

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 980 965**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32	(2006.01)	B32B 25/16	(2006.01)
C08L 23/12	(2006.01)	B32B 27/08	(2006.01)
C08L 23/10	(2006.01)	B32B 27/30	(2006.01)
C08L 23/14	(2006.01)	C08L 53/02	(2006.01)
C08L 53/00	(2006.01)		
C08J 5/18	(2006.01)		
B32B 7/02	(2009.01)		
B32B 7/04	(2009.01)		
B32B 7/12	(2006.01)		
B32B 25/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2016 PCT/CN2016/100516**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2018 WO18058354**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2016 E 16917109 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024 EP 3519188**

54 Título: **Película multicapa y bolsa con la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2024

73 Titular/es:
**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:
**LU, HANG;
XU, JOY JING;
MAEHARA, YUTAKA;
PAN, JIAN-PING y
YUN, XIAO BING**

74 Agente/Representante:
DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 980 965 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

Película multicapa y bolsa con la misma

5 **Antecedentes**

10 Las características de función deseadas en los materiales de envasado autoclavables, bolsas autoclavables y las bolsas de envasado que deben esterilizarse con un tratamiento a presión, tales como las bolsas intravenosas (bolsas IV), incluyen transparencia (es decir, baja opacidad) para permitir comprobar el contenido, flexibilidad para permitir la descarga de líquidos sin formar un orificio de ventilación, resistencia al impacto a baja temperatura para que la bolsa no se rompa durante el almacenamiento a baja temperatura y el transporte a baja temperatura para preservar la calidad del contenido, resistencia al calor para que no se produzcan deformaciones ni fusiones incluso cuando se esteriliza a 121 °C y facilidad de fabricación tal como la termosellabilidad para facilitar la fabricación de la bolsa.

15 Las bolsas IV compuestas principalmente de polietileno muestran buena flexibilidad y resistencia al impacto; sin embargo, las bolsas de polietileno IV tienen una baja resistencia al calor y, por lo tanto, aparecen defectos de aspecto, tales como la deformación a una temperatura de esterilización de 121 °C. Por consiguiente, el polietileno por sí solo no puede funcionar satisfactoriamente en aplicaciones de bolsas IV. Las bolsas IV compuestas principalmente de polipropileno tienen buena resistencia al calor, pero son duras como material de bolsa IV y tienen una resistencia al impacto inadecuada a bajas temperaturas. Como resultado, el polipropileno no puede satisfacer las características de rendimiento anteriores para las bolsas autoclavables.

25 El documento WO-A-2014/043522 se refiere a estructuras multicapa que comprenden una capa de poliolefina, una capa de adhesivo de coextrusión y una capa barrera, en donde la capa de adhesivo de coextrusión es una formulación que comprende un material compuesto de copolímero de bloques cristalino (CBC) que comprende i) un polímero de etileno (EP) que comprende al menos un 90 % en moles de etileno polimerizado; ii) un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP) y iii) un copolímero de bloques que comprende (a) un bloque de polímero de etileno que comprende al menos un 90 % en moles de etileno polimerizado y (b) un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB)

30 Es conocida la adición de elastómero basado en estireno para mejorar la flexibilidad y la resistencia al impacto del polipropileno. Sin embargo, la adición de elastómero basado en estireno al polipropileno disminuye la resistencia al calor y la transparencia. Además, los elastómeros basados en estireno son más caros que los elastómeros basados en olefinas, lo que desfavorece económicamente a los elastómeros basados en estireno en el uso comercial. De este modo, la técnica reconoce la necesidad de materiales de película mejorados para su uso en bolsas autoclavables y, en particular, en bolsas IV.

Resumen

40 La presente descripción se refiere a una bolsa autoclavable. En una realización, la bolsa autoclavable incluye una película multicapa con al menos tres capas. Las al menos tres capas incluyen (A) una capa exterior que comprende una mezcla de un polímero basado en propileno y un copolímero de bloques estirénico, (B) una capa de sellado que comprende una mezcla de un polímero basado en propileno y un copolímero de bloques estirénico, y (C) una capa central ubicada entre la capa exterior (A) y la capa de sellado (B). La capa central comprende una mezcla de (1) del 65 % en peso al 75 % en peso de un polímero basado en propileno, en donde el polímero basado en propileno es un copolímero de propileno/α-olefina, (2) del 20 % en peso al 30 % en peso de un polímero basado en etileno, en donde el polímero basado en etileno es un elastómero basado en etileno, y (3) del 3 % en peso al 7 % en peso de un material compuesto de bloques cristalino (CBC) que comprende:

- 50 (i) un polímero de etileno cristalino (CEP);
 (ii) un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP) y
 (iii) un copolímero de bloques que comprende
 55 (a) un bloque de etileno cristalino (CEB) y
 (b) un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB),

60 en donde el CEB del copolímero de bloques (iii) tiene la misma composición que el CEP en el material compuesto de bloques y el CAOB del copolímero de bloques (iii) tiene la misma composición que el CAOP del material compuesto de bloques, en donde el porcentaje en peso agregado del copolímero de propileno/α-olefina, el porcentaje en peso del elastómero basado en etileno y el porcentaje en peso del CBC suponen un 100 % y el porcentaje en peso se basa en el peso total de la capa central,

65 en donde la capa central (C) carece de estireno.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en planta de una bolsa autoclavable según una realización de la presente descripción.

5 La Figura 2 es una vista en alzado de una película multicapa según una realización de la presente descripción.

Definiciones y métodos de ensayo

10 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en la presente memoria se referirán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. Asimismo, cualquier referencia a un Grupo o Grupos se hará a los Grupos o Grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos usando el sistema de la IUPAC para la numeración de grupos. Salvo que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todos los componentes y porcentajes se basan en el peso.

15 Los intervalos numéricos descritos en la presente descripción incluyen todos los valores desde, e incluyendo, el valor inferior y el valor superior. En los intervalos que contienen valores explícitos (por ejemplo, 1 o 2, o de 3 a 5, o 6 o 7), se incluye cualquier subintervalo entre dos cualesquiera valores explícitos (por ejemplo, de 1 a 2; de 2 a 6; de 5 a 7; de 3 a 7; de 5 a 6; etc.).

20 Salvo que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todos los componentes y porcentajes se basan en el peso y todos los métodos de prueba están actualizados a la fecha de presentación de la presente descripción.

25 El término “mezcla”, la expresión “mezcla de polímero” y términos similares son una composición de dos o más polímeros. Una combinación de este tipo puede ser o no miscible. Una combinación de este tipo puede estar o no separada en fases. Una combinación de este tipo puede contener o no una o más configuraciones de dominio, según se determina a partir de espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminados, pero una o más capas de un laminado pueden comprender una mezcla.

30 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en ^{13}C

Preparación de muestras

35 Las muestras se preparan mediante la adición de aproximadamente 2,7 g de una mezcla a 50/50 de tetracloroetano- d_2 /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 homogeneizan mediante el calentamiento del tubo y su contenido hasta 150 °C.

Parámetros de adquisición de datos

40 Los datos se recopilan usando un espectrómetro Bruker de 400 MHz equipado con una CryoProbe de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se adquieren usando 320 transitorios por archivo de datos, un retraso de repetición de pulso de 7,3 segundos (6 segundos de retraso + 1,3 segundos de tiempo de adquisición), ángulos de giro de 90 grados y un 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 homogeneizan inmediatamente antes de insertarlas 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.

50 El término “composición” y términos similares son una mezcla de dos o más materiales. En las composiciones se incluyen mezclas de prereacción, reacción y reacción posterior, la última de las cuales incluirá productos de reacción y subproductos, así como componentes sin reaccionar de la mezcla de reacción y productos de descomposición, si los hubiere, formados a partir de los uno o más componentes de la mezcla de reacción previa o de reacción.

55 Las expresiones “que comprende/n”, “que incluye/n”, “que tiene/n” y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, ya sea que se describa específicamente o no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso de la expresión “que comprende/n” pueden incluir cualquier aditivo, adyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, salvo que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión “que consiste/n esencialmente en” excluye del alcance de cualquier enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad. La expresión “que consiste/n en” excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delimitado o enumerado.

60 Se mide la resistencia al impacto del dardo a -10 °C según la norma ASTM D 3763 utilizando un aparato INSTRON 9250. Se usó nitrógeno líquido para rebajar la temperatura en la cámara ambiental.

65

Se mide la densidad según la norma ASTM D 792 con los valores indicados en gramos por centímetro cúbico, g/cc.

