

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 783 948**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2017** E 17382121 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020** EP 3372401

54 Título: **Películas multicapa y métodos de las mismas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DUMONT, PAUL;
PARKINSON, SHAUN y
HU, YUSHAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 783 948 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 multicapa y métodos de las mismas

Campo técnico

5 Las realizaciones de la presente divulgación generalmente se refieren a películas multicapa, y más particularmente, a películas multicapa que tienen una alta fuerza de adherencia y están sustancialmente exentas de polisisobutileno (PIB).

Antecedentes

10 Las películas multicapa a menudo se usan en envasado y pueden envasar diversos artículos, como materiales agrícolas a granel como pasto y heno para artículos pequeños de tiendas de comestibles como carnes y verduras. Los ejemplos de tales películas incluyen películas de envoltorio estirado de palés y películas de ensilado de balas. Para todas estas aplicaciones, generalmente es deseable tener una película elástica, resiliente que tenga un nivel suficiente de pegajosidad o adherencia de manera que la película pueda adherirse de manera liberable a sí misma y/o a un artículo que esté envuelto con la película.

15 Las soluciones existentes utilizadas en tales aplicaciones utilizan aditivos de adherencia migratoria, como PIB, para impartir propiedades de adherencia. Dado que el PIB es un aditivo migratorio, el control de la tasa de migración es fundamental para lograr el rendimiento deseado de aplicación de la adherencia. Si esto no se controla cuidadosamente, los productores pueden padecer que los carretes telescópicos o los carretes bloqueados tengan un ruido de desenrollado muy alto. Los carretes también deben almacenarse inmediatamente después de la producción a temperaturas elevadas (aprox. 40 °C) durante un período de tiempo para que se logre el nivel de adherencia deseado. Esto puede dar como resultado un coste adicional debido al almacenamiento y al tiempo de calefacción. El documento US20110311792 describe una película multicapa que comprende una capa adherente y una capa de liberación. En los ejemplos, la capa adherente comprende una resina portadora basada en etileno Dowlex 2247 y de 5 a 40% en peso de un copolímero en bloques INFUSE@ que incluye un bloque blando a base de etileno y un bloque duro de copolímero a base de alfa-olefina.

20 En consecuencia, se pueden desear películas multicapa alternativas que tengan propiedades mejoradas, tales como alta adherencia, usando técnicas de película soplada de coextrusión multicapa.

Compendio

30 En las realizaciones de la presente memoria se describen películas multicapa. Las películas multicapa tienen una capa adherente y una capa de liberación. La capa adherente comprende una resina portadora basada en etileno que tiene una cristalinidad que varía de 10% a 30%; y de 0,5 a 50,0% en peso de un material compuesto en bloques o un material compuesto en bloques especificado que comprende (i) un copolímero basado en etileno, (ii) un copolímero basado en alfa-olefina, y (iii) un copolímero en bloques que incluye un bloque blando basado en etileno que tiene una misma composición que el copolímero a base de etileno del material compuesto en bloques o material compuesto en bloques especificado y un bloque duro a base de alfa-olefina que tiene la misma composición que el copolímero a base de alfa-olefina del material compuesto en bloques o material compuesto en bloques especificado.

35 También se describen en realizaciones en el presente documento métodos para obtener películas multicapa. Los métodos comprenden coextruir una composición de capa adherente con una composición de capa de liberación en una extrusora para formar un tubo que tiene una capa adherente y una capa de liberación, y enfriar el tubo para formar una película multicapa. La composición de la capa adherente comprende una resina portadora que tiene una cristalinidad que varía de 10% a 30%; y de 0,5 a 50,0% en peso de un material compuesto en bloques o un material compuesto en bloques especificado que comprende (i) un copolímero a base de etileno, (ii) un copolímero basado en alfa-olefina, y (iii) un copolímero en bloques que incluye un bloque blando basado en olefina que tiene una misma composición que el copolímero a base de etileno del material compuesto en bloques o material compuesto en bloques especificado y un bloque duro a base de alfa-olefina que tiene una misma composición que el copolímero a base de alfa-olefina del material compuesto en bloques o material compuesto en bloques especificado.

45 Las características y ventajas adicionales de las realizaciones se expondrán en la descripción detallada que sigue, y en parte serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia a partir de esa descripción o se reconocerán practicando las realizaciones descritas en el presente documento, que incluye la descripción detallada que sigue, las reivindicaciones, así como la figura adjunta.

50 Debe entenderse que tanto la descripción anterior como la siguiente describen diversas realizaciones y están destinadas a proporcionar una visión general o un marco para comprender la naturaleza y el carácter de la materia objeto reivindicada.

Descripción detallada

Ahora se hará referencia en detalle a realizaciones de películas multicapa y materiales utilizados para obtener tales películas. Las películas multicapa se pueden usar en películas agrícolas, como envoltura de ensilado o películas de

protección de superficies. Sin embargo, se observa que esto es simplemente una implementación ilustrativa de las realizaciones descritas en este documento. Las realizaciones son aplicables a otras tecnologías que son susceptibles de problemas similares a los discutidos anteriormente. Por ejemplo, las películas multicapa descritas en este documento pueden usarse en otras aplicaciones de envasado flexible o de estirado-adherencia, tales como películas retráctiles, bolsas de transporte de alta resistencia, revestimientos, bolsas, saquitos de pie, saquitos de detergente, sobrecitos, etc., todos los cuales están dentro del alcance de las presentes realizaciones.

En las realizaciones descritas en el presente documento, las películas multicapa comprenden una capa adherente y una capa de liberación. Opcionalmente, se pueden colocar una o más capas de núcleo entre la capa adherente y la capa de liberación. La capa adherente es una capa externa de la película multicapa que tiene un nivel suficiente de pegajosidad adhesiva de manera que la capa adherente de la película multicapa puede formar una unión liberable cuando se pone en contacto con una superficie, como la superficie de un artículo o la superficie de la capa de liberación. La capa de liberación es una capa externa de la película multicapa que exhibe una baja adhesión a la capa adherente cuando se enrolla junto a la capa adherente en un rollo. La capa de liberación puede permitir que se produzca la separación entre la interfaz de la capa de adherencia/capa de liberación en un rollo, de modo que la película multicapa se pueda desenrollar de una bobina sin fuerza indebida, alto ruido de desenrollado o sin el desgarro de la película.

El espesor de las capas de adherencia y liberación puede variar en un amplio intervalo. En algunas realizaciones, la capa adherente puede tener un espesor que es del 5 al 30 por ciento del espesor total de la película, del 5 al 25 por ciento del espesor total de la película, o incluso del 5 al 20 por ciento del espesor total de la película. La capa de liberación puede tener un espesor que es del 5 al 30 por ciento del espesor total de la película, del 5 al 25 por ciento del espesor total de la película, o incluso del 5 al 20 por ciento del espesor total de la película. En algunas realizaciones, donde están presentes una o más capas de núcleo, la una o más capas de núcleo pueden tener un espesor que es del 40-90 por ciento del espesor total de la película, 50-90 por ciento del espesor total de la película, 60-90 por ciento del espesor total de la película, o 70-90 por ciento del espesor total de la película. La relación de los espesores entre una capa adherente, una capa de liberación y cualquier capa de núcleo opcional puede ser cualquier relación que proporcione propiedades deseables tales como adherencia, liberación y similares. En algunas realizaciones, una película multicapa puede tener un espesor de capa adherente, un espesor de capa de núcleo y un espesor de capa de liberación en una relación en el intervalo de 1:8:1 a 3:4:3. La película multicapa tiene un espesor total de 10 micras a 50 micras.

30 **Capa adherente**

La capa adherente comprende una resina portadora basada en etileno que tiene una cristalinidad que varía del 10% al 30%, del 10% al 25%, del 10% al 24%, o del 10% al 20%; y de 0,5% en peso a 50% en peso, de 1% en peso a 35% en peso, de 1% en peso a 30% en peso, o de 1% en peso a 20% en peso de un material compuesto en bloques o un material compuesto en bloques especificado que comprende (i) un copolímero a base de etileno, (ii) un copolímero a base de alfa-olefina y (iii) un copolímero en bloques que incluye un bloque blando a base de etileno que tiene una misma composición que el copolímero a base de etileno del material compuesto en bloques o material compuesto en bloques especificado y un bloque duro a base de alfa-olefina que tiene una misma composición que el copolímero a base de alfa-olefina del material compuesto en bloques o material compuesto en bloques especificado. La capa adherente puede comprender de 50% en peso a 99,5% en peso, de 65% en peso a 99% en peso, de 70% en peso a 99% en peso, o de 80% en peso a 99% en peso de la resina portadora.

Resina portadora

En algunas realizaciones, la resina portadora es un elastómero de etileno/alfa-olefina. En algunas realizaciones, la resina portadora comprende uno o más elastómeros de etileno/alfa-olefina. El elastómero de etileno/alfa-olefina o el uno o más elastómeros de etileno/alfa-olefina, independientemente, tiene una cristalinidad que varía del 10% al 30%, del 10% al 25%, del 10% al 24%, o del 10% al 20%. Además de la cristalinidad, el elastómero de etileno/alfa-olefina o el uno o más elastómeros de etileno/alfa-olefina, independientemente, pueden caracterizarse adicionalmente por densidad e índice de fusión. Por ejemplo, el elastómero de etileno/alfa-olefina o el uno o más elastómeros de etileno/alfa-olefina, independientemente, pueden tener una densidad que varía de 0,860 a 0,895 g/cc o 0,860 a 0,890 g/cc, y/o un índice de fusión que varía de 0,25 a 10 g/10 minutos o 0,5 a 6 g/10 minutos.

En las realizaciones descritas en este documento, los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden comprender más del 50%, en peso, de las unidades derivadas de etileno. Todos los valores individuales y subintervalos de más del 50%, en peso, se incluyen y se describen en este documento. Por ejemplo, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede comprender al menos 70%, al menos 85%, al menos 90%, al menos 92%, al menos 95%, al menos 97%, al menos 99, al menos 99,5%, de más del 50% al 99,5%, del 70% al 99,5%, del 80% al 99,5%, del 85% al 99%, del 90% al 99%, del 92% al 99%, o del 95% al 99%, en peso, de las unidades derivadas de etileno. El elastómero de etileno/alfa-olefina también puede comprender menos del 50%, en peso, de unidades derivadas de uno o más comonómeros de alfa-olefina. Todos los valores individuales y subintervalos de menos del 50%, en peso, se incluyen aquí y se divulgan aquí. Por ejemplo, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede comprender menos de o igual al 50%, menos del 45%, menos del 40%, menos del 30%, menos del 20%, menos del 15%, menos del 12%, del 10% a menos del 50%, del 15% al 40%, del 20% a menos del 50%, del 25% al 40%, en peso, de unidades derivadas de uno o más comonómeros

de alfa-olefina. El contenido de comonomero se puede medir usando cualquier técnica adecuada, como técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear ("NMR") y, por ejemplo, mediante análisis de ¹³C NMR como se describe en la patente de EE.UU. 7,498,282, que se incorpora por referencia al presente documento.

5 Los comonomeros de alfa-olefina adecuados incluyen aquellos que contienen de 3 a 20 átomos de carbono (C3-C20). Por ejemplo, la alfa-olefina puede ser una alfa-olefina de C4-C20, una alfa-olefina de C4-C12, una alfa-olefina de C3-C10, una alfa-olefina de C3-C8, una alfa-olefina de C4-C8, o una alfa-olefina de C6-C8. En algunas realizaciones, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno y 1-deceno. En otras realizaciones, la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En realizaciones adicionales, la alfa-olefina se selecciona del grupo que
10 consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

Los elastómeros de etileno/alfa-olefina ilustrativos para uso en una capa adherente están disponibles comercialmente con los nombres comerciales AFFINITY™ de Dow Chemical Company, ENGAGE™ de Dow Chemical Company, INFUSE™ de Dow Chemical Company, EXACT™ de ExxonMobil Chemical, TAFMER™ de Mitsui Chemicals, Inc. y QUEO™ de Borealis Group. Los elastómeros de etileno/alfa-olefina adecuados se describen adicionalmente en las patentes de EE.UU. No. 5,272,236 (Lai et al.), No. 6,486,284 (Karande et al.) y No. 6,100,341 (Friedman), que se incorporan por referencia al presente documento.
15

Los elastómeros de etileno/alfa-olefina pueden producirse usando catalizadores de sitio único. Los métodos para producir polímeros de olefina usando catalizadores de sitio único se describen en las patentes de EE.UU. No. 5,272,236 (Lai et al.) y No. 6,486,284 (Karande et al.), patentes que se incorporan en su totalidad por referencia al presente documento. Los sistemas catalíticos de sitio único pueden incluir catalizadores de metaloceno y catalizadores de post-metaloceno. En realizaciones ilustrativas, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede ser producido por un catalizador de metaloceno o un catalizador de post-metaloceno.
20

En algunas realizaciones, el elastómero de etileno/alfa-olefina puede incluir uno o más copolímeros en bloques de olefina. Los copolímeros en bloques de olefina son polímeros que comprenden dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (referidos como "bloques") que pueden unirse de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas, que se unen de extremo a extremo con respeto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de en forma colgante o injertada. Los bloques pueden diferir en la cantidad o tipo de comonomero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, tamaño de cristalito atribuible a un polímero de tal composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), regio-regularidad o regio-irregularidad, cantidad de ramificación (incluyendo ramificación de cadena larga o hiper-ramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros en bloques de olefina adecuados se describen adicionalmente en la patente de EE.UU. No. 7,608,668, que se incorpora por referencia al presente documento.
25
30

