTM D1238 (190°C/2,16 kg) y se presentan en g/10 min. La densidad se mide de acuerdo con ASTM D792 y se da en gramos por centímetro cúbico (g/cc). Todas las poliolefinas de polipropileno tienen al menos un pico de fusión mayor de 125°C y valores de calor de fusión mayores de 60 J/g.

Tabla 1. Resinas usadas en los Ejemplos

Resina	Nombre producto	Proveedor de Resina	MFR/MI	Densidad ASTM D792 (g/cm ³ (g/cc))
PP1	H314-02Z PP	Dow	2,0 MFR	0,900
PP2	D118,01	Dow	8,0 MFR	0,900
PP3	INSPIRE 404	Dow	3,0 MFR	0,900
LLDPE	DOWLEX™ 2247G	Dow	2,3 MI	0,917
Plastómero	AFFINITY™ PL 1880G	Dow	1,0 MI	0,902
EVA 1 15% VA	ELVAX 3150	DuPont	2,5 MI	0,940
EVA 2 8,9% VA	ELVAX 3128	DuPont	2,0 MI	0,930
EVA-g-MAH 7% VA	BYNEL 30E783	DuPont	5,7 MI	0,934
Elastómero 1	ENGAGE 8402	Dow	30 MI	-
Elastómero 2	ENGAGE 8200	Dow	5 MI	-
LDPE 1	LDPE 501i	Dow	1,9 MI	0,922
LDPE 2	LDPE 681i	Dow	1,15 MI	0,922

Los materiales compuestos de copolímero en bloque cristalinos (CBC's) de más adelante son materiales de desarrollo preparados tal como se ha descrito anteriormente y se resumen en la Tabla 2. Tienen las siguientes características generales:

- i) un polímero basado en etileno (EP) que es cristalino (CEP);
- 5 ii) un polímero basado en propileno cristalino (CPP) y
- iii) un copolímero en bloque que comprende
 - a) un bloque de polímero de etileno (EB) que es un bloque de etileno cristalino (CEB) y
 - b) un bloque de polímero de propileno cristalino (CPPB).

Tal como también se muestra en la Tabla 2, las muestras de CBC se caracterizan además por lo indicado:

10 %P_{PP}- porcentaje en peso de polímero de propileno en el CBC medido mediante separación por HTLC tal como se ha descrito anteriormente.

PM- el peso molecular promedio de peso del CBC en kg/mol determinado mediante GPC tal como se ha descrito anteriormente.

15 PM/Mn- la distribución del peso molecular del CBC determinada mediante GPC tal como se ha descrito anteriormente.

%p C₂ en CBC- el porcentaje en peso de etileno en el CBC determinado mediante NMR, siendo el resto propileno.

T_m (°C) Pico 1 (Pico 2)- la temperatura de fusión pico determinada mediante la curva del segundo calentamiento a partir de DSC. El Pico 1 se refiere a la fusión de CPPB o CPP, mientras que el Pico 2 se refiere a la fusión de CEB o CEP.

20 T_c (°C)- Temperatura de cristalización pico determinada mediante barrido de enfriamiento por DSC.

Calor de Fusión (J/g)- el calor de fusión del CBC medido tal como se ha descrito anteriormente.

%mol C₂ en CEB- el porcentaje en mol de etileno en el componente bloque de etileno cristalino (iii)(a) (y también el componente de polímero de etileno cristalino (1) del CBC), siendo el resto del comonomero en ambos casos propileno.

25 %p CPPB en el copolímero en bloque- el porcentaje en peso del polímero de propileno cristalino en el componente de copolímero en bloque (iii).

CBCI- el índice de material compuesto de copolímero en bloque cristalino que refleja el contenido del copolímero en bloque (iii) en la composición de CBC.

Tabla 2. Resinas de CBC y BC usadas en la película experimental

Resina	MFR	Densidad (g/cc)	%p PP	PM kg/mol	PM/Mn	%p C ₂ en CBC	T _m (°C) Pico 1 (Pico 2)	T _c (°C)	Calor de fusión (J/g)	% mol C ₂ en CEB	%p CPPB en (iii)	CBCI
CBC 1	3,6	0,9055	13,2	146	2,8	46,7	130 (114)	97	126	93	50	0,729
CBC 2	3,5	0,9007	34,0	209	3,3	28,9	136 (101)	97	91	93	70	0,516
CBC 3	1,4	0,9120	7,2	133	4,6	68,6	122 (114)	99	123	93	30	0,702
CBC 4	7,0	0,9052	14,2	128	4,0	46,9	132 (108)	91	97	93	50	0,707

