

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 541**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2013 PCT/US2013/073858**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14105404**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2013 E 13811731 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 2938490**

54 Título: **Películas multicapa que contienen composiciones funcionales de polímero basado en etileno**

30 Prioridad:

28.12.2012 US 201261746856 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUPSCH, EVA-MARIE;
GIUNTIN DE OLIVEIRA, MARLOS;
ONER-DELIORNAMLI, DIDEM y
BATRA, ASHISH**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 797 541 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 que contienen composiciones funcionales de polímero basado en etileno

Campo

La presente descripción se dirige a películas multicapa.

5 Antecedentes

El poli(tereftalato de etileno) (PET) se usa cada vez más en la capa externa de películas orientadas, en coextrusión directa, para darle a la película la rigidez, resistencia al calor y brillo. El PET proporciona, en combinación con una película de barrera, como la película de PE-PA-EVOH-PA-PE, la alta rigidez, resistencia a la temperatura, resistencia a la perforación y las altas propiedades de barrera necesarias para envasar alimentos, con la seguridad de una alta barrera de oxígeno y excelente resistencia a la perforación. Para producir dichas películas, el PET debe coextruirse, utilizando una capa de unión extruible que pueda proporcionar la adherencia entre capas entre el PET y la poliolefina o capa de barrera.

Típicamente, las estructuras, tales como PET/unión/PE/unión/PA/ unión/PE; PET/unión/ionómero o EAA/unión/PA/EVOH/PA/unión/PE; o PET/unión/PE/unión/PA/EVOH/unión/PE a menudo se extruyen en películas que varían de 25 µm (micrómetros) a 150 µm (micrómetros). Algunas soluciones de capa de unión convencionales incluyen polímeros de acrilato de metilo y etileno modificados con anhídrido maleico y polímeros de acetato de vinilo y etileno modificados con anhídrido maleico. Los requisitos de la capa de unión se han vuelto más exigentes, requiriendo mayores propiedades de adherencia. Sin embargo, estos materiales de capa de unión actuales a menudo son desventajosos debido a las propiedades negativas de sabor y olor y/o estabilidad térmica insuficiente a altas temperaturas de procesamiento ($\geq 225^{\circ}\text{C}$).

El documento WO-A-2004/043694 describe un laminado transparente de envasado de barrera a gases que comprende capas externas de polímero de olefina termosellable, una primera capa de barrera a gases de SiO_x , como recubrimiento sobre una primera capa de soporte de polímero y una segunda capa de barrera a gases de SiO_x , como recubrimiento sobre una segunda capa de soporte de polímero.

Un artículo titulado "Amine modified polyethylenes, prepared in near critical propane, as adhesion promoting agents in multilayered HDPE/PET films" (Polietilenos modificados con amina, preparados en propano casi crítico, como agentes promotores de adhesión en películas de HDPE/PET multicapa) tomado de *Polymer Engineering & Science*, Vol. 41, no. 1 (2001-01-01), páginas 86-94, describe películas de envasado multicapa de PET unido a HDPE con una capa de unión.

Por lo tanto, existe la necesidad de nuevas composiciones de película que contengan capas de unión que tengan una adhesión mejorada a polímeros polares (tales como poli(ácidos lácticos) poliésteres) y que tengan una buena procesabilidad a alta temperatura, y niveles de sabor bajo y de olor bajos. Además, existe la necesidad de nuevas configuraciones de película multicapa que contengan composiciones de capa de unión que tengan una adherencia mejorada a los poliésteres.

35 Resumen

La presente descripción se dirige a películas multicapa. En una realización, la película multicapa incluye al menos tres capas, una primera capa, una segunda capa que es una capa de unión y una tercera capa. La primera capa se forma a partir de una primera composición. La primera composición incluye un polímero polar seleccionado de un poliéster, un poli(ácido láctico) y combinaciones de los mismos. La segunda capa se forma a partir de una segunda composición. La segunda composición incluye al menos lo siguiente:

A) un polímero basado en etileno funcionalizado; y

B) al menos un copolímero de bloques de olefina.

La tercera capa se forma a partir de una tercera composición. La tercera capa incluye un polímero basado en olefina, un polímero basado en olefina funcionalizado o sus sales, un poliéster, una poliamida, un poli(ácido láctico), un copolímero de etileno y alcohol vinílico, y combinaciones de los mismos.

Una ventaja de la presente descripción es una película multicapa con una capa de unión que tiene una alta adherencia a polímeros polares y una buena procesabilidad a altas temperaturas de procesamiento.

Una ventaja de la presente descripción es una película multicapa con una capa de unión con bajo nivel de sabor y bajo nivel de olor.

50 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática de una película multicapa de acuerdo con una realización de la

presente descripción.

La figura 2 es una representación esquemática que representa una "película sellada" utilizada en el ensayo de adherencia.

5 La figura 3 es una representación esquemática que representa una "película estirada" utilizada en el ensayo de adherencia.

Descripción detallada

La presente descripción proporciona una película multicapa. La película multicapa tiene al menos tres capas: una primera capa, una segunda capa y una tercera capa.

10 La primera capa se forma a partir de una primera composición que incluye un polímero polar. El polímero polar se selecciona de un poliéster, un poli(ácido láctico) (PLA) y combinaciones de los mismos.

La segunda capa se forma a partir de una segunda composición compuesta por (A) un polímero basado en etileno funcionalizado, (B) al menos un copolímero de bloques de olefina y combinaciones de los mismos.

15 La tercera capa se forma a partir de una tercera composición. La tercera composición incluye un polímero basado en olefina, un polímero basado en olefina funcionalizado o sus sales, un poliéster, una poliamida (PA), un PLA, un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), y combinaciones de los mismos.

1. Primera capa

La primera capa se forma a partir de una primera composición compuesta de un polímero polar. El polímero polar se selecciona de un poliéster, un poli(ácido láctico) (PLA) y combinaciones de los mismos.

20 En una realización, el poliéster y el PLA tienen cada uno una temperatura de fusión (T_m) mayor que 200°C, o mayor que 230°C, o mayor que 240°C, según lo determinado por DSC. Ejemplos no limitantes de poliéster adecuado incluyen poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y otros polímeros similares.

En una realización, la primera capa está compuesta únicamente de un poliéster (es decir, 100% en peso de poliéster), como el único componente polímero. En una realización adicional, la primera capa está compuesta únicamente de PET. En otra realización, la primera capa está compuesta únicamente de PBT, como el único componente polímero.

25 En una realización, la primera capa está compuesta únicamente de PLA (es decir, 100% en peso de PLA), como el único componente polímero.

30 En una realización, la primera composición comprende una mezcla del poliéster y el PLA. La mezcla puede contener 30% en peso, o 40% en peso, o 50% en peso, o 60% en peso, o 70% en peso, u 80% en peso, o 90% en peso del poliéster y una cantidad recíproca del PLA, en concreto, 70% en peso, o 60% en peso, o 50% en peso, 40% en peso, 30% en peso, 20% en peso, o 10% en peso del PLA. El porcentaje en peso se basa en el peso total de la primera composición. En una realización adicional, la primera composición es una mezcla de PET/PLA en el intervalo anterior. En otra realización, la primera composición es una mezcla de PET/PBT en el intervalo anterior.

35 La primera composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento. La primera capa puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

2. Segunda capa

La segunda capa se forma a partir de una segunda composición que comprende (A) un polímero basado en etileno funcionalizado, (B) al menos un copolímero de bloques de olefina y combinaciones de los mismos.

A. Polímero basado en etileno funcionalizado (A)

40 La expresión "polímero basado en etileno funcionalizado", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero basado en etileno que comprende al menos un grupo químico (sustituyente químico), unido por un enlace covalente, y cuyo grupo comprende al menos un heteroátomo. Un heteroátomo se define como un átomo que no es carbono o hidrógeno. Los heteroátomos comunes incluyen, pero no se limitan a, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo. En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero basado en etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado.