5 Se lleva a cabo la calorimetría diferencial de barrido utilizando un DSC Q1000 de TA Instruments equipado con un accesorio de refrigeración RCS y un automuestreador. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. Se prensa la muestra en una película fina y se funde en la prensa a aproximadamente 230 °C y, a continuación, se enfría con aire hasta alcanzar la temperatura ambiente (25 °C). A continuación, se cortan unos 3-10 mg de material, se pesan con precisión y se colocan en un molde de aluminio ligero (unos 50 mg) que posteriormente se cierra engarzándolo. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura: la muestra se calienta rápidamente a 230 °C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos para eliminar cualquier historial térmico anterior. A continuación, la muestra se enfría hasta -90 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y se mantiene a -90 °C durante 3 minutos. A continuación, la muestra se calienta hasta 230 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se registran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento.

15 Un “polímero basado en etileno” y expresiones similares es un polímero basado en olefina que comprende más del 50 por ciento en peso de monómero de etileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables).

20 La “turbidez” se refiere a la propiedad de dispersión de la luz de una película, ya que las películas de baja turbidez dispersan menos luz visible que las películas de alta turbidez. La turbidez se mide según la norma ASTM D1003, utilizando un medidor de turbidez BYK-Gardner 4725 con valores expresados en porcentaje (%). El espesor de la película para la medición de la turbidez es de 190 µm (micrómetros).

Cromatografía líquida a alta temperatura (HTLC)

25 La HTLC se lleva a cabo según los métodos descritos en la publicación de solicitud de patente US-2010-0093964 y en la solicitud de patente US-12/643.111, presentada el 21 de diciembre de 2009. Las muestras se analizan mediante la metodología que se describe a continuación.

30 Se reconfiguró un cromatógrafo SEC de alta temperatura Waters GPCV2000 para integrar la instrumentación HT-2DLC. Se conectaron dos bombas Shimadzu LC-20AD a la válvula del inyector del GPCV2000 a través de un mezclador binario. La columna HPLC de primera dimensión (D1) se conectó entre el inyector y una válvula de conmutación de 10 puertos (Valco Inc). La columna SEC de segunda dimensión (D2) se conectó entre la válvula de 10 puertos y los detectores LS (Varian Inc.), IR (concentración y composición), RI (índice de refracción) y viscosidad intrínseca. El IR y la viscosidad intrínseca eran detectores integrados en el GPCV2000. El detector IRS fue proporcionado por PolymerChar, Valencia, España.

Columnas:

40 La columna D1 era una columna de grafito Hypercarb de alta temperatura (2,1 x 100 mm) adquirida a Thermo Scientific. La columna D2 era una columna PLRapid-H adquirida a Varian (10 x 100 mm).

Reactivos:

45 Se adquirió el triclorobenceno (TCB) de calidad HPLC a Fisher Scientific. El 1-decanol y el decano eran de Aldrich. El 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Ionol) también se adquirió a Aldrich.

Preparación de muestras:

50 Se introdujeron 0,01-0,15 g de muestra de poliolefina en un vial con muestreador automático Waters de 10 ml. Posteriormente, se añadieron 7 ml de 1-decanol o decano con 200 ppm de Ionol al vial. Tras purgar con helio el vial de muestra durante aproximadamente 1 minuto, el vial de muestra se colocó en un agitador calentado con una temperatura ajustada a 160 °C. La disolución se realizó agitando el vial a la temperatura durante 2 h. A continuación se transfirió el vial al muestreador automático para su inyección. Tenga en cuenta que el volumen real de la solución fue mayor de 7 ml debido a la expansión térmica del disolvente.

HT-2DLC:

60 El caudal en D1 fue de 0,01 ml/min. La composición de la fase móvil fue del 100 % del eluyente débil (1-decanol o decano) durante los primeros 10 minutos del ensayo. A continuación, se aumentó la composición al 60 % de eluyente fuerte (TCB) en 489 min. Los datos se recogieron durante 489 min como duración del cromatograma bruto. La válvula de 10 puertos cambiaba cada tres minutos, produciendo 489/3=163 cromatogramas SEC. Se usó un gradiente posterior a la ejecución tras el tiempo de adquisición de datos de 489 minutos para limpiar y equilibrar la columna para la siguiente ejecución:

65

ES 2 980 965 T3

Etapa de limpieza:

1. 490 min: flujo = 0,01 ml/min; //Mantener un caudal constante de 0,01 ml/min de 0-490 min. 2. 491 min: flujo = 0,20 ml/min; //Aumentar el caudal a 0,20 ml/min. 3. 492 min: % B=100; //Aumentar la composición de la fase móvil al 100 % de TCB. 4. 502 min: % B=100; //Lavar la columna con 2 ml de TCB de la Etapa de equilibrio. 5. 503 min: % B=0; //Cambiar la composición de la fase móvil al 100 % de 1-decanol o decano. 6. 513 min: % B=0; //Equilibrar la columna con 2 ml de eluyente débil. 7. 514 min: flujo = 0,2 ml/min; //Mantener un flujo constante de 0,2 ml/min de 491-514 min. 8. 515 min: flujo = 0,01 ml/min; //Reducir el caudal a 0,01 ml/min.

Tras la etapa 8, el caudal y la composición de la fase móvil fueron los mismos que en las condiciones iniciales del gradiente de análisis.

El caudal en D2 fue de 2,51 ml/min. Se instalaron dos bucles de 60 µl en la válvula de conmutación de 10 puertos. Se cargaron 30 µl del eluyente de la columna D1 en la columna SEC con cada cambio de la válvula.

Las señales IR, LS15 (señal de dispersión de luz a 15°), LS90 (señal de dispersión de luz a 90°) y de viscosidad intrínseca fueron recogidas por EZChrom a través de una caja de conversión analógica a digital SS420X. Los cromatogramas se exportaron en formato ASCII y se importaron a un software MATLAB de fabricación propia para reducir los datos. Se utilizó una curva de calibración adecuada de la composición del polímero y el volumen de retención, de polímeros que son de naturaleza similar a la de los polímeros CAO B y CEB que se están analizando. Los polímeros de calibración deben tener una composición reducida (tanto en peso molecular como en composición química) y abarcar una gama razonable de pesos moleculares para cubrir la composición de interés durante el análisis. Se calculó el análisis de los datos sin procesar de la siguiente manera: se reconstruyó el cromatograma de HPLC de primera dimensión trazando la señal de IR de cada corte (del cromatograma SEC de IR total del corte) en función del volumen de elución. Se normalizó el volumen de elución de IR frente a D1 mediante la señal de IR total para obtener una gráfica de la fracción en peso frente al volumen de elución de D1. Se obtuvo la relación IR metilo/medida a partir de los cromatogramas de medición IR y metilo IR reconstruidos. La relación se convirtió en composición usando una curva de calibración del % en peso de PP (mediante RMN) frente al metilo/medida obtenido de los experimentos de SEC. El MW se obtuvo a partir de los cromatogramas de medición IR y LS reconstruidos. La relación se convirtió en MW tras la calibración de los detectores IR y LS utilizando un estándar PE.

Un “interpolímero” es un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Este término genérico incluye copolímeros, usualmente empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos monómeros diferentes y polímeros preparados a partir de más de dos monómeros diferentes, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

Se mide el caudal en estado fundido (MFR) según ASTM D 1238, condiciones 230 °C/2,16 kg (g/10 minutos).

El índice de fluidez (MI) se mide según ASTM D 1238, Condición a 190 °C/2,16 kg (g/10 minutos).

La distribución del peso molecular (Mw/Mn) se mide usando la cromatografía de permeación en gel (CPG). En particular, se usan mediciones de CPG convencionales para determinar el peso molecular promedio en peso (Mw) y promedio en número (Mn) del polímero y para determinar la Mw/Mn. El sistema cromatográfico de permeación en gel consiste en un instrumento de Polymer Laboratories modelo PL-210 o un instrumento de Polymer Laboratories modelo PL-220. Los compartimentos de columna y carrusel se hacen funcionar a 140 °C. Se usan tres columnas Mixed-B de 10 µm (micrómetros) de Polymer Laboratories. El disolvente es 1,2,4 triclorobenceno. Las muestras se preparan a una concentración de 0,1 gramos de polímero en 50 mililitros de disolvente que contiene 200 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT). Las muestras se preparan mediante agitación ligera durante 2 horas a 160 °C. El volumen de inyección usado es de 100 microlitros y el caudal es de 1,0 ml/minuto.