30 Tal como también se indica en las siguientes Tablas, se emplean otros aditivos y estabilizadores comercialmente disponibles en la formulación:

ES 2 667 692 T3

- Antibloqueo: mezclas madre Ampacet 10799A que consisten en talco al 50% en un vehículo de LLDPE de 20 MI.
- Aditivo deslizante/antibloqueo ("S/AB", del Inglés "Slip/Antiblock"): suministrado por Ampacet Corporation como Ampacet 102854 que contiene erucamida al 5% y deslizante de estearamida al 2,5% y antibloqueo de silicato al 20% en vehículo de polietileno.
- Color Blanco 1: suministrado por Ampacet Corporation como mezcla madre Ampacet 110456 que contiene TiO₂ al 50% en un vehículo de LLDPE de 20 MI.
- Color Blanco 2: suministrado por Ampacet Corporation como concentrado Ampacet 110443 que contiene TiO₂ al 50% en un polipropileno de homopolímero de 8 MFR.
- mezclas madre UV 1 y 2 (estabilizadores): producidas por Dow Chemical de acuerdo con la Tabla 3.
- Aditivos del procesamiento de polímero ("PPA, del Inglés "Polymer Processing Additives"): suministrados por Ampacet Corporation como Ampacet 102823 que contienen un ayudante del proceso de elastómero de fluropolímero en vehículo de LLDPE de 2 MI.
- Viniltrimetoxisilano ("VTMS"). Suministrado por Dow Corning, Xiameter OFS-6300 Silane.
- Peróxido: suministrado por Arkema, Luperox 101.

Tabla 3. Formulaciones de mezcla madre estabilizadoras de UV. Todas las cantidades se basan en tanto por ciento en peso

Componente	Tipo de aditivo	Proveedor	UV 1 (%p)	UV 2 (%p)
LDPE2	Resina	Dow Chemical	89,5	
PP2	Resina	Dow Chemical		87,5
Cyasorb UV1164	Estabilizadores de UV	Cytec Industries, Inc	1,0	
Cyasorb UV3853S	Estabilizadores de UV	Cytec Industries, Inc	4,0	
Cyasorb UV3853PP5	Estabilizadores de UV	Cytec Industries, Inc		6,0
Cyasorb UV3346	Estabilizadores de UV	Cytec Industries, Inc	2,0	
Cyasorb UV3529	Estabilizadores de UV	Cytec Industries, Inc	2,0	
Cyasorb THT7001	Estabilizadores de UV	Cytec Industries, Inc		3,0
Uvinul 5050H	Estabilizadores de UV	BASF Corporation		2,0
Tinuvin 770	Estabilizadores de UV	BASF Corporation		1,0
Irganox 1010	Antioxidante	BASF Corporation	0,75	0,25
Irganox 168	Antioxidante	BASF Corporation	0,75	

Las películas se preparan usando las condiciones de procesamiento indicadas en la Tabla 4 sobre una línea de película colada a escala piloto usando un tipo estándar de configuración de bloque de alimentación para producir 3 capas y proporcionar el lado de PP de la película frente al rodillo de colada. Los componentes y las estructuras de la película de colada se resumen en la siguiente Tabla 5.

Tabla 4. Condiciones de fabricación para películas coladas experimentales 1-14

	Condición 1			Condición 2		
Espesor total, μm (micras)	381			200		
Capa	A	B	C	A	B	C

	Condición 1			Condición 2		
RPM	41	25	99	40	20	100
Zona de alimentación, °C	166	193	202	166	177	199
Zona 2, °C	182	204	210	177	191	204
Zona 3, °C	188	216	216	191	199	213
Línea de transferencia, tamiz, adaptadores, °C	188	216	216	191	204	213
Bloque de alimentación, °C	216					210
Coquilla, °C	216					210
Rodillo de colada, °C (nominal)	50					85

Tabla 5. Compendio de las formulaciones de la película colada del experimento 1 y 2

Nº Experimento	1			2		
Nº ID Muestra	MC 2017-8			MC 2017-9		
Espesor de película nominal	200			200		
Capa	A	B	C	A	B	C
% en volumen de Capa	25	12,5	62,5	25	12,5	62,5
PP2			90			90
Plastómero			10			10
EVA1				21,0		
LDPE1	16,5					
LLDPE				64,0		
EVA-g-MAH	68,5					
Antibloqueo	15,0			15,0		
CBC1		100			100	
Condiciones	2			2		