45 Algunos ejemplos de compuestos que pueden injertarse en el polímero basado en etileno incluyen ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados y derivados ácidos, tales como ésteres, anhídridos y sales de ácidos. Los ejemplos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, anhídrido maleico, anhídrido tetrahidrofáltico, anhídrido de ácido norborn-5-eno-2,3-dicarboxílico, anhídrido náutico, anhídrido hímico y mezclas de los mismos. El anhídrido maleico es un compuesto preferido.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado comprende al menos un grupo funcional seleccionado de los siguientes:



anhídrido y combinaciones de los mismos; y en donde R es hidrógeno o alquilo, R' es hidrógeno o alquilo. En una realización adicional, cada grupo alquilo es, independientemente, metilo, etilo, propilo o butilo. En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen alfa-olefinas C3-C8, y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado comprende al menos un grupo anhídrido; y además al menos un grupo anhídrido maleico. En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen α -olefinas C3-C8 y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un polímero injertado con anhídrido maleico. En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen alfa-olefinas C3-C8, y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, la cantidad de grupo(s) funcional(es) derivado(s) del polímero basado en etileno funcionalizado es de 0.05, o 0.07, o 0.1, o 0.3, o 0.5, o 0.6, o 0.7, o 0.8 a 0.9, o 1.0, o 1.2, o 1.5, o 1.7, o 1.9, o 2.0 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda composición. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado tiene un nivel de grupo funcional de 0.07 a 1.20 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda composición. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado tiene un nivel de grupo funcional de 0.10 a 0.80 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda composición.

En una realización, la cantidad de grupo(s) funcional(es) derivado(s) del polímero basado en etileno funcionalizado es de 0.05, o 0.07, o 0.1, o 0.3, o 0.5, o 0.6, o 0.7, o 0.8 a 0.9, o 1.0, o 1.2, o 1.5, o 1.7, o 1.9, o 2.0 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A y B. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado tiene un nivel de grupo funcional de 0.07 a 1.00 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A y B. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado tiene un nivel de grupo funcional de 0.10 a 0.60 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A y B.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado comprende la funcionalidad injertada de MAH. En otra forma de realización, el nivel de injerto de MAH es de 0.05, o 0.07, o 0.1, o 0.3, o 0.5, o 0.6, o 0.7, o de 0.8 a 0.9, o 1.0, o 1.2, o 1.5, o 1.7, o 1.9, o 2.0 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A y B. En una realización adicional, el nivel de injerto de MAH es de 0.07 a 1.20 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A y B. En una realización adicional, el nivel de injerto de MAH es de 0.10 a 0.60 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes A y B.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado comprende la funcionalidad injertada de MAH. En una realización adicional, el nivel de injerto de MAH es de 0.05 a 2.0 por ciento en peso, basado en el peso del polímero basado en etileno funcionalizado. En una realización adicional, el nivel de injerto de MAH es de 0.05, o 0.07, o 0.1, o 0.3, o 0.5, o 0.6, o 0.7, o de 0.8 a 0.9, o 1.0, o 1.2, o 1.5, o 1.7, o 1.9, o 2.0 por ciento en peso, basado en el peso del polímero basado en etileno funcionalizado. En una realización adicional, el nivel de injerto de MAH es de 0.07 a 1.00 por ciento en peso, basado en el peso del polímero basado en etileno funcionalizado. En una realización adicional, el nivel de injerto de MAH es de 0.10 a 0.90 por ciento en peso, basado en el peso del polímero basado en etileno funcionalizado. En una realización adicional, el nivel de injerto de MAH es de 0.50 a 1.50 por ciento en peso, basado en el peso del polímero basado en etileno funcionalizado. En una realización adicional, el nivel de injerto de MAH es de 0.80 a 1.20 por ciento en peso, basado en el peso del polímero basado en etileno funcionalizado.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado tiene una densidad de 0.860 a 0.960 g/cc, además de 0.865 a 0.940 g/cc, además de 0.870 a 0.920 g/cc, y además de 0.870 a 0.900 g/cc. En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado es un

homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen alfa-olefinas C3-C8, y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado tiene una densidad inferior a 0.890 g/cc, o inferior a 0.885 g/cc, o inferior a 0.880 g/cc. En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen alfa-olefinas C3-C8, y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado tiene una densidad mayor que, o igual a 0.850 g/cc, además mayor que, o igual a 0.855 g/cc y además mayor que, o igual a 0.860 g/cc. En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen alfa-olefinas C3-C8, y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado tiene un índice de fusión (I2: 2.16 kg/190°C) de 0,1 g/10 min a 50 g/10 min, además de 0.5 g/10 min a 20 g/10 min, además de 1.0 g/10 min a 10 g/10 min, y además de 1.0 g/10 min a 8.0 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen alfa-olefinas C3-C8, y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado tiene un índice de fusión (I2: 2.16 kg/190°C) de 0.1 g/10 min a 20 g/10 min, además de 0.5 g/10 min a 10 g/10 min, y además de 1.0 g/10 min a 10 g/10 min. En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. En una realización adicional, el polímero basado en etileno funcionalizado es un homopolímero de etileno funcionalizado. En otra realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen alfa-olefinas C3-C8, y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen alfa-olefinas C3-C8, y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización adicional, el polímero base (interpolímero de etileno/alfa-olefina y copolímero de etileno/alfa-olefina adicional) usado para formar el interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, tiene una densidad de 0.860 a 0.910 g/cc, además de 0.860 a 0.900 g/cc, y además de 0.860 a 0.890 g/cc. En una realización adicional, el polímero base tiene un índice de fusión (I2) de 1 a 20 g/10 min, además de 2 a 10 g/10 min, y además de 3 a 6 g/10 min. En una realización adicional, el polímero base tiene una relación de índice de fusión, I21/I2 de 1 a 10, además de 1 a 5 y además de 1 a 3.

En una realización, el polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado. Las alfa-olefinas preferidas incluyen alfa-olefinas C3-C8, y además propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización adicional, el polímero base (interpolímero de etileno/alfa-olefina y copolímero de etileno/alfa-olefina adicional) usado para formar el interpolímero de etileno/alfa-olefina, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina funcionalizado, tiene una densidad menor de 0.890 g/cc, además menor de 0.885 g/cc, y además menor de 0.880 g/cc. En una realización adicional, el polímero basado tiene un índice de fusión (I2) de 1 a 20 g/10 min, además de 2 a 15 g/10 min, y además de 3 a 10 g/10 min. En una realización adicional, el polímero base tiene una relación de índice de fusión, I21/I2 de 1 a 10, además de 1 a 8 y además de 1 a 5.

En una realización, el polímero base del polímero basado en etileno funcionalizado tiene una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) mayor que, o igual a 1.1 o mayor que, o igual a 1.2 o mayor que, o igual a 1.5, o mayor que, o igual a 1.7, según lo determinado por GPC. En una realización adicional, el polímero base es un interpolímero de etileno/alfa-olefina, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina. Las alfa-olefinas adecuadas se han descrito antes.

En una realización, el polímero base del polímero basado en etileno funcionalizado tiene una distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) menor que, o igual a 4.0, o menor que, o igual a 3.5, o menor que, o igual a 2.5, o menor que, o igual a 2.1, según lo determinado por GPC. En una realización adicional, el polímero base es un interpolímero de etileno/alfa-olefina, y además un copolímero de etileno/alfa-olefina. Las alfa-olefinas adecuadas se han analizado

anteriormente.

En una realización, el polímero base del polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal homogéneamente ramificado, y además un copolímero, o un interpolímero sustancialmente lineal ramificado homogéneo, y además un copolímero. Las α -olefinas adecuadas se han descrito antes.

- 5 En una realización, el polímero base del polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ α -olefina sustancialmente lineal ramificado homogéneo, y además un copolímero. Las α -olefinas adecuadas se han descrito antes.

En una realización, el polímero base del polímero basado en etileno funcionalizado es un interpolímero de etileno/ α -olefina lineal ramificado homogéneo, y además un copolímero.

- 10 Los términos "homogéneo" y "homogéneamente ramificado" se usan en referencia a un interpolímero de etileno/ α -olefina, en el que el comonomero de α -olefina se distribuye aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada, y todas las moléculas de polímero tienen la mismo o sustancialmente la misma relación de comonomero a etileno.