La calibración del conjunto de columnas de CPG se realiza con 21 patrones de poliestireno de distribución del peso molecular estrecha con pesos moleculares que varían de 580 a 8.400.000, dispuestos en 6 mezclas de tipo “cóctel” con al menos una década de separación entre los pesos moleculares individuales. Los patrones se adquieren de Polymer Laboratories (Shropshire, Reino Unido). Los patrones de poliestireno se preparan a 0,025 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares iguales o superiores a 1.000.000 y 0,05 gramos en 50 mililitros de disolvente para pesos moleculares inferiores a 1.000.000. Los patrones de poliestireno se disuelven a 80 °C con agitación suave durante 30 minutos. Las mezclas de patrones estrechos se analizan primero y en orden decreciente del componente de mayor peso molecular para minimizar la degradación. Los pesos moleculares pico estándar de poliestireno se convierten en pesos moleculares de polietileno mediante la siguiente ecuación (como se describe en Williams y Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)):

$$M_{\text{polipropileno}} = 0,645(M_{\text{poliestireno}}).$$

Los cálculos del peso molecular equivalente de polipropileno se realizan usando el software Viscotek TriSEC, versión 3.0.

Un “polímero basado en olefina”, como se usa en la presente descripción, es un polímero que contiene más del 50 por ciento en peso de monómero de olefina polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables).

y, opcionalmente, puede contener al menos un comonomero. Los ejemplos no limitativos de polímeros basados en olefina incluyen polímeros basados en etileno y polímeros basados en propileno.

5 Un "polímero" es un compuesto preparado mediante la polimerización de monómeros, ya sean del mismo tipo o de otro tipo, que en forma polimerizada proporcionan las "unidades" o "unidades mer" múltiples y/o repetitivas que constituyen un polímero. Por lo tanto, el término genérico polímero abarca el término homopolímero, usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término copolímero, usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de al menos dos tipos de monómeros. Este también abarca todas las formas de copolímero, por ejemplo, aleatorio, en bloque, etc. Las expresiones "polímero de etileno/ α -olefina" y "polímero de propileno/ α -olefina" son indicativas del copolímero, como se ha descrito anteriormente, preparado a partir de la polimerización de etileno o propileno, respectivamente, y uno o más monómeros de α -olefina polimerizables adicionales. Cabe señalar que, aunque frecuentemente se hace referencia a un polímero como "preparado a partir de" uno o más monómeros especificados, "basado en" un monómero o tipo de monómero especificado, "que contiene" un contenido de monómero especificado o similar, en este contexto, el término "monómero" se entiende que se refiere al remanente polimerizado del monómero especificado y no a las especies no polimerizadas. En general, en la presente descripción se hace referencia a polímeros basados en "unidades" que son la forma polimerizada de un monómero correspondiente.

20 Un "polímero basado en propileno" es un polímero que contiene más del 50 por ciento en peso de monómero de propileno polimerizado (basado en la cantidad total de monómeros polimerizables) y, opcionalmente, puede contener al menos un comonomero.

Descripción detallada

25 La presente descripción proporciona una bolsa autoclavable. En una realización, la bolsa autoclavable incluye una película multicapa con al menos tres capas. La película multicapa incluye

30 (A) una capa exterior que comprende una mezcla de un polímero basado en propileno y un copolímero de bloques estirénico;

(B) una capa de sellado que comprende una mezcla de polímero basado en propileno y un copolímero de bloques estirénico; y

35 (C) una capa central ubicada entre la capa exterior (A) y la capa de sellado (B). La capa central es una mezcla de

(1) del 65 % en peso al 75 % en peso de un polímero basado en propileno, en donde el polímero basado en propileno es un copolímero de propileno/ α -olefina,

40 (2) del 20 % en peso al 30 % en peso de un polímero basado en etileno, en donde el polímero basado en etileno es un elastómero basado en etileno, y

(3) del 3 % en peso al 7 % en peso de un material compuesto de bloques cristalino (CBC) que comprende:

45 (i) un polímero de etileno cristalino (CEP);

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

50 (iii) un copolímero de bloques que comprende

(a) un bloque de etileno cristalino (CEB) y

(b) un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB),

55 en donde el CEB del copolímero de bloques (iii) tiene la misma composición que el CEP en el material compuesto de bloques y el CAOB del copolímero de bloques (iii) tiene la misma composición que el CAOP del material compuesto de bloques, en donde el porcentaje en peso agregado del copolímero de propileno/ α -olefina, el porcentaje en peso del elastómero basado en etileno y el porcentaje en peso del CBC suponen un 100 % y el porcentaje en peso se basa en el peso total de la capa central,

60 en donde la capa central (C) carece de estireno.

1. Bolsa autoclavable

65 Haciendo referencia a los dibujos, e inicialmente a la Fig. 1, se muestra una bolsa autoclavable que se indica generalmente con el número de referencia 10. Tal como se usa en la presente descripción, "una bolsa autoclavable"

es un envase flexible que puede permanecer hermético y sellado tras la exposición a temperaturas de entre 120 °C-135 °C, solo o en combinación con una presión de hasta 500 kPa durante 30-80 minutos. En consecuencia, la expresión “después de autoclavar” se refiere a la bolsa después de que la bolsa se haya sometido a un proceso de esterilización en autoclave que expone a la bolsa a temperaturas de 110 °C-135 °C, sola o junto con vapor y/o una presión de hasta 500 kPa durante 30-80 minutos. La bolsa autoclave 10 incluye dos láminas 12A y 12B de película multicapa, unidas y termoselladas entre sí alrededor de sus respectivas periferias mediante termosellado 14. El termosellado 14 puede extenderse a lo largo de toda la periferia común de las láminas 12A, 12B. Alternativamente, el termosellado 14 puede extenderse a lo largo de una parte de la periferia común de las láminas 12A, 12B. Se define un espacio 16 de almacenamiento por el área comprendida entre las dos láminas 12A, 12B y dentro del termosellado 14. El espacio de almacenamiento 16 está aislado del entorno circundante y contiene el contenido 18 de la bolsa autoclavable, por ejemplo, comestibles o medicamentos. Si bien se describe que el envase tiene dos láminas 12A, 12B, se entiende que podría usarse una sola lámina. La lámina individual podría plegarse sobre sí misma para formar las dos capas. Después, los tres bordes desconectados se termosellarían después de introducir el contenido entre las capas plegadas.

En una realización, la bolsa autoclavable 10 es una bolsa IV e incluye uno o más puertos (puerto de inyección y/o puerto de descarga) intercalados entre las láminas 12A, 12B y termosellados perpendicularmente a través de la periferia común de las láminas 12A, 12B.

Las láminas 12A, 12B de la bolsa autoclavable 10 se fabrican a partir de una película multicapa 20 que tiene al menos tres capas. La película multicapa 20 incluye una capa exterior A, una capa de sellado B y una capa central C. La capa central C está ubicada entre la capa exterior A y la capa de sellado B. El contacto entre las capas A, B y C puede ser “directo” (contacto inmediato y/o íntimo) o “indirecto” (capa adhesiva intermedia y/o estructura intermedia entre las capas de película).

En una realización, la capa exterior A está en contacto indirecto con la capa central C y la capa central C está en contacto indirecto con la capa de sellado B. Están presentes una o más capas adicionales (capa(s) de adhesivo de coextrusión y/o capa(s) intermedia(s)) entre la capa exterior A y la capa central C. Están presentes una o más capas adicionales (capa(s) de adhesivo de coextrusión y/o capa(s) intermedia(s)) entre la capa central C y la capa de sellado B.

En una realización, la película multicapa 20 incluye la capa exterior A en contacto directo con la capa central C, y la capa central C en contacto directo con la capa de sellado B, lo que produce una configuración de capa A/C/B. No existen capas intermedias entre la capa exterior A y la capa central C. Similarmente, no existen capas intermedias entre la capa central C y la capa de sellado B. Las capas de sellado B se oponen entre sí y forman el termosellado 14 a lo largo de una periferia común 15 de la bolsa autoclavable 10.

Los espesores de las capas A, B y C pueden ser iguales o diferentes. En una realización, el espesor de al menos dos de la capa exterior, la capa de sellado y la capa central es diferente. En una realización adicional, el espesor de la capa exterior es el mismo que el espesor de la capa de sellado.

2. Capa exterior

La película multicapa incluye una capa exterior A. La capa exterior es la capa más externa de la película multicapa. De este modo, la capa exterior es la capa más alejada del contenido 18 de la bolsa autoclavable. La capa exterior está compuesta por una mezcla polimérica de un polímero a base de propileno y un copolímero de bloques a base de estireno.

A. Polímero basado en propileno

La capa exterior incluye un polímero basado en propileno. Un “polímero basado en propileno” es un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno/ α -olefina. El polímero basado en propileno se puede preparar con catalizadores de Ziegler-Natta, a base de cromo, de geometría forzada o de metalloceno en reactores de suspensión, reactores de fase gaseosa o reactores de solución.