En algunas realizaciones, la resina portadora es un copolímero de etileno-acetato de vinilo o uno o más copolímeros de etileno-acetato de vinilo. Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) adecuados pueden prepararse, por ejemplo, usando un proceso de alta presión similar al usado para hacer LDPE, es decir, una reacción de polimerización por radicales libres entre etileno y acetato de vinilo. Estas polimerizaciones pueden realizarse en autoclaves agitados convencionales o en reactores tubulares, y generalmente se llevan a cabo a altas presiones (por ejemplo, mayores que aproximadamente 20.000 psi) y a altas temperaturas (por ejemplo, 200°-320°C). El peso molecular de los copolímeros de EVA se controla típicamente mediante la adición de terminadores de cadena, por ejemplo, propileno o isobutileno. El tipo y nivel de ramificación de los copolímeros de EVA es similar al observado en LDPE. Típicamente, de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso (basado en el peso total del copolímero EVA final) de acetato de vinilo se copolimeriza con etileno. Para uso en el presente documento, los copolímeros de EVA tienen un contenido de acetato de vinilo de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 por ciento, basado en el peso total del copolímero de EVA final. Los ejemplos de copolímeros de EVA adecuados pueden incluir copolímeros de EVA ELVAX™ disponibles de E.I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE, EE. UU.), copolímeros de EVA ALCUDIA™ disponibles de Repsol S.A. (Madrid, España) y copolímeros de EVA SCORENE™ disponibles de ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX).
35
40
45

Material compuesto en bloques

El término "material compuesto en bloques" (BC) se refiere a polímeros que comprenden un polímero basado en etileno (EP) que tiene un contenido de etileno de 10% en moles a 90% en moles (un copolímero blando), un polímero basado en alfa-olefina (AOP) que tiene un contenido de alfa-olefina mayor que 90% en moles (un copolímero duro), y un copolímero en bloques que tiene un bloque de etileno (EB) y un bloque de alfa-olefina (AOB), en donde el bloque de etileno (bloque/segmento blando) del copolímero en bloques es la misma composición que el polímero a base de etileno del material compuesto en bloques y el bloque alfa-olefina (bloque/segmento duro) del copolímero en bloques es la misma composición que el polímero a base de alfa-olefina del material compuesto en bloques. La división composicional entre la cantidad de polímero a base de etileno y el polímero a base de alfa-olefina será esencialmente la misma que la existente entre los bloques correspondientes en el copolímero en bloques. En ciertas realizaciones, la alfa-olefina es propileno. En realizaciones adicionales, el AOB y el EB pueden ser un copolímero de dibloque iPP-EP.
50
55

Los bloques/segmentos "duros" se refieren a bloques altamente cristalinos de unidades polimerizadas en las que está

5 presente un monómero (por ejemplo, propileno) en una cantidad mayor que 90 por ciento en moles. En otras palabras, el contenido de comonómero (por ejemplo, contenido de etileno) en los bloques/segmentos duros es menor que 10 por ciento en moles. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todas o sustancialmente todas las unidades de propileno (tal como un bloque copolímero u homopolímero de polipropileno isotáctico, iPP). Los bloques/segmentos "blandos", por otro lado, se refieren a bloques amorfos, sustancialmente amorfos o elastoméricos de unidades polimerizadas en las que está presente un monómero (por ejemplo, etileno) en una cantidad de 10 por ciento en moles a 90 por ciento en moles.

10 En realizaciones ilustrativas, el material compuesto en bloques puede tener un contenido total de etileno que es de 25% en peso a 75% en peso (por ejemplo, de 25% en peso a 60% en peso, de 25% en peso a 55% en peso, y de 30% en peso a 50% en peso) basado en el peso total del material compuesto en bloques. El resto del peso total del material compuesto en bloques puede representarse por unidades derivadas de al menos una alfa-olefina C3-10. Por ejemplo, el resto del peso total del material compuesto en bloques puede representarse por unidades derivadas de propileno.

15 En realizaciones ilustrativas, el material compuesto en bloques se refiere a polímeros que comprenden un copolímero blando que tiene un contenido de etileno que es de 10% en moles a 90% en moles, un copolímero duro que tiene un contenido de propileno que es mayor que 90% en moles y un copolímero en bloques (p. ej., un dibloque) que tiene un bloque blando (es decir, segmento blando) y un bloque duro (es decir, segmento duro), en donde el bloque duro del copolímero en bloques es la misma composición que el copolímero duro del material compuesto en bloques y el bloque blando del copolímero en bloques es la misma composición que el copolímero blando del material compuesto en bloques. La división composicional entre la cantidad de copolímero blando y copolímero duro será esencialmente la misma que la existente entre los bloques correspondientes en el copolímero en bloques.

20 En ciertas realizaciones, el material compuesto en bloques se refiere a polímeros que comprenden un copolímero blando que tiene un contenido de etileno que es mayor que 10% en peso y menor que 86% en peso, un copolímero duro que tiene un contenido de propileno que es mayor que 80% en peso y hasta 100 % en peso, y un copolímero en bloques (por ejemplo, un dibloque) que tiene un bloque blando (es decir, segmento blando) y un bloque duro (es decir, segmento duro), en el que el bloque duro del copolímero en bloques es la misma composición que el copolímero duro del material compuesto en bloques y el bloque blando del copolímero en bloques es la misma composición que el copolímero blando del material compuesto en bloques. La división composicional entre la cantidad de copolímero blando y copolímero duro será esencialmente la misma que la existente entre los bloques correspondientes en el copolímero en bloques.

25 En realizaciones ilustrativas, los bloques duros se refieren a bloques altamente cristalinos de unidades de alfa-olefina polimerizadas (por ejemplo, propileno). En los bloques duros, el monómero (es decir, propileno) puede estar presente en una cantidad mayor que 80% en peso (por ejemplo, mayor que 85% en peso, mayor que 90% en peso y/o mayor que 95% en peso). El resto del bloque duro puede ser el comonómero (por ejemplo, etileno) en una cantidad de menos del 20% en peso (por ejemplo, menos del 15% en peso y/o menos del 10% en peso). En realizaciones ilustrativas, los bloques duros comprenden todas o sustancialmente todas las unidades de propileno, tales como un bloque de homopolímero iPP (isotáctico) o un bloque de copolímero iPP con menos del 10% en peso de etileno. En realizaciones ilustrativas, los bloques blandos se refieren a bloques amorfos, sustancialmente amorfos o elastómeros de unidades de etileno polimerizado. En los bloques blandos, el monómero (es decir, etileno) puede estar presente en una cantidad mayor que 20% en peso e igual o menor que 100% en peso (por ejemplo, de 40% en peso a 99% en peso, de 45% en peso a 90% en peso, y/o de 50% en peso a 80% en peso). El resto del bloque blando puede ser el comonómero (por ejemplo, propileno).

30 De acuerdo con una realización ilustrativa, el material compuesto en bloques incluye un copolímero en bloques que tiene 30-70% en peso de bloque duro y 30-70% en peso de bloque blando. En otras palabras, el material compuesto en bloques incluye un copolímero en bloques que tiene 30-70% en peso de bloque duro y 30-70% en peso de bloque blando basado en el peso del copolímero en bloques.

35 De acuerdo con una realización ilustrativa, el copolímero en bloques del material compuesto en bloques tiene la fórmula (EP)-(iPP), en la que EP representa el bloque blando de unidades monoméricas de etileno y propileno polimerizado (por ejemplo, 50-80% en peso de etileno y resto propileno) e iPP representa un bloque duro de homopolímero de propileno isotáctico o copolímero de propileno isotáctico (p. ej., menos del 10% en peso de etileno y el resto de propileno).

40 Los compuestos en bloques pueden incluir de 0,5% en peso a 95,0% en peso de EP, de 0,5 a 95,0% en peso de iPP y de 5,0% en peso a 99,0% en peso del copolímero en bloques. Los porcentajes en peso se basan en el peso total del material compuesto en bloques. La suma de los porcentajes en peso de EP, iPP y el copolímero en bloques es igual al 100%. Una medida ilustrativa de la cantidad relativa del copolímero en bloques se refiere como Índice de Material Compuesto en Bloques (BCI), como se analiza más adelante. El BCI para el material compuesto en bloques es mayor que 0 y menor que 1.0.

45 En algunas realizaciones, los materiales compuestos en bloques pueden tener un índice de microestructura mayor que 1 e igual a o menor que 20. El índice de microestructura es una estimación que utiliza la separación por

5 cromatografía de interacción con gradiente de disolvente (SGIC) para diferenciar entre copolímeros en bloques de copolímeros aleatorios. En particular, la estimación del índice de microestructura se basa en la diferenciación entre dos fracciones, es decir, una fracción mayor de contenido de copolímero aleatorio y una fracción mayor de contenido de copolímero en bloques, de las cuales el copolímero aleatorio y el copolímero en bloques tienen esencialmente la misma composición química. La fracción de elución temprana (es decir, la primera fracción) se correlaciona con copolímeros aleatorios y el componente de elución tardía (es decir, la segunda fracción) se correlaciona con los copolímeros en bloques. El cálculo del índice de microestructura se discute a continuación.

10 Los materiales compuestos en bloques pueden tener un peso molecular promedio en peso (Mw) de 10.000 g/mol a 2.500.00 g/mol, de 35.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, de 50.000 g/mol a 300.000 g/mol, y/o de 50.000 g/mol a 200.000 g/mol. Por ejemplo, el Mw puede ser de 20 kg/mol a 1.000 kg/mol, de 50 kg/mol a 500 kg/mol, y/o de 80 kg/mol a 200 kg/mol. La distribución de peso molecular (Mw/Mn) o la polidispersidad de los materiales compuestos en bloques puede ser menor que 5, entre 1 y 5, y/o entre 1,5 y 4. El peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn) son bien conocidos en la técnica de los polímeros y puede determinarse por métodos conocidos por un experto ordinario en la materia.

15 El índice de fluidez (MFR) de los compuestos de bloque puede ser de 0,1 g/10 min a 1.000 g/10 min medido de acuerdo con la norma ASTM D-1238 o ISO 1133 (230 °C; 2,16 kg). Por ejemplo, el índice de fluidez de los materiales compuestos en bloques puede ser de 3 g/10 min a 60 g/10 min (p. ej., de 3 g/10 min a 20 g/10 min, de 3 g/10 min a 15 g/10 min, y de 3 g/10 min a 10 g/10 min).

20 La densidad de los materiales compuestos en bloques puede estar entre 0,850 y 0,920 g/cc. En realizaciones ilustrativas, la densidad de los materiales compuestos en bloques es de 0,860 a 0,895, de 0,865 a 0,895 y/o de 0,865 a 0,890 g/cc. La densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D792.

Los materiales compuestos en bloques pueden tener un segundo pico Tm mayor que 90 °C (por ejemplo, mayor que 100 °C). De acuerdo con una realización ilustrativa, los materiales compuestos en bloques exhiben un segundo pico Tm en un intervalo de 100 °C a 150 °C).

25 **Material compuesto en bloques especificado**

El término "material compuesto en bloques especificado" (SBC) se refiere a polímeros que comprenden un polímero basado en etileno (EP) que tiene un contenido de etileno de 78% en moles a 90% en moles, un polímero basado en alfa-olefina (AOP) que tiene un contenido de alfa-olefina de 61% en moles a 90% en moles, y un copolímero en bloques que tiene un bloque de etileno (EB) y un bloque de alfa-olefina (AOB), en donde el bloque de etileno del copolímero en bloques es la misma composición que el polímero a base de etileno del material compuesto en bloques especificado y el bloque de alfa-olefina del copolímero en bloques es la misma composición que el polímero basado en alfa-olefina del material compuesto en bloques especificado. La división composicional entre la cantidad de polímero a base de etileno y el polímero a base de alfa-olefina será esencialmente la misma que la existente entre los bloques correspondientes en el copolímero en bloques. En ciertas realizaciones, la alfa-olefina es propileno. En ciertas realizaciones, el AOB y el EB pueden ser un copolímero dibloque iPP-EP. En realizaciones adicionales, el AOB y el EB pueden ser un copolímero de dibloque de PE/EP (propileno-etileno y etileno-propileno).

El material compuesto en bloques especificado (SBC) incluye un polímero a base de etileno (EP) (copolímero blando), un polímero a base de alfa-olefina (AOP) (copolímero duro) y un copolímero en bloques que tiene un bloque/segmento de etileno (EB) (bloque blando) y un bloque/segmento de alfa-olefina (AOB) (bloque duro), donde el bloque de etileno del copolímero en bloques es la misma composición que el polímero a base de etileno del material compuesto en bloques especificado y el bloque de alfa-olefina del copolímero en bloques la misma composición que el polímero basado en alfa-olefina del material compuesto en bloques especificado. La división composicional entre la cantidad de polímero a base de etileno y el polímero a base de alfa-olefina será esencialmente la misma que la existente entre los bloques correspondientes en el copolímero en bloques. En el material compuesto en bloques especificado, la alfa-olefina es al menos una seleccionada del grupo de α -olefinas de C₃₋₁₀ (por ejemplo, pueden ser propileno y/o butileno).

El polímero basado en alfa-olefina y el bloque de alfa-olefina del material compuesto en bloques especificado pueden tener un contenido de alfa-olefina que es del 61% en moles al 90% en moles. El resto puede estar esencialmente representado por al menos uno seleccionado del grupo de α -olefinas de C_{2-C4-10} como comonómeros. Por ejemplo, el resto puede representarse esencialmente por unidades derivadas de etileno, p. ej., de modo que el contenido de etileno sea del 10% en moles al 39% en moles. Dicho de otra manera, el polímero basado en alfa-olefina y el bloque de alfa-olefina pueden tener un contenido de alfa-olefina (como el contenido de propileno) que es de 70% en peso a 93% en peso.

El polímero a base de etileno y el bloque de etileno del copolímero en bloques del material compuesto en bloques especificado pueden tener un contenido de etileno de 78% en moles a 90% en moles. El resto puede estar esencialmente representado por al menos uno seleccionado del grupo de α -olefinas de C₃₋₁₀ como un comonómero, p. ej., de modo que el contenido de comonómero sea de 10% en moles a 22% en moles. Dicho de otra manera, el contenido de etileno del polímero a base de etileno y el bloque de etileno del copolímero en bloques puede ser del 75% en peso al 93% en peso.

En realizaciones ilustrativas, el polímero basado en alfa-olefina y el bloque de alfa-olefina del copolímero en bloques en el material compuesto en bloques especificado incluye propileno. Por ejemplo, el contenido de propileno es de 61% en moles a 90% en moles. El polímero basado en alfa-olefina y el bloque de alfa-olefina del copolímero en bloques y pueden comprender adicionalmente etileno como un comonómero. Además, el polímero a base de etileno y el bloque de etileno del copolímero en bloques pueden comprender propileno como un comonómero. La división composicional entre la cantidad de polímero a base de etileno y el polímero a base de alfa-olefina será esencialmente la misma que entre los bloques correspondientes en el copolímero en bloques.