- Los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados son polímeros de etileno, que carecen de ramificación de cadena larga, pero tienen ramificaciones de cadena corta, derivadas del comonomero polimerizado en el interpolímero, y que se distribuyen de manera homogénea, tanto dentro de la misma cadena de polímero como entre diferentes cadenas de polímero. Estos interpolímeros de etileno/ α -olefina tienen una cadena principal de polímero lineal, sin ramificación de cadena larga medible y una distribución de pesos moleculares estrecha. Esta clase de polímeros es descrita, por ejemplo, por Elston en la patente US N° 3 645 992, y se han desarrollado procedimientos posteriores para producir dichos polímeros, por ejemplo, usando catalizadores de bis-metaloceno, como se muestra, por ejemplo, en EP 0 129 368; EP 0 260 999; patente de EE.UU. N° 4 701 432; patente de EE.UU. N° 4 937 301; patente de EE.UU. N° 4 935 397; patente de EE.UU. N° 5 055 438; y WO 90/07526. Como se ha descrito, los interpolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados carecen de ramificaciones de cadena larga (no medible), tal como es el caso de los polímeros de polietileno lineales de baja densidad o los polímeros de polietileno lineales de alta densidad. Los ejemplos comerciales de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados incluyen polímeros TAFMER de Mitsui Chemical Company y polímeros EXACT y EXCEED de ExxonMobil Chemical Company.

- Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales tienen ramificaciones de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomero que la cadena principal del polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal del polímero. "Sustancialmente lineal", típicamente, se refiere a un polímero que está sustituido, en promedio, con "0.01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos" a "3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos". La longitud de una ramificación de cadena larga es más larga que la longitud de carbonos de una rama de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonomero en la cadena principal del polímero. Véase, por ejemplo, patentes de EE.UU. N° 5 272 236; 5 278 272.

- Los interpolímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales forman una clase única de polímeros de etileno homogéneamente ramificados. Difieren sustancialmente de la clase bien conocida de interpolímeros de etileno/ α -olefina lineales homogéneamente ramificados convencionales, como se ha descrito antes, y, además, no están en la misma clase que los polímeros de etileno lineales "polimerizados por catalizador Ziegler-Natta" heterogéneos convencionales (por ejemplo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE), fabricado, por ejemplo, utilizando la técnica descrita por Anderson et al., en la patente de EE.UU. 4 076 698); ni están en la misma clase que los polietilenos altamente ramificados iniciados por radicales libres, a alta presión, tales como, por ejemplo, copolímeros de polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA) y copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA).

- La ramificación de cadena larga se puede determinar usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN), y puede cuantificarse utilizando el método de Randall (*Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C29 (2 y 3), 1989, pág. 285-297), cuya descripción se incorpora en el presente documento por referencia. Otros dos métodos son la cromatografía de permeación en gel, acoplada con un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo (GPC/LALLS), y la cromatografía de permeación en gel, acoplada con un detector de viscosímetro diferencial (GPC-DV). El uso de estas técnicas para la detección de ramificaciones de cadena larga, y las teorías subyacentes, han sido bien documentadas en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Zimm, B.H. y Stockmayer, W.H., *J. Chem. Phys.*, 17,1301 (1949) y Rudin, A., *Modern Methods of Polymer Characterization*, John Wiley & Sons, Nueva York (1991) pág. 103-112.

A diferencia del "polímero de etileno sustancialmente lineal", "polímero de etileno lineal" significa que el polímero carece de ramificaciones de cadena larga medibles o demostrables, es decir, el polímero está sustituido con un promedio de menos de 0.01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos.

- 55 Los polímeros basados en olefina funcionalizados comerciales adecuados incluyen los polímeros funcionales AMPLIFY GR y TY (por ejemplo, AMPLIFY TY 1052H) disponibles en The Dow Chemical Company.

El polímero basado en etileno funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como

se describe en el presente documento.

B. Copolímero de bloques de olefina (B)

La expresión "copolímero de bloques de olefina" u "OBC" significa un copolímero de múltiples bloques de etileno/ α -olefina e incluye etileno y uno o más comonómeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizados por múltiples bloques o segmentos de dos o más unidades de monómeros polimerizados que difieren en propiedades químicas o físicas. Los términos "interpolímero" y "copolímero" se usan indistintamente en el presente documento. Cuando se hace referencia a cantidades de "etileno" o "comonómero" en el copolímero, se entiende que esto significa las unidades polimerizadas de los mismos. En algunas realizaciones, el copolímero de múltiples bloques puede representarse mediante la siguiente fórmula:



donde n es al menos 1, preferiblemente un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 o mayor, "A" representa un bloque o segmento duro y "B" representa un bloque o segmento blando. Preferiblemente, los A y B están unidos de una manera sustancialmente lineal, a diferencia de una forma sustancialmente ramificada o sustancialmente en forma de estrella. En otras realizaciones, los bloques A y los bloques B se distribuyen aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero. En otras palabras, los copolímeros de bloques generalmente no tienen una estructura como la siguiente.



En otras realizaciones más, los copolímeros de bloques no suelen tener un tercer tipo de bloque, que comprenda diferente(s) comonómero(s). En otras realizaciones más, cada uno de los bloques A y B tiene monómeros o comonómeros distribuidos sustancialmente aleatoriamente dentro del bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprenden dos o más subsegmentos (o sub-bloques) de composición distinta, tal como un segmento de extremo, que tenga una composición sustancialmente diferente que el resto del bloque.

Preferiblemente el etileno comprende la fracción molar mayoritaria del copolímero de bloques completo, es decir, el etileno comprende al menos 50 por ciento en moles del polímero completo. Más preferiblemente, el etileno comprende al menos 60 por ciento en moles, al menos 70 por ciento en moles, o al menos 80 por ciento en moles, comprendiendo el resto sustancial del polímero completo al menos otro comonómero que es preferiblemente una α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono. En algunas realizaciones, el copolímero de bloques de olefina puede comprender de 50% en moles a 90% en moles de etileno, preferiblemente de 60% en moles a 85% en moles, más preferiblemente de 65% en moles a 80% en moles. Para muchos copolímeros de bloques de etileno/octeno, la composición preferida comprende un contenido de etileno mayor que 80 por ciento en moles del polímero completo, y un contenido de octeno de 10 a 15, preferiblemente de 15 a 20 por ciento en moles del polímero completo.

El copolímero de bloques de olefina incluye diferentes cantidades de segmentos "duros" y "blandos". Los segmentos "duros" son bloques de unidades polimerizadas en las que el etileno está presente en una cantidad mayor que 95 por ciento en peso, o mayor que 98 por ciento en peso basado en el peso del polímero, hasta 100 por cien en peso. En otras palabras, el contenido de comonómero (contenido de monómeros distintos al etileno) en los segmentos duros es inferior al 5 por ciento en peso, o inferior al 2 por ciento en peso basado en el peso del polímero, y puede ser tan bajo como cero. En algunas realizaciones, los segmentos duros incluyen todas, o sustancialmente todas, las unidades derivadas de etileno. Los segmentos "blandos" son bloques de unidades polimerizadas en las que el contenido de comonómero (contenido de monómeros distintos al etileno) es mayor que 5 por ciento en peso, o mayor que 8 por ciento en peso, mayor que 10 por ciento en peso, o mayor que 15 por ciento en peso basado en el peso del polímero. En algunas realizaciones, el contenido de comonómero en los segmentos blandos puede ser mayor que 20 por ciento en peso, mayor que 25 por ciento en peso, mayor que 30 por ciento en peso, mayor que 35 por ciento en peso, mayor que 40 por ciento en peso, mayor que 45 por ciento en peso, mayor que 50 por ciento en peso, o mayor que 60 por ciento en peso y puede ser de hasta 100 por ciento en peso.