El copolímero de propileno/ α -olefina puede incluir propileno y uno o más comonómeros de α -olefina C₂ o C₄-C₂₀, o α -olefina C₄-C₈. El(Los) comonómero(s) puede(n) ser lineal(es) o ramificado(s). Los ejemplos no limitativos de comonómeros adecuados incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno. El copolímero de propileno/ α -olefina incluye al menos 50 por ciento en peso de propileno polimerizado en el mismo, o al menos 70 por ciento en peso, o al menos 80 por ciento en peso, o al menos 85 por ciento en peso, o al menos 90 por ciento en peso, o al menos 95 por ciento en peso de propileno en forma polimerizada.

Los ejemplos no limitativos de polímeros basados en propileno adecuados para la capa A incluyen un homopolímero de propileno (hPP), un copolímero aleatorio de propileno/ α -olefina (rPP), un copolímero de propileno de impacto (hPP + al menos un modificador de impacto elastomérico) (ICPP) o polipropileno de alto impacto (HIPP), polipropileno de

alta resistencia a la fusión (HMS-PP), polipropileno isotáctico (iPP), polipropileno sindiotáctico (sPP), terpolímero de propileno/etileno/buteno y combinaciones de los mismos.

5 En una realización, el polímero basado en propileno es un homopolímero de propileno que tiene una, algunas o todas de las siguientes propiedades:

(i) una densidad de 0,900 g/cc o de 0,905 g/cc a 0,907 g/cc o 0,91 g/cc, y/o

10 (ii) una temperatura de fusión, T_m , superior a 155 °C; y/o

(iii) un caudal en estado fundido (MFR) de 0,5 g/10 min, o 1,0 g/10 min o 3,0 g/10 min o 5,0 g/10 min a 6,0 g/10 min, o 7,0 g/10 min o 8,0 g/10 min.

15 En una realización, el polímero basado en propileno de la capa exterior es un homopolímero de propileno que tiene una densidad de 0,900 g/cc y un MFR de 6,0/10 min, o 6,5 g/10 min, o 7,0 g/10 min, o 7,5 g/10 min a 8,0 g/10 min, o 8,5 g/10 min.

20 Un ejemplo no limitativo de un homopolímero de propileno adecuado es Purell HP570M, comercializado por LyondellBasell Industries.

En una realización, el polímero basado en propileno es un terpolímero de propileno/etileno/buteno que tiene una o todas las siguientes propiedades;

25 (i) una temperatura de fusión, T_m , de 135 °C o 137 °C, o 140 °C a 143 °C o 145 °C; y/o

(ii) un caudal en estado fundido (MFR) de 0,5 g/10 min, o 1,0 g/10 min, o 3,0 g/10 min o 5,0 g/10 min a 6,0 g/10 min, o 7,0 g/10 min o 8,0 g/10 min.

30 B. Copolímero de bloques estirénico

La capa exterior también incluye un copolímero de bloques estirénico. Un “copolímero de bloques estirénico” es un elastómero que tiene al menos un segmento bloque de un monómero estirénico junto con otro segmento bloque de otro comonómero. Se muestra la estructura del monómero estirénico (estireno) como Estructura (1), más adelante.

35 Estructura (1)



La estructura del copolímero de bloques de estireno puede ser de tipo lineal o radial, y del tipo dibloque o tribloque.

40 Los ejemplos no limitativos de copolímeros de bloque estirénicos adecuados incluyen copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímeros de bloque de estireno-isobutileno-estireno (SIBS), copolímeros de bloque de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS) y las mezclas de los mismos. Los copolímeros de bloque estirénicos están disponibles de Dexco Polymers con la marca comercial VECTOR®, en Kraton Corporation con la marca comercial KRATON® (por ejemplo, KRATON® FG1901 G) y de Dynasol, con la marca comercial SOLPRENE® 4114A, 4213A y similares.

50 La capa exterior incluye del 80 % en peso, o del 85 % en peso al 90 % en peso al 95 % en peso de polímero basado en propileno y una cantidad recíproca del copolímero de bloques estirénico, o del 20 % en peso, o del 15 % en peso al 10 % en peso o el 5 % en peso del copolímero de bloques estirénico. Se entiende que el porcentaje en peso agregado del polímero basado en propileno y el porcentaje en peso del copolímero de bloques estirénico producen el 100 por ciento en peso. El porcentaje en peso se basa en el peso total de la capa exterior. En una realización, la capa exterior A incluye un homopolímero de propileno y un SEBS, cada uno en los porcentajes en peso respectivos anteriores.

55 3. Capa de sellado B

60 La película multicapa incluye una capa de sellado B. La capa de sellado es la capa más interna de la película multicapa. De este modo, la capa de sellado es la capa en contacto directo con el contenido 18 de la bolsa autoclavable. La capa de sellado está compuesta por una mezcla polimérica de un polímero a base de propileno y un copolímero de bloques de estireno.

El polímero basado en propileno puede ser cualquier polímero basado en propileno que se ha descrito anteriormente con respecto a la capa exterior. Similarmente, el copolímero de bloques estirénico para la capa de sellado puede ser cualquier copolímero de bloques estirénico como se ha descrito anteriormente con respecto a la capa exterior.

- 5 En una realización, el copolímero de bloques estirénico en la capa exterior A es el mismo que el copolímero de bloques estirénico en la capa de sellado B.

10 En una realización, el polímero basado en propileno en la capa de sellado es un copolímero de propileno/ α -olefina. El copolímero de propileno/ α -olefina incluye uno o más comonómeros de α -olefina C₂ o C₄₋₆. En una realización adicional, el copolímero de propileno/ α -olefina es un copolímero de propileno/etileno que tiene del 3 % en peso, o el 4 % en peso, o el 5 % en peso, o el 6 % en peso, o el 7 % en peso al 8 % en peso, o el 9 % en peso, o el 10 % en peso, o el 11 % en peso, o el 12 % en peso, o el 13 % en peso, o el 14 % en peso o el 15 % en peso de comonómero de etileno (basado en el peso total del interpolímero de propileno/ α -olefina).

- 15 En una realización, el polímero basado en propileno en la capa de sellado es un terpolímero de propileno/ α -olefina compuesto de propileno, comonómero de etileno y también comonómero de buteno.

20 En una realización, el copolímero de propileno/ α -olefina es un copolímero de propileno/etileno con del 3 % en peso a menos del 5 % en peso de comonómero de etileno y que tiene una, algunas o todas de las siguientes propiedades:

- (i) una densidad de 0,880 g/cc, o 0,885 g/cc o de 0,890 g/cc a 0,895 g/cc o 0,900 g/cc; y/o
- (ii) una temperatura de fusión, T_m, de 130 °C o 135 °C a 140 °C, o 145 °C; y/o
- 25 (iii) un caudal en estado fundido de 0,5 g/10 min, o 1,0 g/10 min, o 1,5 g/10 min, o 2,0 g/10 min, o 2,5 g/10 min a 3,0 g/10 min, o 3,5 g/10 min, o 4,0 g/10 min, o 4,5 g/10 min, o 5,0 g/10 min, a 5,5 g/10 min, o 6,0 g/10 min, o 6,5 g/10 min, o 7,0 g/10 min, o 7,5 g/10 min, o 8,0 g/10 min.

30 Dichos interpolímeros de propileno/ α -olefina están disponibles comercialmente de Lyonbasell, con el nombre comercial Purell.

35 La capa de sellado B incluye del 80 % en peso, o del 85 % en peso al 90 % en peso, o el 95 % en peso del copolímero de propileno/ α -olefina y una cantidad recíproca del copolímero de bloques estirénico, o del 20 % en peso, o del 15 % en peso al 10 % en peso, o el 5 % en peso del copolímero de bloques estirénico. El porcentaje en peso se basa en el peso total de la capa de sellado. En una realización, la capa de sellado B incluye un copolímero de propileno/etileno y un SEBS, cada uno en los porcentajes en peso respectivos anteriores.

4. Capa central C

40 La capa central es una mezcla del 65 % en peso al 75 % en peso de un polímero basado en propileno, en donde el polímero basado en propileno es un copolímero de propileno/ α -olefina, del 20 % en peso al 30 % en peso de un polímero basado en etileno, en donde el polímero basado en etileno es un elastómero basado en etileno, y del 3 % en peso al 7 % en peso de un material compuesto de bloques cristalino. La capa central está exenta, o está desprovista de cualquier otro modo de, estireno. En otras palabras, el monómero estirénico de la Estructura (1) está ausente de la

45 capa central C.