5 Se ensayan las fuerzas intercapa y selladora de las películas. Las dos capas A (superiores) se sellan juntas mediante sellado por calor a 204°C durante 10 segundos a 207 kPa (30 psi, 2,07 bar) de presión. Las películas se sellan así como CBA-ABC. A continuación, las películas selladas se someten a ensayo mediante un ensayo de resistencia al desprendimiento de acuerdo con ASTM F88/8F88-09 para desprendimiento de 180° a 23°C en una máquina de ensayo INSTRON® (modelo 5500R) en separaciones de 50 mm a un índice de 50 mm/min. Las resistencias al desprendimiento se registran más adelante. Para las películas que presentan un fallo de deslaminación, se indica la localización de la deslaminación y se ensaya la muestra en la máquina de ensayo INSTRON de una manera similar pero desprendiendo las capas de película que entonces se están separando por la deslaminación. Este segundo ensayo de desprendimiento es el ensayo de fuerza de adhesión intercapa realizada a 23°C. Las capas que se deslaminan se registran a lo largo con sus valores de fuerza de adhesión intercapa.

10 En algunos casos, el espesor entero de la película se rompe, rasga o mayormente alarga como único fallo y no hay fallo de deslaminación observable. En aquellos casos, todos los valores de fuerza de adhesión intercapa son claramente excelentes pero no hay valor de fuerza de adhesión intercapa medible o registrado.

15 Las películas experimentales se comparan frente a una película de la lámina posterior comercial disponible en Madico y referida como una película TPE. Tal como se indica en las fichas técnicas de Madico, el espesor de

película TPE es de 191 micras y tiene polivinilfluoruro (PVF) en la capa exterior o inferior, PET en una capa central y mezcla de EVA/LDPE en la capa superior o de sellado. En la siguiente Tabla, al menos que se indique lo contrario, todas las cantidades están basadas en tanto por ciento en peso.

Tabla 6. Resultados del ensayo de desprendimiento comparando la película Madico con Ejemplos de la invención

Número experimento	Madico TPE	1	2
Fuerza de desprendimiento sellado-sellado (A-A)			
Número de muestras	15	5	5
Fuerza de sellado promedio, N/cm	20,3	20,5	39,1
Porcentaje de muestras con no deslaminación	60%	100%	100%
Número de muestras con deslaminación	6	0	0
Localización de deslaminación intercapa	B-C		
Desprendimiento intercapa			
Fuerza intercapa promedio de muestras de deslaminación, N/cm	2,2	N/A	N/A

5

Tal como se ve en la anterior Tabla 6, la lámina posterior se puede producir usando material compuesto en bloque cristalino que tiene mejor adhesión intercapa y no deslaminación dentro de la estructura de la lámina posterior en comparación con la lámina posterior comercial.

10

Tal como se muestra más adelante en las Tablas 7 y 8, las películas coladas experimentales 3 a 8 que tienen las formulaciones indicadas se preparan de manera similar de acuerdo con las condiciones de proceso de película y se ensayan de manera similar.

Tabla 7. Compendio de las formulaciones y estructuras de las películas coladas experimentales 3 a 8

N° Exp.	3			4			5			6			7			8*		
	MC 2034-13			MC 2034-7			MC 2034-8			MC 2034-9			MC 2034-10			MC 2034-6		
N° ID Muestra	381			381			381			381			381			381		
Espesor Nominal (μ)	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
% en Vol de capa aproximado	25	15	60	25	15	60	25	15	60	25	15	60	25	15	60	25	15	60
PP1			0			82			82			82			82			82
PP2			82															
LLDPE	30			30			30			30			30			30		
Plastómero																		80
CBC1								80										
CBC2											80							
CBC3														80				
CBC4								80										
EVA2	60			60			60			60			60			60		
UV1	10			10			10			10			10			10		
UV2			10			10			10			10			10			10
Color 1		20			20			20			20			20			20	
Color 2			8			8			8			8			8			8
Condición de Fab		1			1			1			1			1			1	

* Experimento Comparativo-no un ejemplo de la presente invención

Tabla 8. Resultados del ensayo de desprendimiento para las películas de colada experimentales 3 a 8

Número experimento	3	4	5	6	7	8*
Número de muestras ensayadas	6	3	7	2	3	3
Desprendimiento sellado-sellado (A-A)						
Fuerza de sellado promedio, N/cm	67,1	63,0	49,8	9,7	49,2	20,8
% de muestras sin deslaminación	83%	100%	86%	0%	0%	0%
Desprendimiento intercapa						
Localización de la deslaminación intercapa	B-C	N/A	B-C	B-A	B-C	B-C
Fuerza intercapa promedio de muestras de deslaminación, N/cm	15,8	N/A	15,3	10,7	18,7	6,5

*Experimento Comparativo-no un ejemplo de la presente invención.