Los segmentos blandos pueden estar presentes en un OBC de 1 por ciento en peso a 99 por ciento en peso del peso total del OBC, o de 5 por ciento en peso a 95 por ciento en peso, de 10 por ciento en peso a 90 por ciento en peso, de 15 por ciento en peso a 85 por ciento en peso, de 20 por ciento en peso a 80 por ciento en peso, de 25 por ciento en peso a 75 por ciento en peso, de 30 por ciento en peso a 70 por ciento en peso, de 35 por ciento en peso a 65 por ciento en peso, de 40 por ciento en peso a 60 por ciento en peso, o de 45 por ciento en peso a 55 por ciento en peso del peso total del OBC. Por el contrario, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje en peso del segmento blando y el porcentaje en peso del segmento duro se pueden calcular basándose en los datos obtenidos de DSC o RMN. Dichos métodos y cálculos se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 7 608 668, titulada "Ethylene/ α -Olefin Block Inter-polymers", presentada el 15 de marzo de 2006, a nombre de Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, et al. y cedida a Dow Global Technologies Inc. En particular, los porcentajes en peso del segmento duro y blando y el contenido de comonómero se pueden determinar como se describe en la Columna 57 a la Columna 63 del documento US 7 608 668.

El copolímero de bloques de olefina es un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") unidos preferiblemente de manera lineal, es decir, un polímero que comprende

5 unidades químicamente diferenciadas que se unen de extremo a extremo con respecto a la funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de en forma colgante o injertada. En una realización, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, tamaño de cristalito atribuible a un polímero de dicha composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), regio-regularidad o regio-irregularidad, cantidad de ramificación (incluyendo ramificación de cadena larga o hiperramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. En comparación con los interpolímeros de bloques de la técnica anterior, incluidos los interpolímeros producidos por adición secuencial de monómeros, catalizadores fluxionales o técnicas de polimerización aniónica, el presente OBC se caracteriza por distribuciones únicas de polidispersidad de polímeros (PDI o Mw/Mn o MWD), distribución de longitudes de bloques, y/o distribución de número de bloques, debido, en una realización, al efecto del(de los) agente(s) de transferencia en combinación con múltiples catalizadores usados en su preparación.

En una realización, el OBC se produce en un procedimiento continuo, en un procedimiento discontinuo o en un procedimiento de semicontinuo.

En una realización, el OBC tiene un índice de polidispersidad, PDI, de 1.7 a 3.5, o de 1.8 a 3, o de 1.8 a 2.5, o de 1.8 a 2.2.

En una realización, el OBC tiene un índice de polidispersidad, PDI, de 1.0 a 3.5, o de 1.3 a 3, o de 1.4 a 2.5, o de 1.4 a 2.

15 En una realización, el OBC se produce en un procedimiento continuo y tiene un índice de polidispersidad, PDI, de 1.7 a 3.5, o de 1.8 a 3, o de 1.8 a 2.5, o de 1.8 a 2.2. Cuando se produce en un procedimiento discontinuo o semicontinuo, el OBC tiene un PDI de 1.0 a 3.5, o de 1.3 a 3, o de 1.4 a 2.5, o de 1.4 a 2.

20 Además, el copolímero de bloques de olefina tiene un PDI que se ajusta a una distribución de Schultz-Flory en lugar de una distribución de Poisson. El presente OBC tiene tanto una distribución polidispersa de bloques como una distribución polidispersa de tamaños de bloques. Esto da como resultado la formación de productos poliméricos que tienen propiedades físicas mejoradas y distinguibles. Los beneficios teóricos de una distribución de bloques polidispersa se han modelado y comentado previamente en Potemkin, *Physical Review E* (1998) 57 (6), págs. 6902-6912, y Dobrynin, *J. Chem. Phys.* (1997) 107 (21), págs. 9234-9238.

25 En una realización, el presente copolímero de bloques de olefina tiene una distribución más probable de longitudes de bloques. En una realización, el copolímero de bloques de olefina se define como que tiene:

(A) Mw/Mn de 1.7 a 3.5, al menos un punto de fusión, Tm, en grados Celsius, y una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, donde los valores numéricos de Tm y d corresponden a la relación:

$$T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2,$$

donde d es de 0.850 g/cc, o 0.860 g/cc, o 0.866 g/cc, o 0.87 g/cc, o 0.880 g/cc a 0.89 g/cc, 0.91 g/cc, o 0.925 g/cc, y

30 Tm es de 113°C, o 115°C, o 117°C, o 118°C a 120°C, o 121°C, o 125°C; y/o

(B) Mw/Mn de 1.7 a 3.5, y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g, y una cantidad delta, ΔT, en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre el pico más alto de DSC y el pico más alto del fraccionamiento por análisis de la cristalización ("CRYSTAF"), en donde los valores numéricos de ΔT y ΔH tienen las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0.1299 \Delta H + 62.81 \quad \text{para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g}$$

35 $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH mayor que 130 J/g

en donde el pico de CRYSTAF se determina usando al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si menos de 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es 30°C; y/o

40 (C) recuperación elástica, Re, en porcentaje a 300% de deformación y 1 ciclo medido con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/α-olefina, y tiene una densidad, d, en gramos/centímetro cúbico, en donde los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/α-olefina está sustancialmente exento de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d); \quad y/o$$

45 (D) tiene una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un contenido de comonomero molar mayor que o igual a la cantidad de $(-0.2013) T + 20.07$, más preferiblemente mayor que o igual a la cantidad de $(-0.2013) T + 21.07$, donde T es el valor numérico de la temperatura de elución del pico de la fracción de TREF, medida en °C; y/o

(E) tiene un módulo de almacenamiento a 25°C, G' (25°C) y un módulo de almacenamiento a 100°C, G' (100°C), en donde la relación de G' (25°C) a G' (100°C) está en el intervalo de 1:1 a 9:1.

El copolímero de bloques de olefina también puede tener:

(F) una fracción molecular que eluye entre 40°C y 130°C cuando se fracciona usando TREF, caracterizada porque la fracción tiene un índice de bloque de al menos 0.5 y hasta 1 y una distribución de pesos moleculares, Mw/Mn, mayor que 1.3; y/o

5 (G) índice de bloque promedio mayor que cero y hasta 1.0 y una distribución de peso molecular, Mw/Mn mayor que 1.3. Se entiende que el copolímero de bloques de olefina puede tener una, algunas, todas o cualquier combinación de propiedades (A)-(G). El índice de bloques se puede determinar como se describe en detalle en la patente de EE.UU. N° 7 608 668. Los métodos analíticos para determinar las propiedades (A) a (G) se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 7 608 668, Col. 31, línea 26 a Col. 35, línea 44.

10 Los monómeros adecuados para usar en la preparación del presente OBC incluyen etileno y uno o más monómeros polimerizables por adición distintos del etileno. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen α -olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 30, preferiblemente de 3 a 20, átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; cicloolefinas de 3 a 30, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di y poliolefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etiliden-norborneno, vinil-norborneno, dicitlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; y 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 20 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

El copolímero de bloques de olefina tiene una densidad de 0.850 g/cc a 0.925 g/cc, o de 0.860 g/cc a 0.88 g/cc o de 0.860 g/cc a 0.879 g/cc. El OBC tiene un valor Shore A de 40 a 70, preferiblemente de 45 a 65 y más preferiblemente de 50 a 65. En una realización, el copolímero de bloques de olefina tiene un índice de fusión (MI) de 0.1 g/10 min a 50 g/10, o de 0.1 g/10 min a 30 g/10, o de 0.1 g/10 min a 20 g/10 min, o de 0.1 g/10 min a 15 g/10 min, medido por ASTM D 1238 (190°C/2.16 kg).

Los copolímeros de bloques de olefina se pueden producir por un procedimiento de transferencia de cadena tal como se describe en la patente de EE.UU. N° 7 858 706, que se incorpora en el presente documento por referencia. En particular, los agentes de transferencia de cadena adecuados y la información relacionada se mencionan en la Col. 16, línea 39 a Col. 19, línea 44. Los catalizadores adecuados se describen en la Col. 19, línea 45 a Col. 46, línea 19 y los cocatalizadores adecuados en Col. 46, línea 20 a Col. 51 línea 28. El procedimiento se describe a lo largo de todo el documento, pero particularmente en la Col. Col 51, línea 29 a Col. 54, línea 56. El procedimiento también se describe, por ejemplo, en las siguientes: patentes de EE.UU. N° 7 608 668; US 7 893 166; y US 7 947 793.