De acuerdo con una realización ilustrativa, el material compuesto en bloques especificado incluye un copolímero en bloques que tiene 30-70% en peso de bloque duro y 30-70% en peso de bloque blando. En otras palabras, el material compuesto en bloques especificado incluye un copolímero en bloques que tiene 30-70% en peso de bloque duro y 30-70% en peso de bloque blando basado en el peso del copolímero en bloques.

El material compuesto en bloques especificado puede incluir de 0,5% en peso a 95,0% en peso de EP, de 0,5% en peso a 95,0% en peso de AOP, y de 5,0% en peso a 99,0% en peso del copolímero en bloques. Por ejemplo, el material compuesto en bloques especificado puede incluir de 5,0% en peso a 80,0% en peso de EP, de 5,0% en peso a 80,0% en peso de AOP, y de 20,0% en peso a 90,0% en peso del copolímero en bloques. Los porcentajes en peso se basan en el peso total del material compuesto en bloques. La suma de los porcentajes en peso de EP, AOP y el copolímero en bloques es igual al 100%. Una medida ilustrativa de la cantidad relativa del copolímero en bloques se refiere como Índice de Material Compuesto en Bloques Modificado (MBCI). El MBCI se basa en la separación HTLC (p. ej., no en la separación de xileno) para aislar polipropileno no unido en el material compuesto en bloques, y la metodología y los supuestos son similares al cálculo de CBCI, como se discute a continuación. El MBCI para el material compuesto en bloques especificado es mayor que 0 y menor que 1,0.

Los materiales compuestos en bloques especificados pueden tener un peso molecular promedio en peso (Mw) de 10.000 g/mol a 2.500.00 g/mol, de 35.000 g/mol a 1.000.000 g/mol, de 50.000 g/mol a 300.000 g/mol, y/o de 50.000 g/mol a 200.000 g/mol. Por ejemplo, el Mw puede ser de 20 kg/mol a 1.000 kg/mol, de 50 kg/mol a 500 kg/mol, y/o de 80 kg/mol a 200 kg/mol. La distribución de peso molecular (Mw/Mn) o la polidispersidad de los materiales compuestos en bloques especificados puede ser menor que 5, entre 1 y 5, y/o entre 1,5 y 4. El peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio en número (Mn) son bien conocidos en la técnica de los polímeros y pueden determinarse por métodos conocidos por un experto ordinario en la materia.

El MFR (índice de fluidez) de los compuestos de bloque especificados puede ser de 0,1 a 1000 g/10 min (230 °C/2,16 kg), de 1 a 500 g/10 min (230 °C/2,16 kg), de 3 a 30 g/10 min (230 °C/2,16 kg), y/o de 5 a 11 g/10 min (230 °C/2,16 kg).

De acuerdo con la norma ASTM D792, la densidad del material compuesto en bloques especificado puede estar entre 0,850 y 0,900 g/cc. En realizaciones ilustrativas, la densidad del material compuesto en bloques especificado puede ser de 0,860 a 0,900, de 0,865 a 0,890 y/o de 0,870 a 0,890 g/cc.

El material compuesto en bloques especificado puede tener un segundo pico Tm mayor que 60 °C, mayor que 70 °C y/o mayor que 80 °C.

Material compuesto en bloques cristalino

El término "material compuesto en bloques cristalino" (CBC) se refiere a polímeros que comprenden un polímero a base de etileno cristalino (CEP) que tiene un contenido de etileno de mayor que 90% en moles, un polímero a base de alfa-olefina cristalino (CAOP) que tiene un contenido de alfa-olefina de mayor que 90% en moles, y un copolímero en bloques que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB), en donde el CEB del copolímero en bloques es la misma composición que el CEP del material compuesto en bloques cristalino y el CAOB del copolímero en bloques es la misma composición que el CAOP del material compuesto en bloques cristalino. La división composicional entre la cantidad de CEP y CAOP será esencialmente la misma que la existente entre los bloques correspondientes en el copolímero en bloques. En realizaciones ilustrativas, la alfa-olefina es propileno. En realizaciones adicionales, el CAOB y el CEB pueden ser un copolímero dibloque iPP-EP (polipropileno isotáctico y etileno-propileno).

Los materiales compuestos en bloques cristalinos de la presente descripción son similares a los descritos en el documento WO 2016/0028961 A1, que se incorpora por referencia al presente documento.

Polimerización de BC, SBC y CBC

Los materiales compuestos en bloques, los materiales compuestos en bloques especificados y los materiales compuestos en bloques cristalinos ("los materiales compuestos") pueden diferenciarse de los copolímeros aleatorios convencionales, las mezclas físicas de polímeros y los copolímeros en bloques preparados mediante la adición secuencial de monómeros. Los materiales compuestos pueden diferenciarse de los copolímeros aleatorios por características tales como temperaturas de fusión más altas para una cantidad comparable de comonómero, BCI, MBCI, CBCI e índice de microestructura; de una mezcla física por características tales como BCI, MBCI, CBCI, índice de microestructura, mejor resistencia a la tracción, resistencia a la fractura mejorada, morfología más fina, propiedades ópticas mejoradas y/o mayor resistencia al impacto a temperatura más baja; y de copolímeros en bloques preparados

por adición de monómero secuencial por la distribución de peso molecular, reología, adelgazamiento por cizallamiento, relación de reología, y en que hay polidispersidad en bloques. Por ejemplo, los materiales compuestos incluyen un copolímero en bloques que tiene regiones o segmentos distintos (referidos como "bloques") unidos de manera lineal. Los bloques difieren, por ejemplo, en el tipo de cristalinidad como el polietileno (PE) frente al polipropileno (PP). Los copolímeros en bloques pueden ser lineales o ramificados. Cuando se producen en un proceso continuo, los materiales compuestos pueden poseer PDI de 1,7 a 15 (p. ej., de 1,8 a 10, de 1,8 a 5 y/o de 1,8 a 3,5). Cuando se producen en un proceso por lotes o semi-lotes, los compuestos pueden poseer PDI de 1,0 a 2,9 (por ejemplo, de 1,3 a 2,5, de 1,4 a 2,0 y/o de 1,4 a 1,8).

Los materiales compuestos incluyen los copolímeros en bloques que poseen una distribución la más probable de longitudes de bloque. Los copolímeros en bloques pueden contener 2 o 3 bloques o segmentos. En un proceso para fabricar los polímeros de los materiales compuestos, la transferencia de cadena se usa como una forma de prolongar la vida útil de una cadena de polímero de manera que una fracción sustancial de las cadenas de polímero salga al menos del primer reactor de una serie de reactores múltiples o la zona del primer reactor en un reactor de zona múltiple que opera sustancialmente bajo condiciones de flujo de pistón en forma de polímero terminado con un agente de intercambio de cadena, y la cadena de polímero experimenta diferentes condiciones de polimerización en el siguiente reactor o zona de polimerización. Las diferentes condiciones de polimerización en los respectivos reactores o zonas incluyen el uso de diferentes monómeros, comonómeros o relación monómero/comonómero(s), diferentes temperaturas, presiones o presiones parciales de polimerización de diversos monómeros, diferentes catalizadores, diferentes gradientes de monómero o cualquier otra diferencia que conduce a la formación de un segmento de polímero distinguible. Por lo tanto, al menos una parte del polímero comprende dos, tres o más, preferiblemente dos o tres, segmentos de polímero diferenciados dispuestos intramolecularmente.

Los compuestos se preparan, p. ej., mediante un proceso que comprende poner en contacto una mezcla de monómeros o monómero polimerizable por adición en condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización por adición, un cocatalizador y un agente de intercambio de cadena. El proceso se caracteriza por la formación de al menos algunas de las cadenas de polímeros en crecimiento en condiciones de proceso diferenciadas en dos o más reactores que operan en condiciones de polimerización en estado estacionario o en dos o más zonas de un reactor que funcionan en condiciones de polimerización de flujo de pistón.

Se pueden encontrar procesos adecuados útiles para producir los materiales compuestos en, p. ej., las patentes de EE.UU. Nos. 8,053,529, 8,686,087 y 8,716,400. La polimerización se puede llevar a cabo como una polimerización continua, p. ej., una polimerización en disolución continua, en la que los componentes catalíticos, monómeros y opcionalmente disolvente, adyuvantes, eliminadores y/o ayudas de polimerización se suministran continuamente a uno o más reactores o zonas y el producto polimérico se elimina continuamente del mismo. Dentro del alcance de los términos "continuo" y "continuamente", como se usan en este contexto, se encuentran aquellos procesos en los que hay adiciones intermitentes de reactivos y eliminación de productos a pequeños intervalos regulares o irregulares, de modo que, con el tiempo, el proceso general es sustancialmente continuo. Además, se pueden añadir uno o más agentes de intercambio de cadena en cualquier punto durante la polimerización, incluido en una primera zona de reactor, a la salida o un poco antes de la salida del primer reactor, entre el primer reactor o zona y un segundo o cualquier otro reactor o zona posterior, o incluso únicamente al segundo o cualquier reactor o zona posterior. Agentes de intercambio de cadena, catalizadores y cocatalizadores ilustrativos son los descritos en, por ejemplo, en la patente de EE.UU. No. 7,951,882 y el documento WO 2011/016991 A2. Por ejemplo, pueden usarse agentes de intercambio de cadena que son compuestos de dialquil zinc.

El catalizador puede prepararse como una composición homogénea mediante la adición del complejo metálico o complejos múltiples requeridos a un disolvente en el que se realizará la polimerización o en un diluyente compatible con la mezcla de reacción final. El cocatalizador o activador deseado y, opcionalmente, el agente de intercambio puede combinarse con la composición catalizadora antes, simultáneamente o después de la combinación del catalizador con los monómeros que se van a polimerizar y cualquier diluyente de reacción adicional.

Debido a la diferencia en monómeros, temperaturas, presiones u otras diferencias en las condiciones de polimerización entre al menos dos de los reactores o zonas conectadas en serie, se forman segmentos de polímeros de diferente composición, como contenido de comonómero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regiorregularidad u otra diferencia química o física, dentro de la misma molécula en los diferentes reactores o zonas. El tamaño de cada segmento o bloque está determinado por las condiciones de reacción continua del polímero, y preferiblemente es una distribución la más probable de tamaños de polímero. Cada reactor de la serie puede funcionar en condiciones de polimerización de alta presión, en disolución, en suspensión o en fase gaseosa.

En los siguientes procesos ilustrativos, se pueden emplear condiciones de polimerización continuas o sustancialmente continuas. En una polimerización de zonas múltiples, todas las zonas operan bajo el mismo tipo de polimerización, como en disolución, en suspensión o en fase gaseosa, pero en diferentes condiciones de proceso. Para un proceso de polimerización en disolución, es deseable emplear dispersiones homogéneas de los componentes del catalizador en un diluyente líquido en el que el polímero es soluble en las condiciones de polimerización empleadas. Se puede llevar a cabo un proceso de alta presión a temperaturas de 100 °C a 400 °C y a presiones superiores a 500 bar (50 MPa). Un proceso en suspensión puede usar un diluyente hidrocarbonado inerte y temperaturas de 0 °C hasta una

temperatura justo por debajo de la temperatura a la que el polímero resultante se vuelve sustancialmente soluble en el medio de polimerización inerte. Las temperaturas ilustrativas en una polimerización en suspensión son de 30 °C y las presiones pueden variar de la atmosférica (100 kPa) a 500 psi (3,4 MPa).

5 Sin limitar de ninguna manera el alcance de las realizaciones, un medio para llevar a cabo dicho proceso de polimerización es el siguiente. En uno o más reactores de bucle o tanque bien agitados que funcionan en condiciones de polimerización en disolución, los monómeros que se van a polimerizar se introducen de forma continua junto con cualquier disolvente o diluyente en una parte del reactor. El reactor contiene una fase líquida relativamente homogénea compuesta sustancialmente de monómeros junto con cualquier disolvente o diluyente y polímero disuelto. Los disolventes ilustrativos incluyen hidrocarburos de C4-10 o mezclas de los mismos, especialmente alcanos tales como hexano o mezclas de alcanos, así como uno o más de los monómeros empleados en la polimerización. El catalizador junto con el cocatalizador y opcionalmente el agente de intercambio de cadena se introducen de manera continua o intermitente en la fase líquida del reactor o en cualquier parte reciclada del mismo en un mínimo de una ubicación.

15 La temperatura y la presión del reactor pueden controlarse ajustando la relación disolvente/monómero, la velocidad de adición del catalizador, así como mediante el uso de bobinas, camisas de enfriamiento o calentamiento o ambas. La velocidad de polimerización está controlada por la velocidad de adición del catalizador. El contenido de un monómero dado en el producto polimérico está influenciado por la relación de monómeros en el reactor, que se controla manipulando las velocidades de alimentación respectivas de estos componentes al reactor. El peso molecular del producto polimérico se controla, opcionalmente, controlando otras variables de polimerización como la temperatura, la concentración de monómero, o mediante el agente de intercambio de cadena mencionado anteriormente, o un agente de terminación de cadena como hidrógeno. Conectado a la descarga del reactor, opcionalmente por medio de un conducto u otro medio de transferencia, hay un segundo reactor, de modo que la mezcla de reacción preparada en el primer reactor se descarga al segundo reactor sin una terminación sustancial del crecimiento del polímero. Entre el primer y el segundo reactor, se establece un diferencial en al menos una condición de proceso. Por ejemplo, en la formación de un copolímero de dos o más monómeros, la diferencia es la presencia o ausencia de uno o más comonómeros o una diferencia en la concentración de comonómeros. También se pueden proporcionar reactores adicionales, cada uno dispuesto de manera similar al segundo reactor de la serie. Al salir del último reactor de la serie, el efluente se pone en contacto con un agente eliminador del catalizador como agua, vapor o un alcohol o con un agente de acoplamiento. El producto polimérico resultante se recupera por evaporación instantánea de componentes volátiles de la mezcla de reacción, tales como monómeros residuales o diluyente a presión reducida, y, si es necesario, llevando a cabo una desvolatilización adicional en equipos tales como una extrusora desvolatilizante.