A. Polímero basado en propileno

50 El polímero basado en propileno es un copolímero de propileno/ α -olefina, como se ha descrito anteriormente. En una realización, el polímero basado en propileno es un comonómero de propileno/ α -olefina que tiene uno o más comonómeros de α -olefina C₂ o C_{4-C8}. Los ejemplos no limitativos de comonómeros adecuados incluyen etileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

55 En una realización, el comonómero de propileno/ α -olefina en la capa central es un copolímero de propileno/etileno con del 3 % en peso a menos del 5 % en peso de comonómero de etileno y que tiene una, algunas o todas de las siguientes propiedades:

- (i) una densidad de 0,880 g/cc o de 0,885 g/cc o de 0,890 a 0,895 g/cc o 0,90 g/cc; y/o
- 60 (ii) una temperatura de fusión, T_m, de 130 °C o 135 °C, o 140 °C a 145 °C o 150 °C; y/o
- (iii) un caudal en estado fundido de 0,5 g/10 min, o 1,0 g/10 min, o 1,5 g/10 min, o 2,0 g/10 min, o 2,5 g/10 min a 3,0 g/10 min, o 3,5 g/10 min, o 4,0 g/10 min, o 4,5 g/10 min, o 5,0 g/10 min, a 5,5 g/10 min, o 6,0 g/10 min, o 6,5 g/10 min, o 7,0 g/10 min, o 7,5 g/10 min o 8,0 g/10 min.
- 65

Dichos interpolímeros de propileno/α-olefina están disponibles comercialmente de Lyonbasell, con el nombre comercial Purell.

B. Polímero basado en etileno

La capa central también incluye un polímero basado en etileno.

El polímero basado en etileno es un elastómero basado en etileno. Un “elastómero”, es un polímero similar al caucho que se puede estirar hasta al menos el doble de su longitud original y que se retrae muy rápidamente hasta aproximadamente su longitud original cuando se libera la fuerza que ejerce el estirado. Un elastómero tiene un módulo de elasticidad de aproximadamente 68,95 MPa (10.000 psi) o menos y un alargamiento usualmente superior al 200 % en el estado no reticulado a temperatura ambiente usando el método de la norma ASTM D638. Un “elastómero basado en etileno” es un elastómero que comprende al menos un 50 % en peso de unidades derivadas de etileno, con las propiedades elastoméricas anteriores.

En una realización, el elastómero basado en etileno es un polímero de etileno/α-olefina sustancialmente lineal. Un interpolímero de etileno/α-olefina (SLEP) sustancialmente lineal es un polímero homogéneamente ramificado y se describe en las patentes US-5.272.236; 5.278.272; 6.054.544; 6,335,410 y 6,723,810. Los interpolímeros de etileno/α-olefina sustancialmente lineales tienen ramificación de cadena larga. Las ramificaciones de cadena larga tienen la misma distribución de comonomero que la estructura principal de polímero, y pueden tener aproximadamente la misma longitud que la longitud de la cadena principal de 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 carbono de una ramificación de cadena corta, formada a partir de la incorporación de un comonomero en la estructura principal del polímero.

Algunos polímeros pueden sustituirse con 0,01 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales a 3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales, más preferiblemente desde 0,05 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales hasta 2 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales y especialmente desde 0,3 ramificaciones de cadena larga por 1000 carbonos totales hasta 1 ramificación de cadena larga por 1000 carbonos totales.

La ramificación de cadena larga se puede determinar mediante el uso de espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C, y se puede cuantificar utilizando el método de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2 &3), 1989, págs. 285-297). Otros dos métodos son la cromatografía de permeación en gel, acoplada con un detector de dispersión de luz láser de bajo ángulo (GPCLALLS) 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, se ha documentado bien en la bibliografía. Véanse, 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) págs. 103-112.

En una realización, el elastómero basado en etileno es un copolímero de etileno/α-olefina C₄-C₈ que tiene las propiedades elastoméricas anteriores. En una realización adicional, el comonomero de α-olefina es una α-olefina C₄-C₈ seleccionada entre 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno.

En una realización, el elastómero basado en etileno es un copolímero de etileno/α-olefina C₄-C₈ que tiene una, algunas o todas de las siguientes propiedades:

- (i) una densidad de 0,860 g/cc, o 0,870 g/cc o 0,880 g/cc a 0,885 g/cc, o 0,890 o 0,895 o menos de 0,900 g/cc; y/o
- (ii) una temperatura de ablandamiento vicat de 40 °C, o 45 °C, o 50 °C, o 55 °C, o 60 °C, o 61 °C, o 62 °C a 63 °C, o 64 °C, o 65 °C; y/o
- (iii) una temperatura de fusión, T_m, de 50 °C, o 55 °C, o 60 °C, o 63 °C, o 65 °C, o 67 °C, o 69 °C a 70 °C, o 72 °C, o 73 °C a 75 °C, o 77 °C, o 79 °C, o 80 °C; y/o
- (iv) un índice de fluidez de 0,5 g/10 min, o 1,0 g/10 min, o 1,5 g/10 min, o 2,0 g/10 min, o 2,5 g/10 min a 3,0 g/10 min, o 3,5 g/10 min, o 4,0 g/10 min, o 4,5 g/10 min, o 5,0 g/10 min, o 6,0 g/10 min, o 7,0 g/10 min, o 7,5 g/10 min, o 8,0 g/10 min.

Los ejemplos no limitativos de elastómeros basados en etileno adecuados incluyen polímeros comercializados con los nombres comerciales ENGAGE™ y AFFINITY™ (cada uno de los cuales es un SLEP) disponibles en The Dow Chemical Company.

C. Material compuesto de bloques cristalino

La capa central (C) incluye un material compuesto de bloques cristalino (o "CBC"). El término "copolímero de bloques" o "copolímero segmentado" se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") unidos de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que se unen de extremo a extremo (unidas covalentemente) con respecto a la funcionalidad polimerizada, más que en forma colgante o injertada. En una realización, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado en los mismos, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tipo de cristalinidad (por ejemplo, polietileno frente a polipropileno), el tamaño del cristalito atribuible a un polímero de dicha composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctica o sindiotáctica), la regiorregularidad o regioirregularidad, la cantidad de ramificación, incluida la ramificación de cadena larga o la hiperramificación, la homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros en bloque de la presente descripción se caracterizan por distribuciones únicas tanto de la polidispersidad del polímero (M_w/M_n) como de la distribución de la longitud de los bloques, debido, en una realización, al efecto de uno o varios agentes de transporte en combinación con el catalizador o los catalizadores.

El término "material compuesto de bloques cristalinos" (CBC) (que incluye el término "material compuesto de copolímeros de bloques cristalinos") se refiere a un material compuesto que comprende tres partes: un polímero basado en etileno cristalino (CEP), un polímero basado en alfa-olefina cristalina (CAOP) y un copolímero de bloques que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB), en donde el CEB del copolímero de bloques tiene la misma composición que el CEP en el material compuesto de bloques y el CAOB del copolímero de bloques tiene la misma composición que el CAOP del material compuesto de bloques. Las tres partes están presentes juntas como un solo componente. Además, la división de la composición entre la cantidad de CEP y CAOP será la misma que entre los bloques correspondientes en el copolímero de bloques. Los copolímeros en bloque pueden ser lineales o ramificados. Más específicamente, cada uno de los segmentos bloque respectivos puede contener ramificaciones de cadena larga, pero el segmento del copolímero de bloques es sustancialmente lineal en lugar de contener bloques injertados o ramificados. Cuando se produce en un proceso continuo, el material compuesto de bloques cristalino posee deseablemente una relación M_w/M_n de 1,7 a 15, o de 1,8 a 10, o de 1,8 a 5, o de 1,8 a 3,5. Dicho material compuesto de bloques cristalinos se describe, por ejemplo, en las siguientes solicitudes de patente presentadas: PCT/US11/41189; US 13/165054; PCT/US11/41191; US 13/165073; PCT/US11/41194; y US 13/165096; presentadas todas el 21 de junio de 2011 con respecto a las descripciones de los compuestos en bloque cristalinos, los procesos para fabricarlos y los métodos para analizarlos.