La segunda composición puede incluir más de un copolímero de bloques de olefina.

En una realización, la segunda capa es una capa de unión.

35 Un copolímero de bloques de olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento.

La segunda composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento. La segunda capa puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento.

40 C. Componente (C)

La segunda composición puede incluir opcionalmente un componente (C).

En una realización, el componente (C) es un interpolímero de etileno/ α -olefina con una viscosidad del fundido menor que, o igual a 50 000 mPa.s (50 000 cP) a 176.7°C (350°F). En una realización adicional, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fusión de 0.1 g/10 min a 25 g/10 min, o de 0.5 g/10 min a 20 g/10 min, o de 0.8 g/10 min a 15 g/10 min y una densidad menor que 0.963 g/cc, o menor que 0.960 g/cc, o menor que 0.955 g/cc.

En una realización, el componente (C) es un polietileno lineal de baja densidad. El polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE") comprende, en forma polimerizada, un porcentaje en peso mayoritario de etileno basado en el peso total del LLDPE. En una realización, el LLDPE es un interpolímero de etileno y al menos un comonómero etilénicamente insaturado. En una realización, el comonómero es una α -olefina C₃-C₂₀. En otra realización, el comonómero es una α -olefina C₃-C₈. En otra realización, la α -olefina C₃-C₈ se selecciona de propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. En una realización, el LLDPE se selecciona de los siguientes copolímeros: copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno y copolímero de etileno/octeno. En una realización adicional, el LLDPE es un copolímero de etileno/octeno.

El LLDPE tiene una densidad en el intervalo de aproximadamente 0.890 g/cc a aproximadamente 0.940 g/cc, o de

aproximadamente 0.904 g/cc a aproximadamente 0.94 g/cc. El LLDPE tiene un índice de fusión (MI) de aproximadamente 0.1 g/10 min a aproximadamente 20 g/10 min, o de aproximadamente 0.5 g/10 min a aproximadamente 15 g/10 min.

- 5 El LLDPE se puede producir con catalizadores Ziegler-Natta o catalizadores de sitio único, tales como catalizadores de vanadio, catalizadores de geometría restringida y catalizadores de metaloceno. En una realización, el LLDPE se produce con un catalizador de tipo Ziegler-Natta. En una realización, el LLDPE es lineal y no contiene ramificación de cadena larga y es diferente del polietileno de baja densidad ("LDPE") que es polietileno ramificado o heterogéneamente ramificado. El LDPE tiene un número relativamente grande de ramificaciones de cadena larga que se extienden desde la cadena principal del polímero. El LDPE se puede preparar a alta presión usando iniciadores de radicales libres, y típicamente tiene una densidad de 0.915 g/cc a 0.940 g/cc. El LLDPE es diferente al polietileno de alta densidad ("HDPE") que típicamente tiene una densidad mayor de 0.940 g/cc.

En una realización, el componente (C) es un polietileno de baja densidad (LDPE).

D. Segunda composición - proporciones de los componentes

- 15 En una realización, la segunda composición comprende 10% en peso, o 20% en peso, o 30% en peso, o 40% en peso, o 50% en peso, o 60, % en peso o 60% en peso, o 70% en peso, u 80 % en peso, o 90% en peso del componente A y una cantidad recíproca de componente B, en concreto, 90% en peso, 80% en peso, 70% en peso, 60% en peso, 50% en peso, 40% en peso, 30% en peso, 20% en peso, 10% en peso, basado en el peso total del componente A y el componente B.

- 20 En una realización, la segunda composición comprende 10% en peso, o 20% en peso, o 30% en peso, o 40% en peso, o 50% en peso, o 60, % en peso o 60% en peso, o 70% en peso, u 80 % en peso, o 90% en peso del componente A y una cantidad recíproca de componente B, en concreto, 90% en peso, 80% en peso, 70% en peso, 60% en peso, 50% en peso, 40% en peso, 30% en peso, 20% en peso, 10% en peso, basado en el peso total de la segunda composición.

- 25 En una realización, la relación en peso del componente B al componente A es de 99:1 a 10:90, además de 99:1 a 40:60; y además de 99:1 a 50:50.

En una realización, la segunda composición comprende menos de, o igual a 50 por ciento en peso del polímero basado en etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y el componente B.

En una realización, la segunda composición comprende más de, o igual a 40% en peso del al menos un copolímero de bloques de olefina del componente B, basado en el peso total del componente A y el componente B.

- 30 En una realización, la segunda composición comprende más de, o igual a 80, o 90, o 95, o 98 por ciento en peso del "peso total de los componentes A y B", basado en el peso de la segunda composición.

En una realización, la segunda composición tiene un índice de fusión (I2) de 0.1 a 15, además de 0.8 a 10 y además de 1.0 a 10 g/10 min.

En una realización, la segunda composición tiene una densidad de 0.860 a 0.930 g/cc, además de 0.870 a 0.920 g/cc.

- 35 La segunda composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en el presente documento. La segunda capa puede comprender dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

3. Tercera capa

- 40 La tercera capa se forma a partir de una tercera composición. La tercera composición incluye un polímero basado en olefina, un polímero basado en olefina funcionalizado o sus sales, un poliéster, una poliamida (PA), un PLA, un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH), y combinaciones de los mismos.

En una realización, la tercera composición comprende un polímero basado en olefina.

- 45 La expresión "polímero basado en olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo etileno o propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

En una realización, la tercera composición comprende un polímero basado en olefina funcionalizado.

- 50 La expresión "polímero basado en olefina funcionalizado", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero basado en olefina que comprende al menos un grupo químico (sustituyente químico), unido por un enlace covalente, y cuyo grupo comprende al menos un heteroátomo. Un heteroátomo se define como un átomo que no es carbono o hidrógeno. Los heteroátomos comunes incluyen, pero no se limitan a, oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo. En una realización, el polímero basado en olefina funcionalizado se selecciona de un homopolímero basado en etileno

funcionalizado o un interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado. Las α -olefinas adecuadas se han descrito antes.

En una realización, el polímero basado en olefina funcionalizado se forma a partir de un polímero basado en olefina y al menos un compuesto orgánico seleccionado de un "compuesto que contiene amina", un "compuesto que contiene hidroxilo", un "compuesto que contiene imida", un "compuesto que contiene anhídrido" o un compuesto "que contiene ácido carboxílico".

En una realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado está presente en una cantidad menor que, o igual a 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado está presente en una cantidad menor que, o igual a 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el al menos un polímero funcionalizado está presente en una cantidad menor que, o igual a 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado está presente en una cantidad mayor que, o igual a 20 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado está presente en una cantidad mayor que, o igual a 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado está presente en una cantidad mayor que o igual a 40 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado tiene una densidad de aproximadamente 0.85 g/cc a aproximadamente 0.91 g/cc. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado tiene una densidad de aproximadamente 0.84 g/cc a aproximadamente 0.93 g/cc. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado tiene una densidad de aproximadamente 0.85 g/cc a aproximadamente 0.93 g/cc. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado tiene una densidad de aproximadamente 0.84 g/cc a aproximadamente 0.90 g/cc.

En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado tiene un índice de fusión (I2) de 0.1 g/10 min a 100 g/10 min. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado tiene un índice de fusión (I2) de 1 g/10 min a 50 g/10 min. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado tiene un índice de fusión (I2) de 1 g/10 min a 10 g/10 min.

En una realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado tiene un índice de fusión (I2) de 1 g/10 min a 20 g/10 min. En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado se forma a partir de un polímero basado en etileno. En una realización adicional, el polímero basado en etileno es un interpolímero de etileno/ α -olefina. En otra realización, la α -olefina es una α -olefina C3-C20, y preferiblemente, una α -olefina C3-C10. En una realización adicional, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, y preferiblemente 1-buteno y 1-octeno. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina, usado para formar el polímero basado en olefina funcionalizado, comprende además un dieno. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene una densidad de 0.85 g/cc a 0.93 g/cc. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina tiene un índice de fusión (I2) de 0.01 g/10 min a 1500 g/10 min.