25 Alternativamente, la polimerización anterior se puede llevar a cabo en un reactor de flujo de pistón con un monómero, catalizador, agente de intercambio, temperatura u otro gradiente establecido entre diferentes zonas o regiones de los mismos, opcionalmente acompañado por la adición separada de catalizadores y/o agente de intercambio de cadena, y operando bajo condiciones de polimerización adiabáticas o no adiabáticas.

Aditivos/Polímeros opcionales

Opcionalmente, la capa adherente puede incluir uno o más aditivos. Tales aditivos incluyen, pero no están limitados a, entre otros, colorantes, lubricantes, cargas, pigmentos, antioxidantes primarios, antioxidantes secundarios, coadyuvantes de procesamiento, estabilizadores UV, agentes de liberación, agentes deslizantes, agentes antibloqueantes y combinaciones de los mismos. La capa adherente puede contener de aproximadamente 0 por ciento a aproximadamente 10 por ciento de un peso combinado de tales aditivos, en base al peso total de resina portadora y resina de material compuesto en bloques o material compuesto en bloques especificado presente en la capa adherente.

45 La resina portadora se puede mezclar en seco con los materiales compuestos. Se pueden encontrar métodos para mezclar resinas en seco en la patente de EE.UU. No. 3,318,538 (Needham), cuya totalidad se incorpora por referencia al presente documento. La resina portadora también se puede mezclar por fusión con los materiales compuestos. Los métodos de fusión de resinas de mezcla se pueden encontrar en la patente de EE.UU. No. 6,111,019 (Arjunan et al.), cuya totalidad se incorpora por referencia al presente documento. La resina portadora y los materiales compuestos se pueden usar en un proceso de extrusión para formar una capa adherente mediante, p. ej., técnicas de película soplada.

50 Capa de liberación

La capa de liberación comprende un polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de 0,918 a 0,935 g/cc o 0,921 a 0,930 g/cc, un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,916 a 0,945 g/cc, 0,916 a 0,935 g/cc, 0,916 a 0,928 g/cc, o mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la capa de liberación comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,918 a 0,935 g/cc o de 0,921 a 0,930 g/cc. En otras realizaciones, la capa de liberación comprende un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,945 g/cc o de 0,916 a 0,935 g/cc, de 0,916 a 0,928 g/cc. En realizaciones adicionales, la capa de liberación comprende una mezcla de polietileno de baja densidad (LDPE) que tiene una densidad de 0,918 a 0,935 g/cc o 0,921 a 0,930 g/cc y un polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) que tiene una densidad de 0,916 a 0,945 g/cc, 0,916 a 0,935 g/cc, 0,916 a 0,928 g/cc. La mezcla puede tener de 5 a 95% en peso, de 15 a 95% en peso, de 25 a 95% en

peso, de 35 a 95% en peso, de 45 a 95% en peso, de 55 a 95% en peso, del 60 al 95% en peso, del 65 al 95% en peso, del 5 al 70% en peso, del 75 al 95% en peso, o del 80 al 95% en peso, del polietileno de baja densidad, y del 5 al 95% en peso, del 5 al 85% en peso, del 5 al 75% en peso, del 5 al 65% en peso, del 5 al 55% en peso, del 5 al 45% en peso, del 5 a 40% en peso, de 5 a 35% en peso, de 5 a 30% en peso, de 5 a 25% en peso, o de 5 a 20% en peso, de un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,945 g/cc, 0,916 a 0,935 g/cc, o 0,916 a 0,928 g/cc g/cc.

Además de la densidad, el polietileno de baja densidad puede tener un índice de fusión, I₂, de 0,2 g/10 min a 10 g/10 min, y el polietileno lineal de baja densidad puede tener un índice de fusión, I₂, de 0,1g/10 min a 5,0 g/10 min. Todos los valores y subintervalos individuales se incluyen y divulgan en el presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polietileno de baja densidad puede tener un índice de fusión, I₂, de 0,25 g/10 min a 5 g/10 min o 0,5 g/10 min a 3 g/10 min. En algunas realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad puede tener un índice de fusión, I₂, de 0,5 g/10 min a 4 g/10 min o 0,5 g/10 min a 2 g/10 min.

El LDPE puede incluir polímeros ramificados que estén parcial o totalmente homopolimerizados o copolimerizados en autoclave y/o reactores tubulares, o cualquier combinación de los mismos, utilizando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica, a presiones superiores a 14.500 psi (100 MPa) con el uso de iniciadores de radicales libres, como peróxidos (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 4,599,392, incorporada por referencia al presente documento). En algunas realizaciones, el LDPE puede prepararse en un proceso de autoclave en condiciones de fase única diseñadas para impartir altos niveles de ramificación de cadena larga, como se describe en la publicación de solicitud de patente PCT WO 2005/023912, cuya divulgación se incorpora en el presente documento. Los ejemplos de LDPE adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, homopolímeros de etileno y copolímeros de alta presión, incluido etileno interpolimerizado con, por ejemplo, acetato de vinilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, monóxido de carbono o combinaciones de los mismos. El etileno también puede interpolimerizarse con un comonomero de alfa-olefina, por ejemplo, al menos una alfa-olefina de C₃-C₂₀, tal como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y mezclas de los mismos. Las resinas ilustrativas de LDPE pueden incluir, pero no se limitan a, resinas comercializadas por The Dow Chemical Company, tales como LDPE 150E, LDPE 310E, LDPE 410E o LDPE 545E, resinas comercializadas por SABIC, tales como LDPE 210 N0W, LDPE 2102 TX00 o LDPE 2501 N0, resinas comercializadas por el grupo Borealis, como LDPE FT5230, LDPE FA6220, resinas comercializadas por la compañía química ExxonMobil como LDPE LD150BW, LDPE LD156BW. Otras resinas ilustrativas de LDPE se describen en los documentos WO 2014/051682 y WO 2011/019563, que se incorporan por referencia al presente documento.

El LLDPE puede ser un polietileno homogéneamente ramificado o heterogéneamente ramificado y/o unimodal o multimodal (por ejemplo, bimodal). Como se usa en el presente documento, "unimodal" se refiere al MWD en una curva GPC que no presenta sustancialmente polímeros de componentes múltiples (es decir, no existen jorobas, hombros o colas o son sustancialmente perceptibles en la curva GPC). En otras palabras, el grado de separación es cero o sustancialmente cercano a cero. Como se usa en el presente documento, "multimodal" se refiere al MWD en una curva GPC que exhibe dos o más polímeros componentes, en donde un polímero componente puede existir incluso como una joroba, hombro o cola con respecto al MWD del otro polímero componente. El LLDPE comprende homopolímeros de etileno, interpolímeros de etileno y al menos un comonomero, y mezclas de los mismos. Los ejemplos de comonomeros adecuados pueden incluir alfa-olefinas. Las alfa-olefinas adecuadas pueden incluir aquellas que contienen de 3 a 20 átomos de carbono (C₃-C₂₀). Por ejemplo, la alfa-olefina puede ser una alfa-olefina de C₄-C₂₀, una alfa-olefina de C₄-C₁₂, una alfa-olefina de C₃-C₁₀, una alfa-olefina de C₃-C₈ o una alfa-olefina de C₆-C₈. En algunas realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad es un copolímero de etileno/alfa-olefina, en el que la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En otras realizaciones, el polietileno lineal de baja densidad es un copolímero de etileno/alfa-olefina, en donde la alfa-olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-hexeno y 1-octeno.

Los ejemplos de LLDPE adecuados incluyen polímeros de etileno sustancialmente lineales, que se definen adicionalmente en la patente de EE.UU. No. 5,272,236, la patente de EE.UU. No. 5,278,272, la patente de EE.UU. No. 5,582,923, la patente de EE.UU. No. 5,733,155 y el documento EP2653392, y que se incorporan por referencia; composiciones de polímero de etileno lineal homogéneamente ramificadas, como las descritas en la patente de EE.UU. No. 3,645,992, que se incorpora por referencia; polímeros de etileno heterogéneamente ramificados, como los preparados de acuerdo con el proceso descrito en la patente de EE.UU. No. 4,076,698; y/o mezclas de los mismos (tales como las mezclas descritas en la patente de EE.UU. No. 3,914,342 o la patente de EE.UU. No. 5,854,045), todo lo cual se incorpora por referencia. Los ejemplos comercialmente disponibles de LLDPE adecuados incluyen las resinas ELITE™, ELITE™ AT o DOWLEX™ comercializadas por The Dow Chemical Company, que incluyen, por ejemplo, las resinas ELITE™ 5100G o 5400G, resinas ELITE™ AT 6401 y DOWLEX™ 2020, 2045G, 2049G, o 2685; resinas EXCEED™ o ENABLE™ comercializadas por Exxon Mobil Corporation, que incluyen, por ejemplo, resinas EXCEED™ 1018 o 1023JA y resinas ENABLE™ 27-03, 27-05 o 35-05; resinas de polietileno lineales de baja densidad comercializadas por Borealis AG, que incluyen, por ejemplo, resina BORSTAR™ FB 2310; resinas LLDPE vendidas por SABIC, que incluyen, por ejemplo, LLDPE 6118NSF o LLDPE 726N.

El polietileno lineal de baja densidad puede fabricarse mediante procesos de polimerización en fase gaseosa, en fase en disolución o en suspensión, o cualquier combinación de los mismos, utilizando cualquier tipo de reactor o configuración de reactor conocida en la técnica, por ejemplo, reactores de fase gaseosa de lecho fluidizado, reactores

de bucle cerrado, reactores de tanque agitado, reactores discontinuos en paralelo, en serie y/o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, se usan reactores de fase gaseosa o en suspensión. Se puede producir polietileno lineal de baja densidad adecuado de acuerdo con los procesos descritos en las páginas 15-17 y 20-22 en el documento WO 2005/111291 A1, que se incorpora al presente documento por referencia. Los catalizadores utilizados para fabricar el polietileno lineal de baja densidad descrito en el presente documento pueden incluir Ziegler-Natta, cromo, metalloceno, de geometría restringida o catalizadores de sitio único. En algunas realizaciones, el LLDPE puede ser un znLLDPE, que se refiere al polietileno lineal obtenido usando catalizadores Ziegler-Natta, un uLLDPE o "polietileno ultra lineal de baja densidad", que puede incluir polietilenos lineales obtenidos usando catalizadores Ziegler-Natta, o un mLLDPE, que se refiere al LLDPE obtenido usando metalloceno o polietileno catalizado por geometría restringida. En algunas realizaciones, el LLDPE unimodal se puede preparar usando una polimerización de una sola etapa, p. ej., polimerización en suspensión, en disolución o en fase gaseosa. En algunas realizaciones, el LLDPE unimodal puede prepararse mediante polimerización en disolución. En otras realizaciones, el LLDPE unimodal puede prepararse mediante polimerización en suspensión en un tanque de suspensión. En otra realización, el LLDPE unimodal puede prepararse en un reactor de bucle, por ejemplo, en un proceso de polimerización en bucle de una sola etapa. Los procesos del reactor de bucle se describen adicionalmente en los documentos WO/2006/045501 o WO2008104371. Los polímeros multimodales (por ejemplo, bimodales) pueden prepararse mediante la combinación mecánica de dos o más componentes poliméricos preparados por separado o preparados in situ en un proceso de polimerización de etapas múltiples. Tanto la combinación mecánica como la preparación in situ. En algunas realizaciones, se puede preparar un LLDPE multimodal in situ en una polimerización de etapas múltiples, es decir, dos o más etapas, o mediante el uso de uno o más catalizadores de polimerización diferentes, incluidos catalizadores de sitio único, múltiple o dual, en una polimerización de una etapa. Por ejemplo, el LLDPE multimodal se produce en una polimerización de al menos dos etapas utilizando el mismo catalizador, por ejemplo, un catalizador de sitio único o de Ziegler-Natta, como se describe en la patente de EE.UU. 8,372,931, que se incorpora por referencia al presente documento. Así, por ejemplo, se pueden emplear dos reactores en disolución, dos reactores en suspensión, dos reactores en fase gaseosa, o cualquier combinación de los mismos, en cualquier orden, como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 4,352,915 (dos reactores en suspensión), 5,925,448 (dos reactores de lecho fluidizado), y 6,445,642 (reactor de bucle seguido de un reactor en fase gaseosa). Sin embargo, en otras realizaciones, el polímero multimodal, p. ej., LLDPE, se puede obtener usando una polimerización en suspensión en un reactor de bucle seguido de una polimerización en fase gaseosa en un reactor en fase gaseosa, como se describe en el documento EP 2653392 A1, que se incorpora por referencia al presente documento.

Capa de núcleo

Opcionalmente, una película multicapa descrita en el presente documento puede incluir una o más capas de núcleo posicionadas entre la capa adherente y la capa de liberación. En algunas realizaciones, la película multicapa comprende una capa de núcleo posicionada entre la capa adherente y la capa de liberación, y la capa de núcleo comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,918 a 0,935 g/cc, 0,918 a 0,930 g/cc, o 0,918 a 0,925 g/cc, o un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,945 g/cc, 0,916 a 0,935 g/cc, o 0,916 a 0,928 g/cc o mezclas de los mismos. La capa de núcleo puede comprender de 0 a 100 por ciento, 0 a 75 por ciento, 0 a 50 por ciento, 5 a 50 por ciento, 5 a 35 por ciento, 0 a 25 por ciento, 5 a 25 por ciento, o 5 a 20 por ciento del LDPE, basado en el peso total del polímero presente en la capa de núcleo, y de 0 al 100 por ciento, de 25 a 100 por ciento, de 50 a 100 por ciento, de 50 a 95 por ciento, de 65 a 95 por ciento, de 75 a 100 por ciento, de 75 a 95 por ciento, o 80 a 95 por ciento del LLDPE, basado en el peso total del polímero presente en la capa de núcleo.