Los ejemplos de película preparada de acuerdo con la presente invención presentan todos de buena a excelente fuerza intercapa. En la Película Experimental comparativa 8, en lugar de una capa de unión de la Capa B que comprende CBC de acuerdo con la presente invención, la capa de unión para la capa C de película de polipropileno es un plastómero que comúnmente se vende y se usa con este propósito y se considera adecuado en muchas aplicaciones. Por lo tanto, es notable que todas las películas de acuerdo con la presente invención tienen mayor fuerza intercapa que la Película Experimental comparativa 8.

Tal como se resume más adelante en las Tablas 9 y 10, las Películas Experimentales adicionales 9 a 12 se preparan sobre una línea de película soplada a miniescala y evalúan para sus fuerzas de sellado e intercapa. La Tabla 9 resume las condiciones del proceso. Las películas experimentales 9-10 muestran, entre otras cosas, que las películas que tienen más CBC en la capa de unión de la Capa B dan como resultado menos deslaminación.

Tabla 9- Condiciones del proceso para las películas sopladas experimentales 9 a ex. 12

Condiciones del proceso	Condición de Fabricación 3		
Línea de coextrusión mini-soplado, Larkin 200 Midland MI			
RPM	55	41	100
Zona alimentación 1, °C	166	182	202
Zona 2, °C	177	188	207
Zona 3, °C	182	193	210
Línea de transferencia, tamiz, adaptadores, °C	193	193	210
Bloque de alimentación, °C	193		
Coquilla, °C	193		
Velocidad de anillo de aire, %	60		
Velocidad Nip nominal (mm/minuto)	914		
Planicidad ("Layflat") nominal (mm)	152		

Tabla 10- Compendio de las formulaciones, estructuras y resultados de ensayo para las películas sopladas experimentales 9-12

Nº película exp.	9			10			11			12		
Muestra	MB 2045-2			MB 2045-3			MB 2045-4			MB 2045-5		
Espesor nominal, mil (μm)	8 (200)			8 (200)			8 (200)			8 (200)		
Capa	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
% en volumen de capa aproximado	25	25	50,0	25	25	50,0	25	25	50,0	25	25	50,0
PP1		30	100		20	100		10	100			100
LLDPE	40	30		40	20		40	10		40		
CBC4		40			60			80			100	
EVA2	60			60			60			60		
Condiciones	3			3			3			3		
Sellado-sellado (A-A)												
Nº de Muestras	10			10			10			10		
Ensayo intercapa												
Fuerza de sellado promedio, N/cm	14,1			16,4			19,2			40,1		
% de muestras sin deslaminación	10%			40%			70%			100%		
Localización de deslaminación	B-C			B-C			B-C			N/A		

5 Tal como se muestra en la Tabla 11 de más adelante, las evaluaciones adicionales de las Películas Experimentales se realizan bajo condiciones que reflejan la laminación y el uso de alta temperatura de las estructuras de película. Para ensayar a 85°C se siguen los mismos procedimientos de la preparación y el ensayo de la muestra como anteriormente pero el ensayo se dirige a 85°C en lugar de a 23°C. Para alcanzar esta condición se calienta una cámara de calor-frío de INSTRON (modelo 3119-005) a 85°C, las muestras se cargan dentro de los agarres de tenaza y se cierra la puerta. Cuando la cámara vuelve a 85°C, las muestras se empapan en calor durante 2 minutos y a continuación se empieza el ensayo de desprendimiento.

10 Al mostrar la realización bajo mayores condiciones de temperatura de templado empleadas en el ensamblaje de las películas de la lámina posterior dentro de dispositivos electrónicos tal como módulos fotovoltaicos, se preparan muestras templadas mediante muestras de sellado por calor de la misma manera que se ha descrito anteriormente, separando las lengüetas no selladas con película de Teflón para prevenir el pegado de las lengüetas y calentando las muestras durante 15 minutos en un horno de aire que funciona a 150°C, eliminando las muestras y ensayando a continuación las resistencias al desprendimiento tal como se ha descrito anteriormente a 23°C.