El CAOB se refiere a bloques muy cristalinos de unidades de alfa olefina polimerizadas en los que el monómero está presente en una cantidad de 90 por ciento en moles, o 93 por ciento en moles, o 95 por ciento en moles a 96 por ciento en moles, o 97 por ciento en moles, o 98 por ciento en moles, o 99 por ciento en moles, o 100 por ciento en moles. En otras palabras, el contenido de comonomero en los CAOB es del 10 por ciento en moles, o del 7 por ciento en moles, o del 5 por ciento en moles al 4 por ciento en moles, o del 3 por ciento en moles, o del 2 por ciento en moles, o del 1 por ciento en moles, o del 0 por ciento en moles. Los CAOB con cristalinidad de propileno tienen puntos de fusión correspondientes de 80 °C, o 85 °C, o 90 °C, o 95 °C a 100 °C, o 105 °C, o 110 °C, o 115 °C o 120 °C. En una realización, el CAOB comprende todas, o sustancialmente todas, las unidades de propileno.

El CEB, por otro lado, se refiere a bloques de unidades de etileno polimerizado en los que el contenido de comonomero es del 0 % en moles, o más del 0 % en moles, o el 1 % en moles, o el 3 % en moles, o el 5 % en moles, al 7 % en moles, o el 9 % en moles, o el 10 % en moles. Dicho CEB tiene un punto de fusión correspondiente de 75 °C, o 90 °C a 95 °C o 100 °C.

Los segmentos "duros" se refieren a bloques muy cristalinos de unidades polimerizadas en los que el monómero está presente en una cantidad de más del 90 % en moles, o el 93 % en moles, o el 95 % en moles al 97 % en moles, o el 98 % en moles, o el 99 % en moles, o el 100 % en moles. En otras palabras, el contenido de comonomero en los segmentos duros es del 0 % en moles, o el 1 % en moles, o el 2 % en moles, o el 5 % en moles al 7 % en moles, o el 10 % en moles. En una realización, los segmentos duros comprenden todas o sustancialmente todas las unidades de propileno. Los segmentos "blandos", por otro lado, se refieren a bloques amorfos, sustancialmente amorfos o elastoméricos de unidades polimerizadas en los que el contenido de comonomero es de más del 10 % en moles, o del 20 % en moles, o del 33 % en moles al 70 % en moles, o del 80 % en moles, o menos del 90 % en moles.

En una realización, el CBC se prepara 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 la polimerización por adición, un cocatalizador y un agente de transporte de cadenas, caracterizándose dicho proceso por la formación de al menos algunas de las cadenas poliméricas 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 funciona en condiciones de polimerización de flujo pistón. En una realización adicional, el CBC comprende una fracción de polímero en bloque que posee una distribución más probable de longitudes de bloque.

ES 2 980 965 T3

Los procesos adecuados útiles para producir los materiales compuestos en bloques y los materiales compuestos en bloques cristalinos se pueden encontrar, por ejemplo, en la publicación de solicitud de patente US-2008/0269412, publicada el 30 de octubre de 2008.

5 Cuando se produce un polímero en bloque que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB) en dos reactores o zonas, es posible producir el CEB en el primer reactor o zona y el CAOB en el segundo reactor o zona o producir el CAOB en el primer reactor o zona y el CEB en el segundo reactor o zona. Es más ventajoso producir CEB en el primer reactor o zona con un agente de transporte de cadena nuevo añadido. La presencia de niveles elevados de etileno en el reactor o zona que produce CEB típicamente conducirá a un peso molecular mucho mayor en ese reactor o zona que en la zona o reactor que produce CAOB. El nuevo agente de transporte de cadena reducirá el peso molecular (MW) del polímero en el reactor o zona productora de CEB, lo que conducirá a un mejor equilibrio general entre la longitud de los segmentos CEB y CAOB.

10 Cuando se hacen funcionar reactores o zonas en serie, es necesario mantener diversas condiciones de reacción de modo que un reactor produzca CEB y el otro reactor produzca CAOB. El arrastre 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 recirculación de solventes y monómeros se minimiza preferiblemente. Hay muchas operaciones unitarias posibles para eliminar este etileno, pero dado que el etileno es más volátil que las alfaolefinas superiores, una forma sencilla es eliminar gran parte del etileno sin reaccionar mediante una etapa de evaporación instantánea reduciendo la presión del efluente del reactor que produce CEB y eliminando el etileno por evaporación instantánea. Otro enfoque consiste en evitar operaciones unitarias adicionales y utilizar la reactividad mucho mayor del etileno frente a las alfaolefinas superiores, de modo que la conversión de etileno en el reactor CEB se acerque al 100 %. La conversión global de monómeros en los reactores se puede controlar manteniendo la conversión de alfa olefinas a un nivel alto (90 a 95 %).

15 Los catalizadores y precursores de catalizadores adecuados para su uso en la preparación de CBC incluyen complejos metálicos tales como los descritos en el documento WO2005/090426, en particular, los descritos a partir de la página 20, línea 30, hasta la página 53, línea 20. Los catalizadores adecuados se describen también en los documentos US-2006/0199930; US 2007/0167578; US 2008/0311812; US 7.355.089 B2; o en el documento WO 2009/012215.

20 En una realización, los CBC comprenden propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y uno o más comonómeros. Los polímeros en bloque de los CBC comprenden en forma polimerizada propileno y etileno y/o uno o más comonómeros de α -olefina C₄₋₂₀, y/o uno o más comonómeros copolimerizables adicionales o comprenden 4-metil-1-penteno y etileno y/o uno o más comonómeros de α -olefina C₄₋₂₀, o comprenden 1-buteno y etileno, propileno y/o uno o más comonómeros de α -olefina C_{5-C₂₀} y/o uno o más comonómeros copolimerizables adicionales. Otros comonómeros adecuados se seleccionan entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos vinílicos halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno.

25 El contenido de comonómero en los CBC resultantes puede medirse utilizando cualquier técnica adecuada, tales como, por ejemplo, las técnicas basadas en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Es muy deseable que algunos o todos los bloques poliméricos comprendan polímeros amorfos o relativamente amorfos, tales como copolímeros de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y un comonómero, especialmente copolímeros aleatorios de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno con etileno, y cualquier bloque polimérico restante (segmentos duros), si lo hubiera, comprenda predominantemente propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno en forma polimerizada. Dichos segmentos son polipropileno, polibuteno o poli-4-metil-1-penteno muy cristalinos o estereoespecíficos, especialmente homopolímeros isotácticos.

30 En una realización, el copolímero de bloques del CBC comprende de 10, o 20 o 30, o 40 a 50, o 60, o 70, o 80, o 90 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros, y de 90, o 80, o 70, o 60 a 50, o 40, o 30, o 20 o 10 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos). Dentro de los segmentos blandos, el porcentaje en moles de comonómero puede oscilar entre el 10 % en moles, o el 20 % en moles, o el 30 % en moles, o el 33 % en moles hasta el 75 % en moles, o el 80 % en moles, o el 90 % en moles. En el caso en donde el comonómero sea etileno, el etileno está presente en una cantidad del 10 % en moles, o el 20 % en moles, o el 30 % en moles, o el 33 % en moles al 75 % en moles, o el 80 % en moles, o el 90 % en moles.

35 En una realización, los copolímeros comprenden segmentos duros desde el 90 % en moles, o el 91 % en moles, o el 93 % en moles, o del 95 % en moles al 97 % en moles, o el 99 % en moles, o el 100 % en moles de propileno. Dichos segmentos duros tienen puntos de fusión correspondientes que son de 80 °C, o 90 °C, o 100 °C a 105 °C, o 110 °C, o 115 °C, o 120 °C o 125 °C.

40 En una realización, los CBC tienen una T_m de más de 100 °C, o 105 °C, o 110 °C a 115 °C, o 120 °C o 125 °C. El MFR del material compuesto de bloques es de 0,1 g/10 min, o 30 g/10 min, o 50 g/10 min a 100 g/10 min, o 1000 g/10 min.

45 En una realización, los CBC comprenden etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y, opcionalmente, uno o más comonómeros en forma polimerizada. Los copolímeros en bloque de los materiales compuestos en bloques cristalinos comprenden en forma polimerizada etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y, opcionalmente, uno o más

comonómeros de α -olefina C4-20. Otros comonómeros adecuados se seleccionan entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos vinílicos halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno.

5 El contenido de comonómero en los polímeros de material compuesto de bloques resultantes puede medirse mediante cualquier técnica adecuada, siendo preferibles las técnicas basadas en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

10 En una realización, los polímeros de materiales compuestos en bloques cristalinos comprenden del 0,5, o del 49 al 79, o 95 % en peso de CEP, del 0,5, o del 49 al 79, o 95 % en peso de CAOP y del 5, o del 20 al 50 o 99 % en peso de copolímero de bloques. Los porcentajes en peso se basan en el peso total del material compuesto de bloques cristalinos. La suma de los porcentajes en peso de CEP, CAOP y copolímero de bloques es igual al 100 %.