En otras realizaciones, la película multicapa comprende una capa de núcleo posicionada entre la capa adherente y la capa de liberación, y la capa de núcleo comprende 100% en peso de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,945 g/cc, 0,916 a 0,935 g/cc, o 0,916 a 0,928, o una mezcla de 80% en peso a 100% en peso (80 a 95% en peso) de polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,945 g/cc, 0,916 a 0,935 g/cc, o 0,916 a 0,928, y de 0% en peso a 20% en peso (o 5 a 20% en peso) de polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,918 a 0,935 g/cc, 0,918 a 0,930 g/cc, o 0,918 a 0,925 g/cc.

Películas multicapa

Las películas multicapa descritas en el presente documento pueden obtenerse mediante una variedad de técnicas, tales como técnicas de película soplada. Los métodos para obtener películas sopladas multicapa se describen en la patente de EE.UU. No. 6,521,338 (Maka), cuya totalidad se incorpora por referencia al presente documento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede obtener una película soplada multicapa coextruyendo una composición de capa adherente como se ha descrito anteriormente en el presente documento con una composición de capa de liberación como se ha descrito anteriormente en el presente documento (y, opcionalmente, una composición de capa de núcleo como se ha descrito anteriormente en el presente documento) en una extrusora para formar un tubo que tiene una capa adherente y una capa de liberación, y enfriar el tubo para formar una película multicapa.

En algunas realizaciones, una película de ensilado comprende las películas multicapa descritas en este documento. En otras realizaciones, una película protectora comprende las películas multicapa descritas en este documento.

Las realizaciones de las películas multicapa se describirán ahora adicionalmente en los siguientes ejemplos ilustrativos.

Métodos de ensayo

Densidad

La densidad se mide de acuerdo con la norma ASTM D-792 y se proporciona en gramos por centímetro cúbico (g/cm³ o g/cc).

5 Índice de fusión

El índice de fusión (I₂) se mide de acuerdo con la norma ASTM D-1238, Procedimiento B (condición 190 °C/2,16 kg) y se proporciona en gramos eluidos por 10 minutos (g/10 min).

Porcentaje de cristalinidad (para materiales compuestos sin bloques)

10 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utiliza para medir el comportamiento de fusión y cristalización de un polímero en un amplio intervalo de temperaturas. La siguiente técnica se utiliza para medir el porcentaje de cristalinidad para polímeros, distintos de materiales compuestos. Cuando el polímero es un material compuesto, se utiliza la técnica que se describe a continuación en la sección *Percent Crystallinity (for Block Composites)*. Para realizar este análisis, se utiliza un DSC Q1000 de TA Instruments, equipado con un RCS (sistema de enfriamiento refrigerado) y un automuestreador. Durante el ensayo, se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Cada muestra se presiona por fusión en una película delgada a aproximadamente 175 °C; la muestra derretida se enfría después a temperatura ambiente (aprox. 25 °C). La muestra de película se forma presionando una muestra de "0,1 a 0,2 gramos" a 175 °C a 1.500 psi, y 30 segundos, para formar una película de "0,1 a 0,2 mil de espesor". Una muestra de 3-10 mg, 6 mm de diámetro, se extrae del polímero enfriado, se pesa, se coloca en una bandeja de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) y se cierra por presión. A continuación, se realiza el análisis para determinar sus propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de la muestra se determina creando una rampa de temperatura de la muestra hacia arriba y hacia abajo para crear un perfil de flujo de calor frente a la temperatura. Primero, la muestra se calienta rápidamente a 180 °C y se mantiene isotérmica durante cinco minutos, para eliminar su historial térmico. A continuación, la muestra se enfría a -40 °C, a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto, y se mantiene isotérmica a -40 °C durante cinco minutos. La muestra se calienta después a 150 °C (esta es la rampa de "segundo calor") a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento. La curva fría se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde el comienzo de la cristalización a -20 °C. La curva de calor se analiza estableciendo puntos finales de referencia desde -20 °C hasta el final de la fusión. Los valores determinados son la temperatura de fusión máxima (T_m), temperatura máxima de cristalización (T_c), calor de fusión (H_f) (en julios por gramo), y % de cristalinidad calculado para las muestras usando: % de cristalinidad = ((H_f)/(292 J/g)) × 100. Se proporcionan el calor de fusión (H_f) y la temperatura de fusión máxima de la segunda curva de calor. La temperatura máxima de cristalización se puede determinar a partir de la curva de enfriamiento.

El porcentaje de cristalinidad de una capa en una película multicapa se determina multiplicando el porcentaje en peso de cada componente de polímero en esa capa por el porcentaje de cristalinidad del componente de polímero, y después añadiendo los productos:

$$\% \text{ de Cristalinidad de capa} = \sum_1^n \left(\frac{\text{Porcentaje en peso de Componente n en la capa}}{100} \right) (\% \text{ de Cristalinidad del Componente n})$$

donde n es el número de componentes en la capa. Por lo tanto, si una capa comprende 50% de un LLDPE y 50% de un material compuesto en bloques, el porcentaje de cristalinidad se calculará añadiendo la mitad de la cristalinidad del LLDPE (usando el método anterior *Percent of Crystallinity (for non-Block Composites)*) y la mitad de la cristalinidad del copolímero en bloques (usando el método a continuación *Percent of Crystallinity (for Block Composites)*).

Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ¹³C:

Para la preparación de la muestra, las muestras se preparan añadiendo aproximadamente 2,7 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano-d₂/ortodichlorobenceno que es 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) a 0,21 g de muestra en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disuelven y homogenizan calentando el tubo y su contenido a 150 °C.

Para los parámetros de adquisición de datos, los datos se recopilan utilizando un espectrómetro Bruker de 400 MHz equipado con una sonda criogénica de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquieren utilizando 320 transitorios por archivo de datos, un retraso de repetición de pulso de 7,3 segundos (retraso de 6 segundos + tiempo de acq. de 1,3 segundos), ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento controlado inverso con una temperatura de muestra de 125 °C. Todas las mediciones se realizan en muestras que no giran en modo bloqueado. Las muestras se homogenizan inmediatamente antes de la inserción en el cambiador de muestras de RMN calentado (130 °C), y se dejan equilibrar térmicamente en la sonda durante 15 minutos antes de la adquisición de datos. La RMN se puede

usar para determinar el porcentaje en peso total de etileno, p. ej., con respecto al índice de material compuesto en bloques modificado que se discute a continuación.

Porcentaje de cristalinidad (para Materiales Compuestos en Bloques)

5 La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se usa para medir la cristalinidad en los compuestos de la siguiente manera. Se pesan aproximadamente de 5 a 8 mg de muestra de polímero y se colocan en una bandeja DSC. La tapa está engarzada en la sartén para garantizar una atmósfera cerrada. La bandeja de muestra se coloca en una celda DSC y después se calienta, a una velocidad de aproximadamente 10 °C/min, a una temperatura de 180 °C para PE (230 °C para polipropileno o "PP"). La muestra se mantiene a esta temperatura durante tres minutos. Después, la muestra se enfría a una velocidad de 10 °C/min a -60 °C para PE (-40 °C para PP), y se mantiene isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calienta después a una velocidad de 10 °C/min, hasta la fusión completa (segundo calor). El porcentaje de cristalinidad se calcula dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado a partir de la segunda curva de calor, por un calor de fusión teórico de 292 J/g para PE (165 J/g, para PP), y multiplicando esta cantidad por 100 (por ejemplo, % crist. = $(H_f/292 \text{ J/g}) \times 100$ (para PE)).

15 A menos que se indique lo contrario, el(los) punto(s) de fusión (T_m) de cada polímero se determina(n) a partir de la segunda curva de calor (pico T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determina a partir de la primera curva de enfriamiento (pico T_c).

20 La distribución de peso molecular (MWD) se mide usando cromatografía de permeación en gel (GPC). En particular, las mediciones de GPC convencionales se usan para determinar el peso molecular promedio en peso (M_w) y promedio en número (M_n) del polímero, y para determinar el MWD (que se calcula como M_w/M_n). Las muestras se analizan con un instrumento GPC de alta temperatura (Polymer Laboratories, Inc. modelo PL220). El método emplea el conocido método de calibración universal, basado en el concepto de volumen hidrodinámico, y la calibración se realiza utilizando patrones de poliestireno (PS) de distribución estrecha, junto con cuatro columnas A mixtas de 20 μm (PLgel Mixed A de Agilent (anteriormente Polymer Laboratory Inc)), operando a una temperatura del sistema de 140 °C. Las muestras se preparan a una concentración de "2 mg/ml" en disolvente de 1,2,4-triclorobenceno. El caudal es de 1,0 ml/min, y el tamaño de la inyección es de 100 microlitros.

25 Como se ha discutido, la determinación del peso molecular se deduce usando patrones de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (de Polymer Laboratories) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polietileno equivalentes se determinan utilizando los coeficientes de Mark-Houwink apropiados para polietileno y poliestireno (como se describe en Williams y Ward en Journal of Polymer Science, Polymer Letters, vol. 6, (621) 1968) para derivar la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polietileno}} = a * (M_{\text{poliestireno}})^b$$

30 En esta ecuación, $a = 0,4316$ y $b = 1,0$ (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sc., Polym. Let., 6, 621 (1968)). Los cálculos de peso molecular equivalente de polietileno se realizaron utilizando el programa informático VISCOTEK TriSEC Versión 3.0.

35 Cromatografía líquida de alta temperatura

Método experimental de cromatografía líquida de alta temperatura

40 La instrumentación es el experimento HTLC, que se realiza de acuerdo con el método publicado con modificaciones menores (Lee, D.; Miller, M. D.; Meunier, D. M.; Lyons, J. W.; Bonner, J. M.; Pell, R. J.; Shan, C. L. P.; Huang, T. J. Chromatogr. A 2011, 1218, 7173) Se utilizan dos bombas LC-20AD Shimadzu (Columbia, MD, EE. UU.) para administrar decano y triclorobenceno (TCB) respectivamente. Cada bomba está conectada a un divisor de flujo fijo 10:1 (#Parte: 620-PO20-HS, Analytical Scientific Instruments Inc., CA, EE. UU.). El divisor tiene una caída de presión de 1500 psi a 0,1 mL/min en H₂O según el fabricante. Los caudales de ambas bombas se fijan a 0,115 ml/min. Después de la división, el flujo menor es de 0,01 mL/min tanto para el decano como para el TCB, determinado pesando los disolventes recogidos durante más de 30 min. El volumen del eluyente recogido está determinado por la masa y las densidades de los disolventes a temperatura ambiente. El flujo menor se entrega a la columna de HTLC para su separación. El flujo principal se envía de vuelta al depósito de disolvente. Se conecta un mezclador de 50 μl (Shimadzu) después de los divisores para mezclar los disolventes de las bombas Shimadzu. Los disolventes mezclados se entregan después al inyector en el horno GPCV2000 de Waters (Milford, MA, EE. UU.). Se conecta una columna Hypercarb™ (2,1 \times 100 mm, tamaño de partícula 5 μm) entre el inyector y una válvula VICI de 10 puertos (Houston, TX, EE. UU.). La válvula está equipada con dos bucles de muestra de 60 μL . La válvula se utiliza para muestrear de forma continua eluyente desde la columna HTLC de la primera dimensión (D1) hasta la columna SEC de la segunda dimensión (D2). La bomba GPCV2000 de Waters y una columna PLgel Rapid™ -M (10 \times 100 mm, tamaño de partícula 5 μm) están conectadas a la válvula VICI para la cromatografía de exclusión por tamaño D2 (SEC). La configuración simétrica se utiliza para las conexiones como se describe en la bibliografía (Brun, Y.; Foster, P. J. Sep. Sci. 2010, 33, 3501) Un detector de dispersión de luz de doble ángulo (PD2040, Agilent, Santa Clara, CA, EE. UU.) y un detector de absorbancia inferido IR5 se conectan después de la columna SEC para medir la concentración, la composición y el peso molecular.

Separación para HTLC: Se disuelven aproximadamente 30 mg en 8 ml de decano agitando suavemente el vial a 160 °C durante 2 horas. El decano contiene 400 ppm de BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) como captador de radicales. El vial de muestra se transfiere al automuestreador de GPCV2000 para inyección. Las temperaturas del automuestreador, el inyector, las columnas Hypercarb y PLgel, la válvula VICI de 10 puertos y los detectores LS e IR5 se mantienen a 140 °C durante toda la separación.

Las condiciones iniciales antes de la inyección son las siguientes. La velocidad de flujo para la columna HTLC es 0,01 mL/min. La composición del disolvente en la columna Hypercarb D1 es 100% de decano. La velocidad de flujo para la columna SEC es 2,51 mL/min a temperatura ambiente. La composición del disolvente en la columna PLgel D2 es 100% TCB. La composición del disolvente en la columna SEC D2 no cambia durante la separación.

Se inyecta una alícuota de 311 µl de disolución de muestra en la columna HTLC. La inyección activa el gradiente que se describe a continuación:

De 0 a 10 minutos, 100% decano/0% TCB;

De 10 a 651 min, TCB aumenta linealmente de 0% TCB a 80% TCB.

La inyección también activa la recogida de la señal de dispersión de luz en un ángulo de 15° (LS15) y las señales de "medida" y "metilo" del detector IR5 (IR_{medida} e IR_{metilo}) utilizando el sistema de datos de cromatografía EZChrom™ (Agilent). Las señales analógicas de los detectores se convierten en señales digitales a través de un convertidor analógico a digital SS420X. La frecuencia de recogida es de 10 Hz. La inyección también activa el interruptor de la válvula VICI de 10 puertos. El interruptor de la válvula está controlado por las señales de relé del convertidor SS420X. La válvula se conecta cada 3 min. Los cromatogramas se recogen de 0 a 651 min. Cada cromatograma consta de $651/3 = 217$ cromatogramas SEC.

Después de la separación por gradiente, se usan 0,2 ml de TCB y 0,3 ml de decano para limpiar y reequilibrar la columna HTLC para la próxima separación. El caudal de esta etapa es de 0,2 ml/min, administrado por una bomba LC-20 AB Shimadzu conectada al mezclador.

