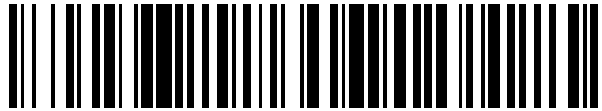


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 461**

51 Int. Cl.:

B29C 47/06 (2006.01)

B29C 47/70 (2006.01)

B29C 49/04 (2006.01)

B29C 49/22 (2006.01)

B29C 55/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2010 E 10737137 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2398632**

54 Título: **Estructuras multicapa que tienen perfiles anulares y procedimientos y aparatos para producirlas**

30 Prioridad:

21.02.2009 US 154392 P

16.02.2010 US 706323

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

26.06.2014

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)

2040 Dow Center

Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

DOOLEY, JOSEPH;

ROBACKI, JEFF M.;

BARGER, MARK A.;

WRISLEY, ROBERT E.;

CRABTREE, SAM L. y

PAVLICEK, CALVIN L.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 471 461 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

Estructuras multicapa que tienen perfiles anulares y procedimientos y aparatos para producirlas

La presente invención se refiere a estructuras multicapa y, más en particular, a estructuras multicapa que tienen perfiles anulares y a procedimientos y aparatos para producirlas.

5 Las actuales tecnologías de procesamiento de películas multicapa se refieren a películas coladas y películas sopladas. Los procedimientos de colada de películas usan un proceso de producción de tipo plano y son adecuados para la producción de película y hoja plana de plástico que con frecuencia tienen hasta aproximadamente un recorte del borde de 15%. Los procedimientos de producción de película soplada es conocido que proporcionan una mayor flexibilidad en los cambios de anchura en la misma línea de producción, que alcanzan una economía mejor en aplicaciones para volúmenes bajos en los que se requiere una frecuente modificación del producto, y típicamente evitan las pérdidas de rendimiento asociadas con recortes del borde.

10 Las películas multicapa se producen por procedimientos típicos de producción de capas usando un procedimiento uniaxial de colada u hoja plana, o de laminación. Típicamente, las estructuras de película u hoja colada tienen de 3 a 5 capas; sin embargo, sin conocidas estructuras de película u hoja colada que incluyen cientos de capas. Por ejemplo, en los documentos patentes U.S. 3.565.985, 3.557.265 y 3.884.606. El documento WO 2008/008875 da a conocer un procedimiento de la técnica afín que forma estructuras multicapa que tienen, por ejemplo, de 50 a varios cientos de capas alternantes de espuma y película. Los procedimientos, sin embargo, inducen sólo una orientación sustancialmente uniaxial, esto es, en la dirección de producción. Esto es inconveniente dado que las estructuras resultantes pueden tener unas propiedades mecánicas no equilibradas debido a una orientación no equilibrada. Se puede usar un procedimiento posterior de equilibrado (por ejemplo, un procedimiento de marco de estiramiento para conseguir una orientación biaxial. Estos procedimientos adicionales son delicados y caros y los grados de orientación logrados pueden ser diferentes a los deseados porque transcurren con limitaciones dimensionales y a temperaturas del polímero relativamente más frías, por debajo del punto de fusión del polímero de más alto punto de fusión de la película multicapa.

25 Las estructuras multicapa que tienen perfiles anulares con un número limitado de capas se usan en muchas aplicaciones. Entre estas estructuras conformadas anularmente, de tipo tubular, figuran, por ejemplo, las "burbujas" de los procedimientos de película soplada, revestimientos de alambres o cables, artículos moldeados por soplado y las preformas usadas en su producción, y tuberías. Típicamente tales artículos contienen de 2 a 10 capas y tienen capas anulares aplicadas por colectores separados. Para obtener una orientación biaxial (denominada a veces orientación multiaxial), que es sabido que proporciona artículos de resinas de polímeros con muy ventajosas combinaciones de propiedades físicas, se pueden usar muy ventajosamente etapas de procedimientos de orientación en la extrusión de perfiles anulares y productos, tales como inflado de un artículo moldeado por soplado o la "burbuja" en un procedimiento de soplado de película.

30 Como es conocido en la técnica, la película soplada, los artículos moldeados por soplado y otros artículos de forma anular se pueden hacer suministrando una corriente de polímero fundido a un colector de distribución de un molde anular. Generalmente, la obtención de capas múltiples requiere el diseño y fabricación de un colector o mandril de distribución para cada capa; por ejemplo, una estructura anular de 6 capas se haría usando un molde que contiene 6 colectores de distribución individuales, uno por cada capa. El diseño y la fabricación de estos colectores de distribución múltiples para producir estructuras con un gran número de capas es muy difícil y está limitado el número de capas anulares que se puede producir en una estructura. Véase, por ejemplo, una técnica de formación secuencial con colector para un molde anular, como lo indican Dooley Jr. y Tung, H., *Co-extrusion*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, New York (2002).