15 En una realización, el copolímero de bloques del CBC comprende del 5 al 95 por ciento en peso de bloques de etileno cristalinos (CEB) y del 95 al 5 por ciento en peso de bloques de alfa-olefina cristalina (CAOB). Pueden comprender del 10 % en peso al 90 % en peso de CEB y del 90 % en peso al 10 % en peso de CAOB. Los copolímeros en bloque pueden comprender del 25 al 75 % en peso de CEB y del 75 al 25 % en peso de CAOB. Los copolímeros en bloque pueden comprender del 30 al 70 % en peso de CEB y del 70 al 30 % en peso de CAOB.

20 En una realización, el material compuesto de bloques cristalinos tiene un índice de material compuesto de bloques cristalinos (CBCI), tal como se define a continuación, que es superior a cero pero inferior a 0,4 o de 0,1 a 0,3. En otras realizaciones, el CBCI es mayor que 0,4 y hasta 1,0. En algunas realizaciones, el CBCI está en el intervalo de 0,1 a 0,9, de 0,1 a 0,8, de 0,1 a 0,7 o de 0,1 a 0,6. Además, el CBCI puede estar en el intervalo de 0,4 a 0,7, de 0,5 a 0,7 o de 0,6 a 0,9. En algunas realizaciones, el CBCI está en el intervalo de 0,3 a 0,9, de 0,3 a 0,8, o de 0,3 a 0,7 de 0,3 a 0,6, de 0,3 a 0,5 o de 0,3 a 0,4. En otras realizaciones, el CBCI está en el intervalo de 0,4 a 1,0, de 0,5 a 1,0, o de 0,6 a 1,0, de 0,7 a 1,0, de 0,8 a 1,0 o de 0,9 a 1,0.

La capa central está exenta de estireno, o está exenta de otro modo de un copolímero de bloques estirénico.

30 La capa central está exenta de estireno y la capa central incluye:

- (1) del 65 % en peso al 70 % en peso o 75 % en peso de copolímero de propileno/ α -olefina;
- (2) del 20 % en peso al 25 % en peso o 30 % en peso de elastómero basado en etileno; y
- 35 (3) del 3 % en peso al 5 % en peso, o 7 % en peso de CBC.

Se entiende que el porcentaje en peso agregado del copolímero de propileno/ α -olefina, el porcentaje en peso del elastómero basado en etileno y el porcentaje en peso del CBC dan como resultado el 100 % en peso. El porcentaje en peso se basa en el peso total de la capa central.

40 5. Película multicapa

En una realización, la película multicapa incluye

- 45 del 5 % en volumen al 15 % en volumen de la capa A,
- del 5 % en volumen al 15 % en volumen de la capa B; y
- 50 del 70 % en volumen al 90 % en volumen de la capa C.

En una realización, la película multicapa de la bolsa autoclavable incluye de un 5 % en volumen, o de un 10 % en volumen a un 15 % en volumen de la capa A, y la capa A está compuesta de un 80 % en peso a un 90 % en peso de homopolímero de propileno y de un 20 % en peso a un 10 % en peso de copolímero de bloques basado en estireno;

55 de un 5 % en volumen, o de un 10 % en volumen a un 15 % en volumen de la capa B, y la capa B está compuesta de un 80 % en peso a un 90 % en peso de copolímero de propileno/etileno y de un 20 % en peso a un 10 % en peso de copolímero de bloques basado en estireno.

60 de un 70 % en volumen, o de un 80 % en volumen a un 90 % en volumen de la capa C, y la capa C está compuesta por

- (1) de un 65 % en peso a un 75 % en peso de copolímero de propileno/ α -olefina,
- (2) de un 20 % en peso a un 30 % en peso de elastómero basado en etileno,
- 65 (3) de un 3 % en peso a un 7 % en peso del CBC (a continuación en la memoria, *Película 1*).

ES 2 980 965 T3

En una realización, la *Película 1* tiene un valor de turbidez (después de la esterilización) de 4, o 5, o 6 a 7, o 8, o menos de 9.

- 5 En una realización, la *Película 1* tiene un valor de turbidez (después de la esterilización) de 4, o 5, o 6 a 7, o 8 o menos de 9, y la *Película 1* tiene una resistencia al impacto de un dardo (a -10 °C) de 0,6 Julios (J) o 0,8 J a 1,2 J, o 1,5 J.

En una realización, la bolsa autoclavable 10 está exenta de arrugas, o sustancialmente exenta de arrugas, después de la esterilización.

- 10 La bolsa autoclavable 10 está diseñada para soportar una temperatura máxima aplicada en el intervalo de 120 a 135 °C (o cualquier valor individual o subintervalo en la misma) durante 30 a 90 minutos sin una degradación significativa.

- 15 La bolsa autoclavable puede comprender dos o más realizaciones como las descritas en la presente descripción.

A modo de ejemplo, y no como limitación, se proporcionan ejemplos de la presente descripción.

Ejemplos

- 20 En la Tabla 1 siguiente se proporcionan los materiales usados en los ejemplos de la invención y en las muestras comparativas.

Tabla 1

Material	Composición	Propiedades	Fuente
Densidad de PURELL HP570M	propileno	0,90 g/cc	Lyondellbasell
	homopolímero (hPP)	7,5 MFR	
PURELL RP 271G	propileno/etileno	0,9 g/cc	Lyondellbasell
	copolímero (rPP)	1,7 MFR	
G1645M	estireno/etileno/buteno/estireno	Contenido de estireno de 2,0-4,5 MI	Kraton
	copolímero de bloques (SEBS)	11,5-13,5 % en peso	
AFFINITY™ EG8100G	copolímero de etileno/octeno (POE)	0,870 g/cc	The Dow Chemical Company
		1,0 MI	
CBC1	compuesto de bloques cristalinos	EP/iPP CBC, 50/50, 90 % de C2 en EP, 0,905 g/cc	The Dow Chemical Company
		9,8 MFR	

Tabla 2. Propiedades físicas del material compuesto de bloques cristalinos

Ejemplo	MFR (230 °C/2,16 kg)	% en peso de PP procedente de la separación mediante HTLC	Mw Kg/mol	Mw/Mn	% en peso total de C2	Tm (°C) Pico 1 (Pico 2)	Tc (°C)	Entalpía de fusión (J/g)	Índice de material compuesto de bloques cristalinos (CBCI) *
CBC1	9,8	19,9	103,6	2,73	47,6	107,9 (130,0)	87,8	95	0,549

*El procedimiento para determinar el CBCI se describe en el documento US20140323656.

- 30 La Tabla 3 muestra la relación entre iPP y EP, así como el índice de material compuesto de bloques cristalinos estimado para el CBC1.

ES 2 980 965 T3

Tabla 3. Estimación del índice del material compuesto de bloques cristalinos

Muestra	% en peso de iPP	% en peso de EP	% en peso de C ₂ en EP
CBC1	50	50	90

1. Fabricación de películas

5 Se producen tres películas multicapa diferentes con las estructuras y composiciones (de la Tabla 1) que se muestran en la Tabla 4 siguiente. El espesor total de cada película es de 190 µm (micrómetros). La composición de la capa exterior y la composición de la capa de sellado son las mismas para cada una de las tres películas. La composición de la capa central se ajusta para examinar la compatibilidad del modificador con el polímero basado en propileno en la capa central. La capa central de las muestras comparativas (CS1, CS2) está compuesta por una formulación modificada con SEBS de calidad comercial y una formulación modificada con POE.

10 Tras la fabricación, cada película multicapa se somete a un proceso de esterilización en autoclave (proceso de esterilización) a 121 °C durante 30 minutos. Los datos de turbidez se prueban antes y después de la esterilización. En la Tabla 4 siguiente se muestran los resultados.

15 Tabla 4. Información sobre la formulación y la capa de las tres películas para bolsas IV

	Proporción de capas	CS1	CS2	Ejemplo 1
Capa exterior	10 %	90 % de hPP	90 % de hPP	90 % de hPP
		10 % de SEBS	10 % de SEBS	10 % de SEBS
Capa central	80 %	70 % de rPP	70 % de rPP	70 % de rPP
		30 % de SEBS	30 % de POE	25 % de POE 5 % de CBC1
Capa de sellado	10 %	80 % de rPP	80 % de rPP	80 % de rPP
		20 % de SEBS	20 % de SEBS	20 % de SEBS
Espesor total		190 µm (micrómetros)	190 µm (micrómetros)	190 µm (micrómetros)
Turbidez antes de la esterilización (%)		6,94	4,04	3,78
Turbidez después de la esterilización (%)		8,87	9,54	7,55
Impacto del dardo* (después de la esterilización)		0,87 J	1,26 J	1,02 J
* Resistencia al impacto del dardo a baja temperatura -- Energía hasta una carga máxima ¹ (J) a -10 °C				

20 El Ejemplo 1 muestra un mejor (menor) valor de turbidez (antes de la esterilización y después de la esterilización) en comparación con CS1 y CS2.