Análisis de datos para HTLC: El cromatograma bruto de 651 min se despliega primero para dar 217 cromatogramas SEC. Cada cromatograma es de 0 a 7,53 ml en la unidad de volumen de elución 2D. Después, se establece el límite de integración y los cromatogramas SEC se someten a eliminación de picos, corrección de línea de base y suavizado. El proceso es similar al análisis por lotes de múltiples cromatogramas SEC en SEC convencional. La suma de todos los cromatogramas SEC se inspecciona para garantizar que tanto el lado izquierdo (límite de integración superior) como el lado derecho (límite de integración inferior) del pico estén en la línea de base como cero. De lo contrario, el límite de integración se ajusta para repetir el proceso.

Cada cromatograma SEC n de 1 a 217 produce un par X-Y en el cromatograma HTLC, donde n es el número de fracción:

$$X_n = \text{volumen de elución (mL)} = \text{caudal D1} \times n \times t_{\text{conexión}}$$

dónde $t_{\text{conexión}} = 3$ minutos es el tiempo de conexión de la válvula VICI de 10 puertos.

$$Y_n = \text{intensidad de señal (Voltaje)} = \sum_{\text{comienzo pico}}^{\text{fin pico}} IR_{\text{medido},n}$$

La ecuación anterior usa la señal IR_{medido} como el ejemplo. El cromatograma HTLC obtenido muestra las concentraciones de los componentes poliméricos separados en función del volumen de elución. La IR_{medida} normalizada El cromatograma de HTLC incluye Y representado por dW/dV , lo que significa las fracciones de peso normalizadas con respecto al volumen de elución.

Los pares de datos X-Y también se obtienen de IR_{metilo} y señales LS15. La relación de $IR_{\text{metilo}}/IR_{\text{medida}}$ se usa para calcular la composición después de la calibración. La relación de LS15/ IR_{medida} se usa para calcular el peso molecular promedio en peso (M_w) después de la calibración.

La calibración sigue los procedimientos de Lee et al. *Ibid.* El polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno isotáctico (iPP), y copolímero de etileno-propileno con contenidos de propileno de 20,0, 28,0, 50,0, 86,6, 92,0 y 95,8% en peso de P se usan como patrones para la calibración de $IR_{\text{metilo}}/IR_{\text{medido}}$. La composición de los patrones se determina por RMN. Los patrones se utilizan por SEC con detector IR5. Las relaciones $IR_{\text{metilo}}/IR_{\text{medida}}$ obtenidas de los patrones se representan en función de sus composiciones, proporcionando la curva de calibración.

La referencia HDPE se utiliza para la calibración de rutina del LS15. El M_w de la referencia se predetermina mediante GPC como 104,2 kg/mol con detectores LS y RI (índice de refracción). GPC usa NBS 1475 como patrón en GPC. El patrón tiene un valor certificado de 52,0 kg/mol por NIST. Se disuelven entre 7 y 10 mg del patrón en 8 mL de decano

a 160 °C. La disolución se inyecta en la columna HTLC en TCB 100%. El polímero se eluye bajo TCB 100% constante a 0,01 ml/min. Por lo tanto, el pico del polímero aparece en el volumen vacío de la columna HTLC. Una constante de calibración, Ω , se determina a partir de las señales de LS15 totales (A_{LS15}) y las señales IR_{medida} totales ($A_{IR, medida}$):

$$\Omega = \frac{A_{LS15}}{A_{IR, medida} M_w}$$

- 5 El LS15 experimental/ IR_{medida} la relación se convierte a M_w a través de Ω .

Adherencia

La adherencia se mide de acuerdo con la norma ASTM D5458-95 y se proporciona en gramos (g).

Adherencia de estirado

- 10 La adherencia de estirado se mide en un Banco de Ensayos de Película de Estirado Highlight de Highlight Industries Inc. Para el ensayo de adherencia de estirado, el mandril de recogida se reemplaza por un tambor redondo de aluminio con un diámetro de 22 cm. El ensayo consiste en estirar una película adherente de un solo lado de 500 mm de ancho y 25 micras de espesor hasta el alargamiento deseado (estiramiento preestablecido). Los niveles de alargamiento a los que se generan los valores de adherencia son 80%, 100%, 150% y 250%. El estiramiento se lleva a cabo entre un rodillo de freno y un rodillo de tracción que están separados, de modo que el estiramiento de la película tiene lugar a una distancia de 17,0 cm. Durante el ensayo de estiramiento, el rodillo de tracción funciona a 55 m/min. La película de estirado se obtiene haciendo funcionar el rodillo de tracción a una rpm más alta que el rodillo de frenado. Al nivel de estiramiento deseado, se recogen al menos 10 m de película en el tambor de aluminio. La película recogida debe estar libre de defectos.

- 20 El tambor de aluminio se fija posteriormente para evitar que gire. La película estirada se corta y dos vueltas de película se desenrollan y se unen a un medidor de fuerza que contiene una celda de carga. El medidor de fuerza se encuentra en la tangente del tambor de aluminio. La distancia inicial entre el tambor y el medidor de fuerza es de 29 cm. La película se desenrolla tirando del medidor de fuerza hacia atrás con 1 m/minuto durante 10 segundos. La fuerza promedio registrada por la celda de carga entre 4 y 8 segundos se recoge y se proporciona en g.

Fuerza de desenrollado

- 25 La fuerza de desenrollado se mide en un Banco de Ensayos de Película de Estirado Highlight de Highlight Industries Inc. El ensayo consiste en estirar una película adherente de un solo lado de 500 mm de ancho y 25 micras de espesor con un alargamiento objetivo (estiramiento preestablecido) del 200%. El estiramiento se lleva a cabo entre el rodillo de freno y un rodillo de tracción que están separados, de modo que el estiramiento de la película tiene lugar a una distancia de 17,0 cm. La película de estirado se obtiene haciendo funcionar el rodillo de tracción a una rpm más alta que el rodillo de freno. La velocidad de desenrollado de la película es de 110 metros por minuto. La fuerza de desenrollado se mide con una celda de carga colocada en el rodillo antes del rodillo de freno y se proporciona en kg.

Adhesión al desprendimiento

- 35 La determinación de la adhesión al desprendimiento se basa en AFERA 5001, método de ensayo A. La adhesión al desprendimiento es la fuerza requerida para retirar la película protectora de un panel de ensayo. Como paneles se utilizan una hoja de acero inoxidable pulido de 2 mm de espesor y una hoja de policarbonato de 3 mm de espesor. La película protectora se corta en tiras de ensayo con un ancho de 25,4 mm y una longitud de 140 mm. Estas tiras se aplican sobre el panel con el lado adherente hacia el panel. Se aplica presión suficiente con un cepillo para hacer que la tira se adhiera al panel de ensayo según la preparación de la muestra en la norma ASTM D5458-95. Inmediatamente después de esto, la tira se retira hacia atrás 55 mm en un ángulo de 180° y una velocidad de 5 mm/s utilizando un instrumento de ensayo de tracción. La fuerza promedio requerida para lograr esto a temperatura ambiente se registra en g. Se proporciona el promedio de 3 mediciones.

EJEMPLOS

Capas de Liberación y de Núcleo

- 45 Las resinas utilizadas en el núcleo y las capas de liberación se muestran en la Tabla 1. Las resinas en la Tabla 1 están disponibles en Dow Chemical Company.

Tabla 1: Resinas utilizadas en las capas de núcleo y liberación

Producto	Densidad (g/cm ³)	Índice de fusión (MI o I2) (g/10 min)
Capa de núcleo		
DOWLEX™ 2645G LLDPE	0,919	0,9
Capa de liberación		
LDPE 545E	0,928	0,9

La capa de núcleo consiste en 100% en peso de DOWLEX™ 2645G LLDPE. La capa de liberación consiste en 100% en peso de LDPE 545E.

5 Capa adherente

Las capas adherentes pueden incluir una resina portadora (Resina 1) como se describe más adelante en las Tablas 2 y 3 a continuación, y un polímero de material compuesto en bloques (BC1) como se describe más adelante en las Tablas 4 y 5 a continuación. Otras resinas portadoras utilizadas en la capa adherente se muestran en la Tabla 2 a continuación y están disponibles en The Dow Chemical Company (Midland, MI).

10 **Tabla 2: Resinas portadoras utilizadas en la capa adherente**

Producto	Densidad (g/cm ³)	MI (g/10 min)	% De cristalinidad
AFFINITY™ EG8100G	0,870	1,0	17
AFFINITY™ PL1880G	0,902	1,0	33
AFFINITY™ SL8110G	0,875	1,0	20
AFFINITY™ VP8770G1	0,885	1,0	24
ATTANE SL4102G	0,905	1,0	39
INFUSE™ 9010	0,877	0,5	21
VERSIFY™ 2200	0,876	2,0*	21
Resina 1	0,870	1,0	16
* Índice de fluidez 230 °C/2,16 kg (ASTM D1238)			

Preparación de resina 1

15 La resina 1 se obtuvo usando un proceso de polimerización en fase de disolución en un reactor bien mezclado, tal como un reactor de bucle o un reactor de esfera a una temperatura de aproximadamente 130 a aproximadamente 300 °C, preferiblemente de aproximadamente 150 a aproximadamente 200 °C, y a presiones de aproximadamente 30 a aproximadamente 1000 psi, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 750 psi. El tiempo de permanencia en dicho proceso es típicamente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 minutos, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 minutos. Etileno, disolvente, catalizador y comonomero hexeno se alimentan de forma continua al reactor. El procatalizador puede ser [[2,2"-[1,3-propanodiolbis(oxi-k-O)]bis[3",5,5"-tris(1,1-dimetil)etil]-5'-metil[1,1':3',1"-terfenil]-2'-olato-k-O]](2-)]-circoniodimetilo. Y los cocatalizadores adecuados incluyen metil aluminoxano modificado y/o trietilaluminio. Los disolventes ilustrativos incluyen, pero no se limitan a isoparafinas. Por ejemplo, tales disolventes están disponibles comercialmente bajo el nombre ISOPAR E de ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. La mezcla resultante de polímero a base de etileno y disolvente se elimina del reactor y el polímero se aísla. Se pueden encontrar detalles adicionales de polimerización en el documento U.S. 9,334,349, que se incorpora por referencia al presente documento.

Polímero de material compuesto en bloques

BC1 es un material compuesto en bloques especificado, que incluye 70% en peso de un copolímero de etileno-propileno (que tiene un contenido de etileno del 65% en peso) y 30% en peso de polipropileno isotáctico que contiene

aproximadamente 2,8% en peso de etileno.

BC2 es un material compuesto en bloques que incluye 50% en peso de un copolímero de etileno-propileno (que tiene un contenido de etileno de 65% en peso) y 50% en peso de polipropileno isotáctico que contiene aproximadamente 0,5% en peso de etileno.

- 5 BC3 es un material compuesto en bloques especificado, que incluye 50% en peso de un copolímero de etileno-propileno (que tiene un contenido de etileno de 70% en peso) y 50% en peso de polipropileno isotáctico que contiene aproximadamente 12% en peso de etileno.

10 BC1-BC3 puede prepararse mediante un proceso que comprende poner en contacto un monómero polimerizable por adición o una mezcla de monómeros en condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización por adición, al menos un cocatalizador y un agente de intercambio de cadena, caracterizándose dicho proceso por la formación de al menos algunas de las cadenas de polímeros en crecimiento en condiciones de proceso diferenciadas en dos o más reactores que funcionan en condiciones de polimerización en estado estacionario o en dos o más zonas de un reactor que funcionan en condiciones de polimerización de flujo de pistón. El término "agente de intercambio" se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos que es capaz de causar intercambio polimérico entre al menos dos sitios de catalizador activos en las condiciones de la polimerización. Es decir, la transferencia de un fragmento de polímero se produce hacia y desde uno o más de los sitios de catalizador activos. En contraste con un agente de intercambio, un "agente de transferencia de cadena" provoca la terminación del crecimiento de la cadena de polímero y equivale a una transferencia única de polímero en crecimiento desde el catalizador al agente de transferencia. En una realización preferida, los materiales compuestos en bloques o los materiales compuestos en bloque especificados comprenden una fracción de polímero en bloques que posee una distribución la más probable de longitudes de bloque.

25 Los procesos adecuados útiles en la producción de BC1-BC3 se pueden encontrar, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 8,053,529, 8,686,087 y 8,716,400. En particular, la polimerización se lleva a cabo deseablemente como una polimerización continua, preferiblemente una polimerización en disolución continua, en la que los componentes catalíticos, monómeros y opcionalmente disolvente, adyuvantes, eliminadores y auxiliares de polimerización se suministran de forma continua a uno o más reactores o zonas y el producto polimérico se elimina de forma continua del mismo. Dentro del alcance de los términos "continuo" y "de forma continua", como se usan en este contexto, se encuentran aquellos procesos en los que hay adiciones intermitentes de reactivos y eliminación de productos a pequeños intervalos regulares o irregulares, de modo que, con el tiempo, el proceso general es sustancialmente continuo. El(los) agente(s) de intercambio de cadena se pueden añadir en cualquier punto durante la polimerización, incluido en el primer reactor o zona, a la salida o un poco antes de la salida del primer reactor, o entre el primer reactor o zona y el segundo o cualquier reactor o zona subsiguiente. Debido a la diferencia en monómeros, temperaturas, presiones u otras diferencias en las condiciones de polimerización entre al menos dos de los reactores o zonas conectadas en serie, en los diferentes reactores o zonas se forman segmentos de polímeros de diferente composición, como contenido de comonómero, cristalinidad, densidad, tacticidad, regiorregularidad u otras diferencias químicas o físicas, dentro de la misma molécula. El tamaño de cada segmento o bloque está determinado por las condiciones de reacción continua del polímero, y preferiblemente es una distribución la más probable de tamaños de polímero.

40 Cuando se produce un polímero de bloque que tiene un bloque de etileno (EB) y un bloque cristalino de alfa-olefina (CAOB) en dos reactores o zonas, es posible producir el EB en el primer reactor o zona y el CAOB en el segundo reactor o zona o para producir el CAOB en el primer reactor o zona y el EB en el segundo reactor o zona. Puede ser más ventajoso producir EB en el primer reactor o zona con un nuevo agente de intercambio de cadena añadido. La presencia de niveles aumentados de etileno en el reactor o zona que produce EB puede conducir a un peso molecular mucho mayor en ese reactor o zona que en la zona o reactor que produce CAOB. El nuevo agente de intercambio de cadena reducirá el MW de polímero en el reactor o zona que produce EB, conduciendo así a un mejor equilibrio general entre la longitud de los segmentos EB y CAOB.