Tabla 11. Resultados de ensayo de desprendimiento a mayor temperatura

Número experimento	Madico TPE	2	5	8*
Desprendimiento sellado-sellado (A-A) a 23°C				
Fuerza de sellado promedio, N/cm	20,3	20,7	49,8	20,8
% de muestras sin deslaminación	60%	100%	86%	0%
Desprendimiento intercapa a 23°C				
Localización de deslaminación intercapa	B-C	-	B-C	B-C
Fuerza intercapa promedio de muestras de deslaminación, N/cm	6,6	No deslam.	15,3	6,6
Desprendimiento sellado-sellado (A-A) a 85°C				
Fuerza de sellado promedio, N/cm	14,6	11,6	14,7	9,7
% de muestras sin deslaminación	60%	100%	100%	0%
Desprendimiento intercapa a 85°C				
Localización de deslaminación intercapa	B-C	-	-	B-C
Fuerza intercapa promedio de muestras de deslaminación, N/cm	11,3	No deslam.	No deslam.	6,7
Desprendimiento sellado-sellado (A-A) a 23°C después de templado a 150°C durante 15 minutos				
Fuerza de sellado promedio, N/cm	78,3	34,8	60,2	15,6
% de muestras sin deslaminación	60%	100%	100%	0%
Desprendimiento intercapa a 23°C después del templado				
Localización de deslaminación intercapa	-	-	-	B-C
Fuerza intercapa promedio de muestras de deslaminación, N/cm	-	No deslam.	No deslam.	1,4

Los resultados dados en la Tabla 11 muestran que las películas producidas usando la Capa B que comprende CBC muestran no deslaminación a 85°C que refleja las temperaturas de uso del módulo PV. De manera similar, las películas producidas usando la capa B que comprende CBC muestran no deslaminación después del templado a 150°C durante 15 minutos que refleja las condiciones de laminación comúnmente usadas para la construcción de módulos PV. Para estos ensayos TPE muestra no mejoramiento en la resistencia a deslaminación. A la inversa, en la película experimental comparativa 8, donde la capa B comprende plastómero, la adhesión intercapa desciende después del templado a 150°C durante 15 minutos.

Al menos que se indique lo contrario, implícito a partir del contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en el peso y todos los métodos de ensayo son actuales a partir de la fecha de presentación de esta descripción.

Los rangos numéricos en esta descripción son aproximados, y así pueden incluir valores fuera del rango al menos que se indique lo contrario. Los rangos numéricos incluyen todos los valores desde e inclusive los valores inferiores y superiores, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si un parámetro de propiedad composicional, física u otra o de proceso, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, índice de fusión, temperatura, etc., está entre 100 y 1.000, se tiene la intención de que todos los valores individuales, tales como 100, 101, 102, etc. y los subrangos, tales como de 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc. estén expresamente mencionados. Para los rangos que contienen valores que son menores de uno o que contienen números fraccionales mayores de uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), una unidad se considera que es 0,001, 0,001, 0,01 o 0,01, como apropiada. Para rangos que

5 contienen números de un dígito menores de 10 (por ejemplo, 1 a 5), una unidad generalmente se considera que es 0,1. Estos son solamente ejemplos de lo que específicamente se tiene la intención, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto mencionados, son para considerar que se indican expresamente en esta descripción. Los rangos numéricos se proporcionan dentro de esta descripción para, entre otras cosas, la densidad, el índice de fusión y las cantidades relativas de los componentes en diversas composiciones y mezclas.

10 El término “que comprende” y sus derivados no tienen la intención de excluir la presencia de cualquier componente adicional, etapa o procedimiento, tanto si el mismo está o no específicamente descrito. Para evitar cualquier duda, cualquier proceso o composición reivindicada a través del uso del término “que comprende” puede incluir cualquiera de las etapas adicionales, equipo, aditivo, adyuvante o compuesto polimérico o no, al menos que se indique lo contrario. A diferencia, el término, “que consiste esencialmente en” excluye del alcance de cualquier relación sucesiva cualquier otro componente, etapa o procedimiento, exceptuando aquellos que no son esenciales para la operatividad. El término “que consiste en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento no específicamente definido o enumerado. El término “o”, al menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente así como en cualquier combinación. Aunque la invención ha sido descrita en considerable detalle a través de la descripción y ejemplos precedentes, este detalle es con el propósito de ilustración y no es para ser interpretado como una limitación al alcance de la invención.