En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina, usado para formar el polímero basado en olefina funcionalizado, es un interpolímero lineal homogéneamente ramificado o un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado. En otra realización, el interpolímero de etileno/ α -olefina, usado para formar el polímero basado en olefina funcionalizado, es un interpolímero sustancialmente lineal homogéneamente ramificado.

En otra realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado se forma a partir de un polímero basado en propileno. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno o un interpolímero de propileno/ α -olefina. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/ α -olefina, en donde la α -olefina es una α -olefina C4-C20, y preferiblemente, una α -olefina C4-C10. En otra realización, la α -olefina se selecciona del grupo que consiste en 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene una densidad de 0.85 g/cc a 0.93 g/cc. En otra realización, el interpolímero de propileno/ α -olefina tiene un índice de fusión (I2) de 0.01 g/10 min a 1500 g/10 min. En otra realización, el polímero basado en propileno es un interpolímero de propileno/etileno. En una realización adicional, el interpolímero de propileno/etileno tiene una densidad de 0.85 g/cc a 0.93 g/cc.

En una realización, el interpolímero de propileno/etileno tiene un índice de fusión de 0.01 g/10 min a 1500 g/10 min.

En una realización, el al menos un polímero basado en olefina funcionalizado se forma a partir de un interpolímero de múltiples bloques de olefina.

En una realización, la tercera composición comprende un polímero basado en olefina, como se describe en el presente documento, y un polímero basado en olefina funcionalizado, como se describe en el presente documento.

En una realización, la tercera composición comprende un polímero basado en olefina y un poliéster.

El poliéster puede ser cualquier poliéster como se describe en la primera composición anterior. Ejemplos no limitantes de poliéster adecuado incluyen PET y PBT.

En una realización, la tercera composición comprende un polímero basado en olefina y un poli(ácido láctico) (PLA).

En una realización, la tercera composición comprende un polímero basado en olefina y una poliamida (PA).

En una realización, la tercera composición comprende un polímero basado en olefina y un copolímero de etileno y alcohol vinílico (EVOH).

- 5 Un polímero basado en olefina puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

Un polímero basado en olefina funcionalizado puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

Un poliéster puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

- 10 Un poli(ácido láctico) puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

Una poliamida puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

Un copolímero de etileno y alcohol vinílico puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

- 15 La tercera composición puede comprender dos o más realizaciones descritas en el presente documento. La tercera capa puede comprender dos o más realizaciones descritas en el presente documento.

4. Aditivos

- 20 Cualquiera de la primera composición, segunda composición y tercera composición anteriores puede incluir opcionalmente uno o más aditivos. Los aditivos adecuados incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes, cargas, estabilizantes UV, agentes espumantes, retardantes de llama, colorantes o pigmentos o combinaciones de los mismos.

5. Películas multicapa

- 25 En una realización, la segunda capa puede usarse para formar una capa de unión entre materiales polares y no polares, particularmente entre materiales poliméricos polares y no polares, por ejemplo, entre (i) una capa de película de una poliolefina no polar, tal como polietileno o polipropileno, (ii) una capa de película de un polímero polar tal como poli(ácido láctico) (PLA) o poliamida o poliéster, (iii) una capa de película de un material de barrera tal como poliamida (PA) o etileno-alcohol vinílico (EVOH).

- 30 La segunda capa de esta descripción es particularmente adecuada como una capa de unión para unir entre sí (iv) una película de polietileno o polipropileno, o una superficie de polietileno o polipropileno de un artículo moldeado, a (v) una película o superficie de un artículo moldeado, de un poli(ácido láctico) (PLA) o un poliéster tal como PET, PBT o (vi) una capa de barrera. Cualquier procedimiento que combine coextrusión, laminación por extrusión, laminación adhesiva y/o fundición de espuma o extrusión puede usarse para crear estas estructuras laminadas, incluidas las estructuras en las que una capa comprende una espuma.

- 35 En una realización, la primera capa está directamente adyacente a la segunda capa. La expresión "directamente adyacente", como se usa en el presente documento, es el contacto íntimo de una capa con otra capa de modo que no se encuentran capas intermedias o estructuras intermedias entre las dos capas. En una realización adicional, la primera capa se coextruye con la segunda capa.

En una realización, la segunda capa está directamente adyacente a la tercera capa. En una realización adicional, la segunda capa se coextruye con la tercera capa.

- 40 En una realización, la primera capa está directamente adyacente a la segunda capa y la segunda capa está directamente adyacente a la tercera capa. En una realización adicional, la primera capa se coextruye con la segunda capa y la segunda capa se coextruye con la tercera capa.

En una realización, la presente película multicapa es un componente de una película de cinco capas, o una película de siete capas.

- 45 En una realización, la presente película multicapa es un componente de una película de nueve capas, o una película de 10 capas, o una película que contiene 11 o más capas.

La presente descripción incluye un artículo. En una realización, el artículo incluye la presente película multicapa. Ejemplos no limitantes de artículos adecuados incluyen películas multicapa, artículos multicapa recubiertos por extrusión, artículos multicapa laminados, artículos termoformados (láminas, bandejas, tazas, recipientes) artículos moldeados por soplado multicapa y artículos moldeados por inyección en multicapas.

Definiciones

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

- 5 El término "composición", como se usa en el presente documento, se refiere a uno o más materiales que comprenden la composición, así como a productos de reacción y productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

10 El término "polímero", como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto polimérico preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero (empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, con el entendimiento de que se pueden incorporar cantidades en trazas de impurezas en la estructura del polímero), y el término interpolímero como se define más adelante. Pueden incorporarse cantidades en trazas de impurezas (por ejemplo, residuos de catalizador) en y/o dentro del polímero.

15 El término "interpolímero", como se usa en el presente documento, se refiere a polímeros preparados por la polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. El término genérico interpolímero, por lo tanto, incluye copolímeros (empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

20 La expresión "polímero basado en olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de olefina, por ejemplo etileno o propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

La expresión "polímero basado en etileno" (o PE), como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

25 La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un interpolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del interpolímero) y una α -olefina.

La expresión "copolímero de etileno/ α -olefina", como se usa en el presente documento, se refiere a un copolímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de etileno (basado en el peso del copolímero) y una α -olefina, como los únicos dos tipos de monómero.

30 La expresión "polímero basado en propileno", como se usa en el presente documento, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de monómero de propileno (basado en el peso del polímero), y opcionalmente puede comprender uno o más comonómeros.

35 Los términos "que comprende", "que incluye", "que tiene" y sus derivados, no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, independientemente de si el mismo se describe específicamente o no. Con el fin de evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o de otro tipo, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier mención posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operabilidad. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se diseñe o cite específicamente.

Métodos de ensayo

Determinación del contenido de anhídrido maleico (MAH) - Polímero basado en etileno funcionalizado y segunda composición

45 Calibración: El contenido de anhídrido maleico se mide de la siguiente manera. La muestra de resina seca (1-2 gramos; polímero funcionalizado, o composición que contiene el polímero basado en etileno funcionalizado con MAH y el copolímero de etileno/acrilato de alquilo (composición típicamente estabilizada con cantidades en ppm de uno más estabilizantes)) se disuelve en 150 ml de xileno, calentando la muestra a 100°C, mientras se agita, en una placa caliente agitada. Tras la disolución, la muestra se valora, mientras está caliente, con "hidróxido de tetrabutylamonio (TBAOH) 0.025 N en tolueno/metanol 1:1" usando 10 gotas de azul de bromotimol como indicador. El punto final se registra cuando la solución se vuelve azul.