50 Cuando se operan reactores o zonas en serie, es necesario mantener diversas condiciones de reacción, de modo que un reactor produce EB y el otro reactor produce CAOB. Se minimiza preferiblemente el remanente de etileno desde el primer reactor al segundo reactor (en serie) o desde el segundo reactor de vuelta al primer reactor a través de un sistema de reciclaje de disolvente y monómero. Hay muchas operaciones unitarias posibles para eliminar este etileno, pero debido a que el etileno es más volátil que las alfa olefinas superiores, una forma simple es eliminar gran parte del etileno sin reaccionar a través de una etapa de evaporación reduciendo la presión del efluente del reactor que produce EB y eliminando por evaporación instantánea el etileno. Un enfoque ilustrativo es evitar operaciones unitarias adicionales y utilizar la reactividad mucho mayor de etileno frente a las alfa olefinas superiores de modo que la conversión de etileno a través del reactor EB se acerque al 100%. La conversión global de monómeros a través de los reactores puede controlarse manteniendo la conversión de alfa olefina en un nivel alto (90 a 95%).

60 Los catalizadores y precursores de catalizador ilustrativos para uso a partir de los materiales compuestos en bloques y los materiales compuestos en bloques especificados incluyen complejos metálicos tales como los descritos, por ejemplo, en las publicaciones internacionales Nos. WO 2005/090426 y WO 2011/016991 A2. Otros catalizadores ilustrativos también se describen en las publicaciones de patente Nos. 2006/0199930, 2007/0167578 y 2008/0311812; las patentes de EE.UU. Nos. 7,355,089, 8,053,529, 8,686,087 y 8,716,400; y la publicación internacional No. WO

ES 2 783 948 T3

2009/012215.

La información del proceso para preparar BC1 a BC3 se muestra en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Material	BC1		BC2		BC3	
	1 ^{er} Reactor	2 ^o Reactor	1 ^{er} Reactor	2 ^o Reactor	1 ^{er} Reactor	2 ^o Reactor
Temperatura de control del reactor (°C)	105	115	105	115	105	113
Alimentación disolvente Kg/h (lb/h)	79,38 (175)	129,3 (285)	152 (335)	255,8 (564)	229,1 (505)	268,1 (591)
Alimentación de propileno kg/h (lb/h)	9,62 (21,2)	11,16 (24,6)	12,78 (28,18)	33,49 (73,84)	14,8 (32,62)	39,77 (87,68)
Alimentación de etileno kg/h (lb/h)	18,01 (39,7)	0,36 (0,8)	23,45 (51,7)	0 (0)	28,88 (63,68)	4,59 (10,11)
Alimentación de hidrógeno SCCM)	0	0	67,74	0	0	0
Conc. Etileno en Reactor (g/L)	0,71	1,55	4,14	1,96	1,2	0,19
Conc. Propileno en Reactor (g/L)	1,78	2,16	1,97	2,69	2,02	2,31
Eficiencia del catalizador (gPoli/gM) *1,0E6	0,73	0,24	2,68	0,23	0,47	0,42
Flujo de catalizador kg/h (lb/h)	0,19 (0,41)	0,24 (0,54)	0,13 (0,29)	1,48 (3,26)	0,30 (0,67)	0,33 (0,74)
Conc. Catalizador (ppm)	200	200	99,98	99,98	300	300
Flujo Cocatalizador-1 kg/h (lb/h)	0,31 (0,68)	0,35 (0,78)	0,12 (0,27)	1,36 (3)	0,18 (0,4)	0,20 (0,45)
Cocatalyst-1 Conc. (ppm)	1399	1399	1995	1995	4992	4692
Flujo Cocatalizador-2 kg/h (lb/h)	0,67 (1,47)	0,18 (0,39)	0,15 (0,34)	0,84 (1,86)	0,14 (0,31)	0,07 (0,17)
Conc Cocatalizador-2. (ppm)	1494	1494	995	494	2996	1995
Flujo DEZ kg/h (lb/h)	0,80 (1,77)	0 (0)	0,72 (1,6)	0 (0)	0,74 (3)	0 (0)
Conc. DEZ (ppm)	29987	0	37503	0	35001	0

- 5 Un material compuesto en bloques cristalino comparativo (CBC1) se sintetiza en reactores duales en serie, utilizando un método similar al descrito anteriormente con respecto a las muestras BC1 a BC3. CBC1 es un material compuesto en bloques cristalino, que incluye 50% en peso de un copolímero de etileno-propileno (que tiene un contenido de etileno de 82% en peso) y 50% en peso de polipropileno isotáctico que contiene aproximadamente 1,0% en peso de etileno.
- 10 BC1 a BC3 y el material compuesto en bloques cristalino (CBC1) se caracterizan como apropiados por calorimetría diferencial de barrido (DSC), Resonancia magnética nuclear (RMN) ¹³C, cromatografía de permeación de gel (GPC), análisis de fraccionamiento soluble en xileno y fraccionamiento de cromatografía líquida de alta temperatura (HTLC). Estos se describen anteriormente y en las publicaciones de patente de EE.UU. Nos. 2011/0082257, US2011/0082258 y 2011/0082249, todas publicadas el 7 de abril de 2011 y que se incorporan por referencia al presente documento con respecto a las descripciones de los métodos de análisis.
- 15

Las propiedades medidas de BC1 a BC3 y CBC1 se proporcionan en las Tablas 4 y 5, a continuación.

Tabla 4

Material	MFR °C/2,16 kg) (230	Densidad (g/cm ³)	Mw Kg/mol	Mw/Mn	% en peso total C ₂ (RMN)	T _m (°C)	T _c (°C)	Entalpía de fusión (J/g)
BC1	6,5	0,864	101,2	2,66	45,9	121	52	25
BC2	6,5	0,879	130	2,98	35,5	33.137	96	52
BC3	5,5	0,868	128	2,91	41,4	59	42	25
CBC1	9,8	19,9	104	2,73	47,6	108.130	89	95

Tabla 5

Material	Índice material compuesto en bloques modificado	Índice material compuesto en bloques	Índice material compuesto en bloques cristalino
BC1	0,570	No aplica	No aplica
BC2	No aplica	0,482	No aplica
BC3	0,660	No aplica	No aplica
CBC1	No aplica	No aplica	0,549

5 El índice del material compuesto en bloques modificado de BC1 y BC3 se determina mediante los métodos descritos a continuación. El índice de material compuesto en bloques de BC2 se determina mediante los métodos descritos en la patente de EE.UU. No. 8,686,087. El material compuesto en bloques cristalino de CBC1 comparativo se determina mediante los métodos descritos en el documento WO 2016/0028961 A1.

10 El índice material compuesto en bloques típico (BCI) se calcula en base al fraccionamiento soluble en xileno. Estos cálculos y el método de ensayo de análisis de fraccionamiento soluble en xileno para determinar la fracción de xileno se describen en detalle en las patentes de EE.UU. Nos. 8,716,400 y 8,802,774, que se incorporan por referencia al presente documento, en los que la fracción soluble proporciona una estimación del polímero de etileno no unido. Sin embargo, para composiciones de material compuesto en bloques especificados (como BC1) que tienen un peso molecular más bajo del polímero cristalino de alfa-olefina (CAOP, en este caso, iPP), las moléculas de iPP tienden a ser más solubles en xileno soluble. En este caso particular, la fracción soluble en xileno puede contener el iPP de menor peso molecular, los dibloques con segmentos cortos de iPP y el polímero de etileno no unido. Otra situación específica es para algunos materiales compuestos en bloques específicos de los cuales CAOP tiene una temperatura de fusión relativamente baja o la temperatura de fusión de CAOP se superpone significativamente con la del polímero de etileno. En este caso específico, el fraccionamiento de xileno no es eficaz en separar CAOP y EP, por lo tanto, la fracción soluble en xileno puede contener CAOP de menor punto de fusión, dibloques de EB y CAOP, además del polímero de etileno no unido. Para estos materiales compuestos en bloques, MBCI proporciona una estimación de la cantidad de copolímero en bloques dentro del material compuesto en bloques bajo el supuesto de que la relación de EB a CAOB dentro del dibloque es la misma que la relación de etileno a alfa-olefina en el material compuesto en bloques global. Esta suposición es válida para estos copolímeros estadísticos de bloques de olefinas basados en el entendimiento de que la cinética del catalizador individual y el mecanismo de polimerización para la formación de los dibloques a través de la catálisis del intercambio de cadena como se describe en la memoria descriptiva. Este análisis de MBCI muestra que la cantidad de PP aislado es menor que si el polímero fuera una mezcla simple de un homopolímero de propileno (en este ejemplo, el CAOP/AOP) y el polietileno (en este ejemplo, el EP). En consecuencia, la fracción de polietileno contiene una cantidad apreciable de propileno que de otro modo no estaría presente si el polímero fuera simplemente una mezcla de polipropileno y polietileno. Para tener en cuenta este "propileno extra", se puede realizar un cálculo de balance de masa para estimar el MBCI 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 están separadas por HTLC.

Cálculos del Índice de Material Compuesto en Bloques Modificado

35 El cálculo de MBCI correspondiente para BC1 y BC3 se proporciona en la Tabla 6, a continuación.

Tabla 6

Línea #	Variable	Fuente	BC1	BC3
1	% en peso global de C3 Total	Medido	54,1	58,6
2	% en peso de C3 en bloque /polímero de PP	Medido	97,2	88,0
3	% en peso de C3 en bloque /polímero de PE	Medido	35,0	30,0
4	fracción en peso PP (en bloque o polímero)	Ec. 2 abajo	0,300	0,500
5	fracción en peso PE (en bloque o polímero)	1-Línea 4	0,700	0,500
	Análisis de separación de HTLC			
6	fracción en peso PP aislado	Medido	0,136	0,163
7	fracción en peso de fracción de PE	Medido	0,864	0,837
8	% en peso de C3 en fracción de PE	Ec. 4 abajo	47,316	52,9
9	fracción en peso PP-dibloque en fracción de PE	Ec. 6 a continuación	0,198	0,394
10	fracción en peso PE en fracción de PE	1-Línea 10	0,802	0,606
11	fracción en peso dibloque en fracción de PE	10/Línea 4	0,660	0,789
12	Índice material compuesto en bloques modificado (MBCI)	Ec. 7 abajo	0,570	0,660

Con referencia a la Tabla 6 anterior, el MBCI se mide determinando primero una suma del % en peso de propileno de cada componente en el polímero de acuerdo con la Ecuación 1, a continuación, que da como resultado el % en peso global de propileno/C3 (del polímero completo). Esta ecuación de balance de masa se puede usar para cuantificar la cantidad de PP y PE presente en el copolímero en bloques. Esta ecuación de balance de masa también se puede usar para cuantificar la cantidad de PP y PE en una mezcla binaria o extendida a una mezcla ternaria o de n componentes. Para los BC, la cantidad global de PP o PE está contenida dentro de los bloques presentes en el copolímero en bloques y los polímeros de PP y PE no unidos.

$$Wt\%C3_{Global} = w_{PP}(wt\%C3_{PP}) + w_{PE}(wt\%C3_{PE}) \quad Ec. 1$$

donde

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

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

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

15 % en peso de $C3_{PE}$ = porcentaje en peso de propileno en el componente o bloque de PE

Se debe señalar que el % en peso total de propileno (C3) se mide a partir de ^{13}C RMN o alguna otra medida de composición que represente la cantidad total de C3 presente en el polímero completo. El % en peso de propileno en el bloque PP (% en peso de $C3_{PP}$) se establece en 100 (si es aplicable) o si se conoce de otro modo por su punto de fusión DSC, medición de RMN u otra estimación de la composición, ese valor se puede colocar en su lugar. Del mismo modo, el % en peso de propileno en el bloque de PE (% en peso de C_{PE}) se establece en 100 (si es aplicable) o si se conoce de otro modo por su punto de fusión DSC, medición de RMN u otra estimación de la composición, ese valor se puede colocar en su lugar. El % en peso de C3 se muestra en la Tabla 5.

20 Cálculo de la relación de PP a PE en el material compuesto en bloques especificado: Basado en la Ecuación 1, la fracción de peso global de PP presente en el polímero puede calcularse usando la Ecuación 2 del balance de masa del C3 total medido en el polímero. Alternativamente, también podría estimarse a partir de un balance de masa del consumo de monómero y comonómero durante la polimerización. En general, esto representa la cantidad de PP y PE presente en el polímero, independientemente de si está presente en los componentes no unidos o en el copolímero

25

en bloques. Para una mezcla convencional, la fracción en peso de PP y la fracción en peso de PE corresponde a la cantidad individual de polímero PP y PE presente. Para el material compuesto en bloques especificado, se supone que la relación de la fracción en peso de PP a PE también corresponde a la relación de bloque promedio entre PP y PE presente en este copolímero en bloques estadístico.

$$W_{PP} = \frac{\% \text{ en peso de } C3_{\text{global}} - \% \text{ en peso de } C3_{PE}}{\% \text{ en peso de } C3_{PP} - \% \text{ en peso de } C3_{PE}}$$

5

Ec. 2

donde

W_{PP} = fracción en peso del PP presente en todo el polímero

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

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

10 Para estimar la cantidad del copolímero en bloques (dibloque) en el material compuesto en bloques especificado, aplicar las ecuaciones 3 a 5, y la cantidad de PP aislado que se mide mediante 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 unido' y su composición es representativa del bloque de PP presente en el copolímero dibloque. Sustituyendo el % en peso $C3$ global del polímero completo en la parte izquierda de la Ecuación 3, y la fracción en peso de PP (aislada de HTLC) y la fracción en peso de PE (separada por HTLC) en la parte derecha de la Ecuación 3, el % en peso de $C3$ en la fracción de PE se puede calcular utilizando las ecuaciones 4 y 5. La fracción de PE se describe como la fracción separada del PP no unido y contiene el dibloque y el PE no unido. Se supone que la composición del PP aislado es la misma que el % en peso de propileno en el bloque de PP como se ha descrito anteriormente.