25 Teniendo en cuenta la turbidez y la resistencia al impacto del dardo a baja temperatura, el Ejemplo 1 tiene el mejor equilibrio de propiedades entre las tres películas multicapa. El Ejemplo 1 presenta una mejora (menor turbidez) al tiempo que mantiene la misma o mejor resistencia al impacto del dardo (a -10 °C), en comparación con el CS1 y el CS2. Sin quedar vinculado ninguna teoría concreta, se cree que el CBC1, que tiene una densidad inferior a 0,91 g/cc, contribuye a una resistencia al impacto del dardo igual o mejor en comparación con el CS1 y el CS2.

REIVINDICACIONES

1. Una bolsa autoclavable que comprende:
- 5 una película multicapa con al menos tres capas que comprende
- (A) una capa exterior que comprende una mezcla de un polímero basado en propileno y un copolímero de bloques estirénico;
- 10 (B) una capa de sellado que comprende una mezcla de un polímero basado en propileno y un copolímero de bloques estirénico;
- (C) una capa central ubicada entre la capa exterior (A) y la capa de sellado (B), comprendiendo la capa central una mezcla de
- 15 (1) del 65 % en peso al 75 % en peso de un polímero basado en propileno, en donde el polímero basado en propileno es un copolímero de propileno/ α -olefina,
- (2) del 20 % en peso al 30 % en peso de un polímero basado en etileno, en donde el polímero basado en etileno es un elastómero basado en etileno, y
- (3) del 3 % en peso al 7 % en peso de un material compuesto de bloques cristalino (CBC) que comprende
- 20 (i) un polímero de etileno cristalino (CEP);
- (ii) un polímero cristalino basado en alfa olefina (CAOP) y
- (iii) un copolímero de bloques que comprende
- 25 (a) un bloque de etileno cristalino (CEB) y
- (b) un bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB),
- en donde el CEB del copolímero de bloques (iii) tiene la misma composición que el CEP en el material compuesto de bloques y el CAOB del copolímero de bloques (iii) tiene la misma composición que el CAOP del material compuesto de bloques, en donde el porcentaje en peso agregado del copolímero de propileno/ α -olefina, el porcentaje en peso del elastómero basado en etileno y el porcentaje en peso del CBC suponen un 100 % y el porcentaje en peso se basa en el peso total de la
- 30 capa central,
- 35 en donde la capa central (C) carece de estireno.
2. La bolsa autoclavable de la reivindicación 1, en donde la capa de sellado comprende una mezcla de un copolímero de propileno/ α -olefina y un copolímero de bloques estirénico.
- 40 3. La bolsa autoclavable de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el copolímero de bloques estirénico de la capa exterior (A) y/o la capa de sellado (B) es un copolímero de bloques de estireno-etileno-buteno-estireno.
- 45 4. La bolsa autoclavable de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el material compuesto de bloques cristalinos CBC comprende
- (i) el polímero de etileno cristalino (CEP) que comprende al menos un 90 % en moles de etileno polimerizado;
- 50 (ii) el polímero cristalino basado en alfa olefina (CAOP) y
- (iii) el copolímero de bloques que comprende
- (A) el bloque de etileno cristalino (CEB) comprendiendo el bloque al menos un 90 % en moles de etileno polimerizado y
- 55 (B) el bloque de alfa-olefina cristalina (CAOB).
5. La bolsa autoclavable de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende
- 60 del 5 % en volumen al 15 % en volumen de la capa A;
- del 5 % en volumen al 15 % en volumen de la capa B; y
- del 70 % en volumen al 90 % en volumen de la capa C.
6. La bolsa autoclavable de la reivindicación 5, en donde
- 65 la capa A comprende de 80 % en peso a 90 % en peso de homopolímero de propileno y de 20 % en peso a 10 % en peso de copolímero de bloques estirénico; y

ES 2 980 965 T3

la capa B comprende de 80 % en peso a 90 % en peso de copolímero de propileno/etileno y de 20 % en peso a 10 % en peso de copolímero de bloques estirénico.

- 5 7. La bolsa autoclavable de la reivindicación 6, en donde la película multicapa tiene un valor de turbidez (después de la esterilización) de 4 a menos de 9.
8. La bolsa autoclavable de la reivindicación 7, en donde la película multicapa tiene una resistencia al impacto de dardo (a -10 °C) de 0,6 J a 1,5 J.
- 10 9. La bolsa autoclavable de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la bolsa autoclavable es una bolsa IV.

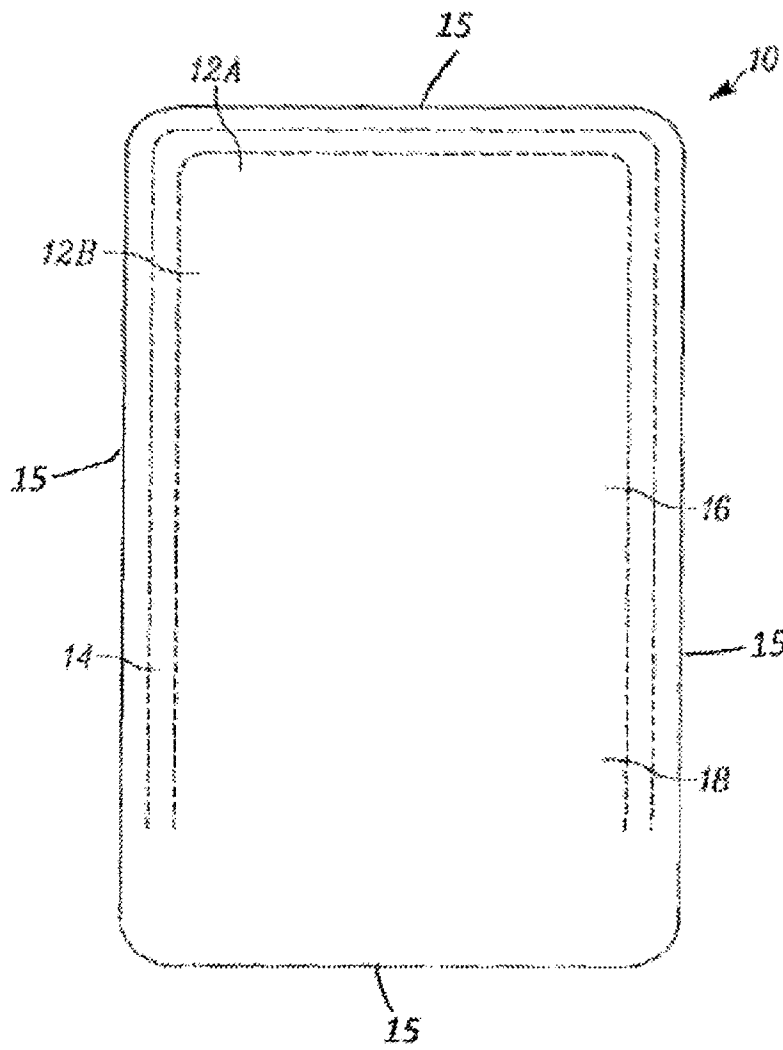


Figura 1

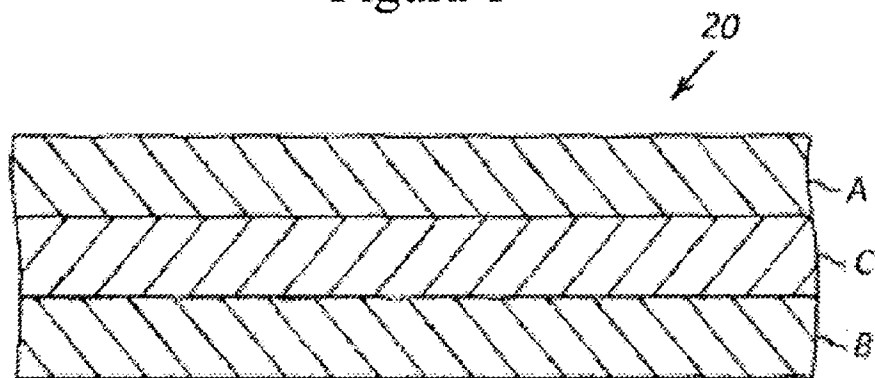


Figura 2