FTIR: se utilizan los espectros de FTIR para determinar el nivel de g-MAH en cada muestra, utilizando el método calibrado frente al análisis de valoración con TBAOH descrito anteriormente. El porcentaje en peso de g-MAH se determina a partir de la relación de la altura del pico a aproximadamente 1790 cm^{-1} , correspondiente a la tensión del carbonilo del anhídrido, a la altura de los 2751 cm^{-1} , como sigue.

$$\begin{aligned} \% \text{ peso de MAH} = & 0.0313 \times \frac{(\text{altura del pico a aprox. } 1790\text{cm}^{-1})}{(\text{altura del pico a aprox. } 2751\text{cm}^{-1})} \\ & + 0.2145 \times \frac{(\text{altura del pico a aprox. } 1790\text{cm}^{-1})}{(\text{altura del pico a aprox. } 2751\text{cm}^{-1})} + 0.0645 \end{aligned}$$

Índice de fusión

El índice de fusión (I2) se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (190°C; 2.16 kg). El resultado se registró en gramos/10 minutos. El índice de fluidez (MFR) se midió de acuerdo con la norma ASTM D-1238 (230°C; 2.16 kg). El resultado se registró en gramos/10 minutos.

Densidad

La densidad se midió de acuerdo con la norma ASTM D-792.

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Se usaron mediciones convencionales de GPC para determinar el peso molecular medio ponderado (Mw) y promedio numérico (Mn) del polímero, y para determinar la MWD (= Mw/Mn). "Las muestras se analizan con un instrumento GPC de alta temperatura (Polymer Laboratories, Inc. modelo PL220).

El método emplea el método de calibración universal conocido, basado en el concepto de volumen hidrodinámico, y la calibración se realiza utilizando patrones estrechos de poliestireno (PS), junto con cuatro columnas Mixed A de 20 µm (PLgel Mixed A de Agilent (anteriormente Polymer Laboratory Inc)) operando a una temperatura del sistema de 140°C. Las muestras se prepararon a una concentración de "2 mg/ml" en disolvente 1,2,4-triclorobenceno. El caudal es de 1.0 ml/min, y el tamaño de la inyección era de 100 microlitros.

Como se ha mencionado, la determinación del peso molecular se dedujo usando patrones de poliestireno de distribución de pesos moleculares estrechos (de Polymer Laboratories) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polietileno equivalentes se determinaron usando 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:

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

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 software VISCOTEK TriSEC Versión 3.0.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se usó calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la cristalinidad en los polímeros (p. ej., polímeros basados en etileno (PE)). Se pesaron aproximadamente de 5 a 8 mg de muestra de polímero y se pusieron en un crisol de DSC. La tapa se pliega sobre el crisol para garantizar una atmósfera cerrada. El crisol de muestra se puso en una celda de DSC y luego se calentó, a una velocidad de aproximadamente 10°C/min, a una temperatura de 180°C para el PE (230°C para el polipropileno o "PP"). La muestra se mantuvo a esta temperatura durante tres minutos. Luego, la muestra se enfrió a una velocidad de 10°C/min a -60°C para PE (-40°C para PP), y se mantuvo isotérmicamente a esa temperatura durante tres minutos. La muestra se calentó luego a una velocidad de 10°C/min, hasta la fusión completa (segundo calentamiento). El porcentaje de cristalinidad se calculó dividiendo el calor de fusión (H_f), determinado a partir de la curva del segundo calentamiento, entre 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 J/g) x 100 (para PE)).

A menos que se indique lo contrario, el(los) punto(s) de fusión (T_m) de cada polímero se determinan a partir de la curva del segundo calentamiento (máximo T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determina a partir de la curva del primer enfriamiento (máximo T_c).

Algunas realizaciones de la presente descripción se describirán ahora en detalle en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

1. Materiales

Los materiales utilizados en este estudio se proporcionan en la Tabla 1 y la Tabla 2 a continuación. Los polímeros se estabilizan típicamente con uno o más antioxidantes y/u otros estabilizantes.

Tabla 1: Materiales para formulaciones de capas.

Polímero	Densidad [g/cm ³]	MI [g/10 min]	Tipo	Fuente
CUMASTRETCH FX NATURAL	1.4	0.8	Poli(tereftalato de etileno)	Dufor
DOWLEX NG 5056G	0.919	1.1	Polietileno Lineal de Baja Densidad	Dow Chemical
NYLON 5034B (PA)	1.140		Copoliamida 6/66	UBE
EVAL F171B	1.19	1.8	Copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH)	Kuraray
ADMER SF 730E	0.90	2.7	adhesivo basado en elastómero	Mitsui
BYNEL 21E787	0.930	1.6	acrilato de etileno modificado con anhídrido	DuPont

Tabla 2: Materiales para formulaciones de capas de unión

Material	Densidad [g/cm ³]	MI [g/10 min]	EA (%)	MAH (%)	Fuente
INFUSE 9500	0.875	5.0	-	-	Dow Chemical
AMPLIFICAR TY 1052H	0.870	1.25	-	0.8	Dow Chemical

5 2. Composición y preparación de capas de unión

Las formulaciones de las capas de unión 1-3 que usan los materiales especificados en la Tabla 2 se combinaron en una amasadora BUSS siguiendo las proporciones en porcentaje en peso que se muestran en la Tabla 3 a continuación. Todos los componentes se mezclaron a 190°C durante dos minutos. La capa de unión 2 (ADMER SF 730E) y la capa de unión 3 (BYNEL 21E 787) son resinas comerciales que se sabe que se usan como resinas de capa de unión en películas que contienen PET. El porcentaje en peso en la Tabla 3 se basa en el peso total de la formulación de la capa de unión.

Tabla 3: Formulaciones de capas de unión

Resinas (% en peso)	1	2*	3*
INFUSE 9500	50		
AMPLIFICAR TY 1052H	50		
ADMER SF 730E		100	
BYNEL 21E 787			100
Propiedades físicas de la capa de unión			
Densidad [g/cm ³] ASTM D 793	0.875	0.903	0.90
MI [g/10 min]	2.95	2.7	1.6
VICAT Punto de reblandecimiento (°C) ASTM D1525	41	56	53
Shore A ASTM D2240	71	83	84

* muestra comparativa

Para las formulaciones de las capas de unión indicadas en la Tabla 3, el ejemplo de la invención 1 tiene un punto de fusión (T_m, temperatura máxima, pico principal, DSC) de 122°C, la muestra comparativa 2 tiene un punto de fusión (T_m, temperatura máxima, pico principal, DSC) de 67°C, y la muestra comparativa 3 un punto de fusión (T_m, temperatura máxima, pico principal, DSC) de 92°C. El pico principal es el pico endotérmico con el área de pico más grande, según se determina a partir del segundo perfil de calentamiento. El ejemplo de la invención 1 tiene un valor de Shore A más bajo que la muestra comparativa 2 y la muestra comparativa 3. Sin estar limitados por ninguna teoría en particular, se cree que el punto de fusión alto y la dureza Shore A baja del ejemplo de la invención 1 (i) mejorarán la elasticidad, (ii) mejorarán la estabilidad térmica y (iii) promoverán la adhesión para una capa de unión preparada a partir del ejemplo de la invención 1 en comparación con una capa de unión preparada a partir de la muestra comparativa 2 o la muestra comparativa 3. Por lo tanto, estos resultados indican además que una película multicapa preparada usando el ejemplo 1 como la capa de unión tendrá mejor estabilidad térmica, en comparación con una película multicapa similar con la capa de unión preparada usando la muestra comparativa 2 o la muestra comparativa 3.

3. Preparación de película multicapa.

Se extruyeron películas de siete capas en una "Línea de Dr. Collin de 7 capas", con las distribuciones de capas proporcionadas en la Tabla 4 a continuación. Las condiciones de extrusión eran las siguientes:

BUR: 2.5,

5 Anchura de capa plana: 235.6 mm,

Espesor total de la película 100 μm (micrómetros),

Extrusora I: 250-260°C, 23 rotaciones por minuto (rpm)

Extrusora II: 230°C, 18 rpm,

Extrusora III: 230°C, 65 rpm,

10 Extrusora IV: 230°C, 20 rpm,

Extrusora V: 250°C, 81 rpm,

Extrusora VI: 230°C, 20 rpm, y

Extrusora VII: 220°C, 60 rpm.

El PET y el PA se secan antes de la extrusión. Después de secar, el PET y el PA se extruyen inmediatamente.