15

20 % en peso $C3_{\text{Global}} = W_{\text{PPaislado}} (\% \text{ en peso } C3_{PP}) + W_{\text{Fracción de PE}} (\% \text{ en peso } C3_{\text{Fracción de PE}})$

Ec. 3

$$wt\% C3_{PE-fraction} = \frac{\% \text{ en peso de } C3_{\text{Global}} - W_{\text{PPaislado}} (\% \text{ en peso de } C3_{PP})}{W_{\text{Fracción de PE}}}$$

Ec. 4

$$W_{\text{Fracción de PE}} = 1 - W_{\text{PPaislado}}$$

25 Ec. 5

dónde

$W_{\text{PPaislado}}$ = fracción en peso de PP aislado de HTLC

$W_{\text{Fracción de PE}}$ = fracción en peso de PE separada de HTLC, que contiene el dibloque y el PE no unido

30 % en peso de $C3_{PP}$ = % en peso de propileno en el PP; que también es la misma cantidad de propileno presente en el bloque PP y en el PP no unido

% en peso de $C3_{\text{Fracción de PE}}$ = % en peso de propileno en la fracción de PE que se separó por HTLC

% en peso de $C3_{\text{En general}}$ = % en peso total de propileno en todo el polímero

35 La cantidad de % en peso de $C3$ en la fracción de polietileno de HTLC representa la cantidad de propileno presente en la fracción de copolímero en bloques que está por encima de la cantidad presente en el "polietileno no unido". Para tener en cuenta el propileno 'adicional' presente en la fracción de polietileno, la única forma de tener el PP presente en esta fracción es que la cadena de polímero PP se conecte a una cadena de polímero PE (de lo contrario, se habría aislado con la fracción PP separado por HTLC). Por lo tanto, el bloque PP permanece adsorbido con el bloque PE hasta que la fracción PE se separa.

La cantidad de PP presente en el diblock se calcula utilizando la Ecuación 6.

$$W_{\text{PP-dibloque}} = \frac{\% \text{ en peso de } C3_{\text{Fracción de PE}} - \% \text{ en peso de } C3_{PE}}{\% \text{ en peso de } C3_{PP} - \% \text{ en peso de } C3_{PE}}$$

40

Ec. 6

donde

% en peso de C3_{Fracción de PE} = % en peso de propileno en la fracción de PE que se ha separado por HTLC (Ecuación 4)

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

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

W_{PP-dibloque} = fracción en peso de PP en el dibloque separado con fracción de PE por HTLC

- 5 La cantidad de dibloque presente en esta fracción de PE se puede estimar suponiendo que la relación del bloque de PP al bloque de PE es la misma que la relación global de PP a PE presente en todo el polímero. Por ejemplo, si la relación general de PP a PE es 1:1 en todo el polímero, entonces se supone que la relación de PP a PE en el dibloque también es 1:1. Por lo tanto, la fracción en peso de dibloque presente en la fracción de PE sería la fracción en peso de PP en el dibloque (W_{PP-dibloque}) multiplicado por dos. Otra forma de calcular esto es dividiendo la fracción en peso de PP en el dibloque (W_{PP-dibloque}) por la fracción en peso de PP en todo el polímero (Ecuación 2).

- 10 Para estimar adicionalmente la cantidad de dibloque presente en el polímero completo, la cantidad estimada de dibloque en la fracción de PE se multiplica por la fracción en peso de la fracción de PE medida a partir de HTLC. Para estimar el índice de material compuesto en bloques modificado, la cantidad de copolímero dibloque se determina mediante la ecuación 7.1 o 7.2, respectivamente. Para estimar el MBCI, la fracción de peso de dibloque en la fracción de PE calculada usando la Ecuación 6 se divide por la fracción de peso total de PP (como se calcula en la Ecuación 2) y después se multiplica por la fracción de peso de la fracción de PE. El valor del MBCI puede variar de 0 a 1,0, en donde 1,0 sería igual al 100% de dibloque y cero sería para un material tal como una mezcla tradicional o un copolímero aleatorio.

$$MBCI = \frac{W_{PP-dibloque}}{W_{PP}} \cdot W_{Fracción de PE} \quad Ec. 7$$

- 20 donde

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

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

W_{Fracción de PE} = fracción en peso de PE separada de HTLC, que contiene el dibloque y el PE no unido (Ecuación 5)

- 25 Por ejemplo, si un bloque de polipropileno isotáctico/polímero en bloques de etileno-propileno (polímero dibloque) contiene un total de 53,3% en peso de C3 y se obtiene en las condiciones para producir un polímero iPP que contiene 99% en peso de C3 y un polímero PE con 10% en peso de C3, las fracciones de peso de PP y PE son de 0,87 a 0,514, respectivamente (calculado usando la Ecuación 2).

Películas multicapa

- 30 Las películas multicapa se fabrican utilizando una línea de coextrusión de tres capas de película soplada Alpine a escala semiindustrial. Cada una de las películas es una película de tres capas que tiene una estructura A/B/C con espesores relativos de 15%/70%/15% para un espesor total de 25 micras. La línea de película soplada Alpine está configurada como se muestra en la Tabla 7 para preparar las películas multicapa:

Tabla 7: Condiciones de la película soplada

Componentes principales	Control de burbujas internas ALPINE
	Anillo de enfriamiento de doble labio MACRO Control de perfil de espesor DOTEKO Profix Sensor de espesor capacitivo KUNDIG Enrollador en tándem (modo contacto/superficie)
Diámetro del tornillo Coex (A y C)	50 mm
Longitud del tornillo Coex (A y C)	30 x D
Coex tornillo de diámetro (B)	65 mm
Coex tornillo de diámetro (B)	30 x D
Tamaño de la matriz	200 mm
Salida máxima (coex)	220 kg/h

ES 2 783 948 T3

Las películas multicapa tienen las composiciones y capas como se muestra en la Tabla 8:

Tabla 8: Estructuras de película multicapa

Descripción	Capa A (Adherencia) 15%	Capa B (Núcleo) 70%	Capa C (Liberación) 15%
Película comparativa A	AFFINITY EG8100G	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva A1	AFFINITY EG8100G y BC1 90 /10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película comparativa B	AFFINITY SL8110G	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva B1	AFFINITY SL8110G/BC1 90 /10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película comparativa C	AFFINITY VP8770G1	DOWLEX 2646	LDPE 545E
Película inventiva C1	AFFINITY VP8770G1/BC1 90 /10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película comparativa D	Resina 1	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D1	Resina1/BC1 98/2	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D2	Resina1/BC1 95/5	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D3	Resina1/BC1 90/10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D4	Resina1/BC1 85/15	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D5	Resina1/BC1 50/50	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D6	Resina1/BC2 99/1	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D7	Resina1/BC2 98/2	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D8	Resina1/BC2 95/5	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D9	Resina1/BC2 90/10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D10	Resina1/BC3 90/10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película inventiva D11	Resina 1/INFUSO 9010/BC1 45/45 /10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película comparativa E	AFFINITY PL1880G/BC1 90 /10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película comparativa F	ATTANE SL4102G/BC1 90 /10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película comparativa G	VERSIFY 2200/BC 1 90 /10	DOWLEX 2645	LDPE 545E
Película comparativa H	AFFINITY EG8100G/CBC1 90 /10	DOWLEX 2645	LDPE 545E

Tabla 9: Propiedades de película medida

Descripción	Adherencia ASTM D5458-95 [g]	Adherencia al estirado [g] al 80% de estiramiento	Adherencia al estirado [g] al 100% de estiramiento	Adherencia al estirado [g] a 150% de estiramiento	Adherencia al estirado [g] a 250% de estiramiento	Fuerza de desenrollado [kg]
Película comparativa A	284		385			7,7
Película inventiva A1	281		471			7,9
Película comparativa B	218		178			7,0
Película inventiva B1	260		324			7,7
Película comparativa C	178		76			4,9
Película inventiva C1	230		131			5,4
Película comparativa D	236	211	169	147	248	8,9
Película inventiva D1	250	306	310	315	290	8,6
Película inventiva D2	324	342	332	331		9,2
Película inventiva D3	262	424	440	355	268	9,8
Película inventiva D4	324	484	495	434		9,8
Película inventiva D5	393	559	529	468		9,8
Película inventiva D6	296	364	406			7,5
Película inventiva D7	276	392	345			7,8
Película inventiva D8	307	380	404			8,7
Película inventiva D9	332	437	386	349		8,6
Película inventiva D10	345	483	495	421		9,0
Película inventiva D11	279	356.5	398.8			12,7
Película comparativa E	65		<10	<10		2,0
Película comparativa F	51		<10	<10		2,8
Película comparativa G	15		<10	<10		1,8
Película comparativa H	191	196	131			5,5

Como se muestra en la Tabla 9, el comportamiento de la fuerza de adherencia de las películas de la invención mejora con la inclusión de BC1, BC2 o BC3. En la Tabla 10 a continuación, se muestra un comportamiento de adhesión mejorado para películas comparativas e inventivas que pueden usarse como película protectora.

Tabla 10: Adhesión para aplicaciones de películas protectoras:

	Adhesión al acero inoxidable [g]	Adhesión a lámina de policarbonato [g]
Película comparativa B	1,23	1,58
Película inventiva B1	1,48	2,41
Película comparativa D	1,26	2,36
Película inventiva D1	1,55	3,56
Película inventiva D2	1,66	4,70
Película inventiva D3	1,73	4,02
Película inventiva D5		4,26
Película inventiva D6		4,84
Película inventiva D7		4,54
Película inventiva D8		5,83
Película inventiva D11		5,50

5

Las dimensiones y valores descritos en este documento no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos enumerados. En cambio, a menos que se especifique lo contrario, cada una de esas dimensiones tiene la intención de significar tanto el valor recitado como un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, una dimensión descrita como "40 mm" pretende significar "aproximadamente 40 mm".

10 La cita de cualquier documento no es una admisión de que es técnica anterior con respecto a cualquier invención divulgada o reivindicada en este documento o que solo, o en combinación con cualquier otra referencia o referencias, enseña, sugiere o divulga dicha invención. Además, en la medida en que cualquier significado o definición de un término en este documento entre en conflicto con cualquier significado o definición del mismo término en otro documento, prevalecerá el significado o definición asignado a ese término en este documento.

15

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa que comprende una capa adherente y una capa de liberación, en donde la capa adherente comprende:
- una resina portadora basada en etileno que tiene una cristalinidad que varía de 10% a 30%; y
- 5 de 0,5 a 50,0% en peso de un material compuesto en bloques o un material compuesto en bloques especificado, en donde el material compuesto en bloques y el material compuesto en bloques especificado comprenden un copolímero blando a base de etileno, un copolímero duro a base de alfa-olefina y un copolímero en bloques que tiene un segmento de bloque blando de etileno y un segmento de bloque duro de alfa-olefina, en donde el segmento de bloque blando de etileno del copolímero en bloques tiene la misma composición que el copolímero blando a base de etileno del material compuesto en bloques o el material compuesto en bloques especificado, y el segmento de bloque duro de alfa-olefina del copolímero en bloques tiene la misma composición que el copolímero duro a base alfa-olefina del material compuesto en bloques o material compuesto en bloques especificado, y en donde:
- 10 - el copolímero blando a base de etileno del material compuesto en bloques tiene un contenido de etileno de 10% en moles a 90% en moles, y el copolímero duro a base de alfa-olefina del material compuesto en bloques tiene un contenido de alfa-olefina mayor que 90 % en moles, y;
- 15 - el copolímero blando a base de etileno del material compuesto en bloques especificado tiene un contenido de etileno de 78% en moles a 90% en moles, y el copolímero duro a base de alfa-olefina del material compuesto en bloques especificado tiene un contenido de alfa-olefina de 61% en moles a 90% en moles.
2. La película de la reivindicación 1 en donde la resina portadora es un elastómero de etileno/alfa-olefina.
- 20 3. La película de las reivindicaciones 1-2, en donde el material compuesto en bloques o el material compuesto en bloques especificado puede tener un contenido total de etileno de 25% en peso a 75% en peso, basado en el peso total del material compuesto en bloques o material compuesto en bloques especificado.
4. La película de las reivindicaciones 1-3, en donde la capa de liberación comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,918 a 0,935 g/cc, o un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,945 g/cc, o mezclas de los mismos.
- 25 5. La película de la reivindicación 4, en donde la capa de liberación comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,918 a 0,935 g/cc.
6. La película de las reivindicaciones 1-5, en donde la película multicapa comprende además una capa de núcleo posicionada entre la capa adherente y la capa de liberación, y la capa de núcleo comprende un polietileno de baja densidad que tiene una densidad de 0,918 a 0,935 g/cc, un polietileno lineal de baja densidad que tiene una densidad de 0,916 a 0,945 g/cc, o mezclas de los mismos.
- 30 7. La película de la reivindicación 6, en donde la capa de núcleo comprende 100% en peso de polietileno lineal de baja densidad o una mezcla de 80% en peso a 95% en peso de polietileno lineal de baja densidad y de 5% en peso a 20% en peso de polietileno de baja densidad.
- 35 8. La película de las reivindicaciones 1-7, en la que la película multicapa tiene un espesor de 10 micras a 50 micras.
9. La película de las reivindicaciones 1-8, en donde la capa adherente tiene un espesor de 5-20 por ciento del espesor global de la película.
10. La película de las reivindicaciones 1-9, en donde la capa de liberación tiene un espesor de 5-20 por ciento del espesor global de la película.
- 40 11. Una película adherente estirable que comprende la película multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
12. La película adherente estirable de la reivindicación 11, en la que la película adherente estirable es una película de envoltura estirable agrícola.
13. Una película protectora que comprende la película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.
- 45 14. Un método para obtener la película multicapa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el método comprende:
- coextruir una composición de capa adherente y una composición de capa de liberación para formar un tubo que tiene una capa adherente y una capa de liberación; y
- enfriar el tubo para formar una película multicapa;

en donde la composición de la capa adherente comprende:

una resina portadora que tiene una cristalinidad que varía del 10% al 30%; y

de 0,5 a 50,0% en peso de un material compuesto en bloques o un material compuesto en bloques especificado como se define en la reivindicación 1.