15

REIVINDICACIONES

1. Una estructura de película multicapa que comprende una capa (Capa B) y una capa inferior (Capa C), teniendo cada capa superficies faciales opuestas en el contacto adherente con la otra capa, en donde:

la capa B comprende una mezcla de:

5 (I) un material compuesto de copolímero en bloque cristalino (CBC) o un material compuesto de copolímero en bloque específico (BC), que comprende:

i) un polímero de etileno (EP) que comprende al menos 80% en mol de etileno polimerizado;

ii) un polímero cristalino basado en alfa olefina (CAOP) y

10 iii) un copolímero en bloque que comprende (a) un bloque de polímero de etileno que comprende al menos 80% en mol de etileno polimerizado y (b) un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB), y

(II) uno o más otros polímeros, siendo el otro polímero un plastómero de copolímero de etileno octeno o elastómero de copolímero de etileno octeno, LLDPE, LDPE, un elastómero basado en propileno, una poliolefina injertada o funcionalizada con metacrilato de glicidilo, anhídrido maleico, amina, o silano o un copolímero polar de etileno; y

15 comprendiendo la capa C inferior comprende una poliolefina que tiene al menos un pico de fusión mayor de 125°C y tiene una capa facial superior y una superficie facial inferior, estando la superficie facial superior de la capa C en contacto adherente con la superficie facial inferior de la capa B.

2. La estructura de película multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende una capa de sellado en contacto adherente con otra superficie facial de la capa B diferente de la una superficie facial de la capa B en contacto adherente con la superficie facial de la otra capa C que comprende la poliolefina.

20 3. La estructura de película multicapa de acuerdo con las reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el i) EP en la capa B comprende al menos 80% en mol de etileno polimerizado y el resto es propileno polimerizado.

4. La estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde:

25 la capa B incluye el CBC que comprende (i) el polímero de etileno (EP) que tiene al menos 93% en mol de etileno polimerizado; ii) el CAOP como un polímero de propileno cristalino; y iii) comprendiendo el copolímero de bloques (a) el bloque de polímero de etileno que tiene al menos 93% en mol de etileno polimerizado y (b) el CAOB como un bloque de polímero de propileno cristalino, y

el EP tiene esencialmente la misma composición que el bloque de polímero de etileno y el CAOP tiene esencialmente la misma composición del CAOB.

la resina de material compuesto en bloque en la Capa B es una resina de material compuesto en bloque cristalino.

30 5. La estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el propileno es la alfa-olefina en ii) y iii) de la capa B.

6. La estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la mezcla comprende al menos 40 a 99 por ciento en peso del CBC o el BC especificado.

35 7. La estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la mezcla incluye el plastómero de copolímero de octeno etileno o elastómero de copolímero de octeno etileno, LLDPE o LDPE.

8. La estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la mezcla incluye un elastómero basado en propileno.

40 9. La estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la mezcla incluye la poliolefina injertada o funcionalizada con metacrilato de glicidilo, anhídrido maleico, amina o silano.

10. La estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la mezcla incluye el copolímero polar de etileno.

11. La estructura de película multicapa de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el copolímero polar de etileno es EEA, EVA, EMA, EnBA, o EAA.

45 12. La estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde la capa B es de 25 a 100 µm de espesor y la otra capa C que comprende la poliolefina es de 150 a 350 µm de espesor.

13. Un módulo de dispositivo electrónico (ED) que comprende un dispositivo electrónico y una estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

14. Un proceso de laminación para construir un módulo PV laminado que comprende las etapas de:

(1.) poner al menos las siguientes capas en contacto facial en el siguiente orden:

5 (a) una capa de la lámina superior que recibe la luz que tiene una superficie facial que recibe la luz exterior y una superficie facial interior;

(b) una capa de encapsulación de polímero termoplástico que transmite la luz, que tiene una superficie facial dirigida hacia la capa de la lámina superior y una dirigida hacia una superficie reactiva a la luz de una célula PV;

10 (c) una célula PV que tiene una superficie reactiva a la luz;

(d) una segunda capa de película de encapsulación; y

(e) una capa de la lámina posterior que comprende una estructura de película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1-13; y

15 (2.) calentar y comprimir las capas de la etapa (1.) en condiciones suficientes para crear la adhesión necesaria entre las capas y, si es necesario en algunas capas o materiales, iniciación de su reticulación.

Figura 1- Vista de la lámina posterior de tres capas y encapsulante sobre dispositivo electrónico