15 Tabla 4: Estructura de película con barrera de PA utilizada para la capa de unión 1, 2 o 3. Espesor total de película 100 μm (micrómetros)

Capas	Espesor (μm)	Resina
I (exterior)	11	CUMASTRETCH FX (PET)
II	6	Capa de unión 1, 2 o 3
III	18	DOWLEX NG 5056G (LLDPE)
IV	6	Capa de unión 1, 2 o 3
V	23	NYLON 5034B (PA)
VI	6	Capa de unión 1, 2 o 3
VII (interior)	30	DOWLEX NG 5056G

4. Medición de la adherencia

20 Las películas (100 μm (micrómetros)), producidas de acuerdo con la configuración mostrada en la Tabla 4, se cortaron en hojas A4 (21 cm x 29.7 cm). En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de una película multicapa con un espesor de 100 μm (micrómetros) y la configuración de capas de la Tabla 4. El lado más largo (29.7 cm) estaba a lo largo de la dirección de la máquina. La hoja A4 descrita se plegó a lo largo de la línea central, de modo que la capa VII estaba en contacto con la capa VII. La sección media de la muestra de película plegada se selló en un equipo de sellado KOPP SGPE 20, que tiene las siguientes características: ancho de la barra de sellado 5 mm y longitud de la barra de sellado 200 mm, recubierto de TEFLON; barra de sellado superior e inferior calentada a 130°C; Dirección de sellado = dirección transversal.

25 Las barras de sellado superior e inferior se presionaron sobre la muestra, con una presión de 0.5 N/mm², durante 0.5 segundos para producir una película sellada como se muestra en la Figura 2. Las películas selladas se almacenaron durante 48 horas, a 23°C, de acuerdo con la norma ISO 293. Luego se cortaron tiras de "15 mm de ancho", suficientemente largas para ajustarse a la máquina de tracción, que tiene una distancia de sujeción de 35 mm. La muestra de ensayo se abrió tirando en una máquina de ensayo de resistencia de sellado Lloyd LR 5K, con una velocidad de 100 mm/min. Como se muestra en la Figura 3, se tiró de la muestra de ensayo en un ángulo de 180°, hasta que la muestra de ensayo se rompió por completo. La "fuerza en el máximo" se dio en la tabla a continuación. Esta "fuerza en el máximo" indica la "resistencia mínima del sellado", también interpretada en este caso como "fuerza de adherencia mínima" a la capa de PET, ya que todas las capas de unión en las películas producidas eran de la misma formulación, y la adherencia de la capa de unión al PET es la interfase más débil en comparación con la capa intermedia de poliamida (PA)-capa de unión. Las resistencias de sellado se dan en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5: Resistencia del sellado (adherencia mínima al PET) en la película de barrera de PA utilizando la distribución de capas explicada en la Tabla 4.

Capa de unión	Fuerza en el máximo (fuerza de adherencia mínima al PET) [N/15 mm]
1	39.2
2*	41.1
3*	21.2

*comparativo

5. Discusión

- 5 La capa de unión 1, una mezcla de copolímero de bloques de olefina combinada con elastómero de etileno/octeno injertado con anhídrido maleico (MAH), demuestra inesperadamente valores de adherencia altos (39.2 N/15 mm) cuando se usa como capa de unión entre PET y polímero basado en etileno (PE). La capa de unión 1 coincidía con la adherencia de ADMER SF 730E y excedía la adherencia de BYNEL 21E 787 (terpolímero de etileno y acrilato de alquilo modificado con anhídrido maleico). Sin estar limitados por ninguna teoría en particular, se cree que el MAH reacciona con el PET a una temperatura de fusión de coextrusión mayor o igual a 160°C.

Además de la alta adherencia demostrada por el ejemplo de la invención 1, la película multicapa con capa de unión del ejemplo de la invención 1 tendrá una estabilidad térmica mejorada en comparación con la película multicapa con capa de unión preparada a partir de la muestra comparativa 2 o la muestra comparativa 3.

Además, la presente capa de unión puede obtener las tres propiedades siguientes.

- 15 1. Adherencia a PET, PP, PE, ionómeros de sodio y zinc.
2. Adherencia a EVOH, capas de barrera y capa de barrera de PA.
3. Buena procesabilidad en líneas de película soplada.

El PET en combinación con la presente capa de unión (y otras capas opcionales) se puede usar para producir una película para reemplazar laminados de aluminio o metalizados en soluciones de envasado flexibles.

20

REIVINDICACIONES

1. Una película multicapa que comprende:
 - al menos tres capas, una primera capa, una segunda capa que es una capa de unión y una tercera capa;
 - la primera capa se forma a partir de una primera composición que comprende un polímero polar seleccionado del grupo que consiste en un poliéster, un poli(ácido láctico) y combinaciones de los mismos;
 - la segunda capa se forma a partir de una segunda composición que comprende al menos lo siguiente
 - A) un polímero basado en etileno funcionalizado, y
 - B) al menos un copolímero de bloques de olefina que es un copolímero de bloques múltiples de etileno/ α -olefina; y
 - la tercera capa se forma a partir de una tercera composición que comprende un polímero basado en olefina, un polímero basado en olefina funcionalizado o sus sales, un poliéster, una poliamida, un poli(ácido láctico), un copolímero de etileno y alcohol vinílico y combinaciones de los mismos.
2. La película multicapa de la reivindicación 1, en donde la primera capa está directamente adyacente a la segunda capa.
3. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, donde la segunda composición comprende menos que o igual a 50 por ciento en peso del polímero basado en etileno funcionalizado del componente A, basado en el peso total del componente A y el componente B.
4. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la segunda composición comprende más de, o igual a, 40 por ciento en peso del al menos un copolímero de bloques de olefina del componente B, basado en el peso total del componente A y el componente B.
5. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la segunda composición comprende más de, o igual a 90% en peso del peso total de los componentes A y B, basado en el peso de la segunda composición.
6. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la relación en peso del componente B al componente A es de 90:10 a 40:60.
7. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el al menos un copolímero de bloques de olefina del componente B tiene una densidad de 0.86 g/cc a 0.92 g/cc.
8. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el al menos un copolímero de bloques de olefina del componente B tiene un índice de fusión (I₂) de 0.1 g/10 min a 50 g/10 min y un valor Shore A de 40 a 70 medido de acuerdo con la norma ASTM D2240.
9. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el al menos un copolímero de bloques de olefina del componente B tiene un punto de fusión (T_m) mayor que, o igual a 93°C, según lo determinado por DSC.
10. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el polímero basado en etileno funcionalizado del componente A se selecciona de un homopolímero de etileno funcionalizado o un interpolímero de etileno/ α -olefina funcionalizado.
11. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el polímero basado en etileno funcionalizado del componente A es un polímero basado en etileno injertado con MAH.
12. La película multicapa de la reivindicación 11, en donde el nivel de injerto de MAH es de 0.05 a 1.90 por ciento en peso, basado en el peso de la segunda composición.
13. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde el poliéster o el poli(ácido láctico) tiene un punto de fusión (T_m) mayor que 200°C.
14. La película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la segunda composición comprende además un polietileno lineal de baja densidad.
15. Un artículo que comprende la película multicapa de una cualquiera de las reivindicaciones previas.

Figura 1

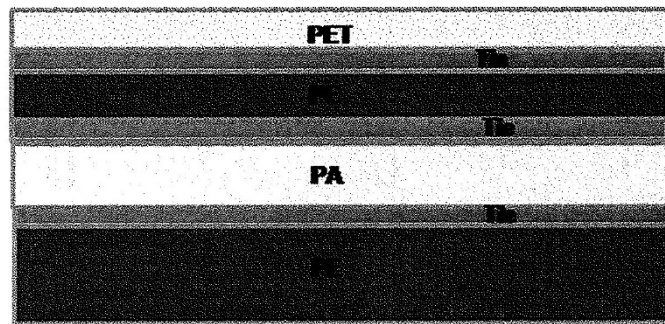


Figura 2

Película sellada

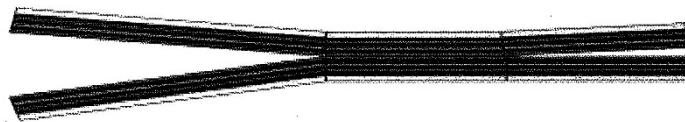


Figura 3