35 Otro procedimiento para producir una estructura multicapa que tiene un perfil anular incluye el uso de un molde de mandril espiral. En un molde de mandril espiral/colector de distribución, la corriente de metal fundido suministrada al colector de distribución del molde fluye a través de un canal del colector que está cortado espiralmente desde la entrada a cerca de la salida del colector, como se describe en *Extrusion Dies*, Design and Engineering Computations, Walter Michaeli, 1984, págs. 146-147. La corriente a través del colector de distribución del molde en espiral no es adecuada para procesar más de una corriente fundida de una capa en un colector individual de distribución, ya que causaría que una corriente fundida de multicapa se hiciera discontinua y perdiera la integridad de la capa.

40 Las patentes U.S. 3.308.508, 5.762 y 6.413.595 describen la formación de una estructura multicapa en un molde denominado de tortita (también conocido como de geometría plana). El molde de torta de hojuelas incluye múltiples colectores apilados de distribución planos o llanos. Cada una de varias corrientes de polímero fundido suministra a un colector de distribución. La estructura multicapa se forma por unión de varias corrientes concéntricas después de que cada corriente salga del colector de distribución. Si se desea un gran número de capas, se requiere un gran número de colectores apilados. Esto puede conducir a una fuerte caída de la presión y a tiempos de permanencia

largos en el molde. Las patentes U.S. 5.762.971 y 6.413.595 describen la producción de una estructura final multicapa que tiene un máximo de aproximadamente 27 capas.

5 Usando un molde de torta de hojuelas, son conocidas estructuras multicapa de hasta 11 capas. Sin embargo, estas estructuras multicapa se hacen de forma similar apilando mutuamente varios colectores de distribución para formar un molde anular, y combinando las corrientes fundidas de polímero a medida que salen del molde anular completo.

10 Otro procedimiento de la técnica afín para hacer una estructura multicapa que tiene un perfil anular incluye el uso de un molde anular, tal como el descrito en la patente U.S. 6,685.872. Como se indica, se suministran 3 capas a un colector de distribución individual del molde anular. El diseño de colector dado a conocer proporciona una estructura multicapa anular que tiene una circunferencia no uniforme con una sección de solapamiento en la que la estructura de capa está solapada de manera que la zona solapada al menos mantiene propiedades de barrera de la estructura de capa en la zona no solapada.

15 El documento US 2008/0157443 describe un procedimiento para hacer un parísón. El aparato tiene una caja para el mandril con un canal lateral sustancialmente transversal al canal del mandril. El mandril tiene una muesca orientada axialmente en una superficie exterior que está en comunicación de fluidos con dos canales de fluidos que se extienden continuamente hacia abajo en torno al mandril para encontrarse mutuamente en el lado opuesto del mandril de la muesca. Los ejemplos describen estructuras que tienen hasta 17 capas, aunque se discuten corrientes de material compuesto que tienen hasta 100 capas.

20 Sin embargo, hay todavía la necesidad de estructuras multicapa anulares que tienen un gran número de capas; de usar un número reducido de colectores de distribución en un colector; producir estructuras multicapa anulares que tienen combinaciones mejoradas de propiedades físicas y mecánicas; y/o reducir el número de etapas de procesamiento y aumentar la flexibilidad en el equipo para la producción de una estructura anular.

25 Consecuentemente, la presente invención está dirigida a estructuras multicapa que tienen perfiles anulares y a procedimientos y aparatos para construir las mismas que obvian sustancialmente uno o varios problemas debidos a las limitaciones e inconvenientes de la técnica relacionada. Las varias realizaciones de la presente invención pueden proporcionar una o varias de las siguientes ventajas.

Una ventaja de la presente invención es que proporciona estructuras multicapa que tienen perfiles anulares y que tienen un gran número de capas, estructuras que se pueden usar para producir artículos que tienen una orientación biaxial más uniforme lograda en una etapa.

30 Otra ventaja de la presente invención es que proporciona estructuras multicapa que tienen perfiles anulares y que tienen un gran número de capas y/o capas más delgadas que las estructuras anulares anteriores usando un número reducido de conectores de distribución.

35 Otra ventaja de una realización de la presente invención es que proporciona estructuras multicapa que tienen perfiles anulares que se pueden usar para producir películas sopladas o artículos moldeados por soplado en los que la circunferencia de la estructura elude una zona convencional soldada o de solapamiento en la que se verían afectadas indeseablemente o perjudicialmente las propiedades estructurales. Se reconoce, obviamente, que los productos de película soplada no se venden o usan típicamente como estructuras anulares, habiendo sido convertidas a partir de una estructura anular, mediante etapas de procesamiento conocidas, en productos laminares planos.

40 Otra ventaja de una realización alternativa de la presente invención es que proporciona estructuras de película multicapa/espuma que tienen perfiles anulares que tienen secciones transversales que contienen capas de espuma y que permiten rebajar el peso mientras que se mantiene un balance aceptable de otras propiedades físicas.

Otra ventaja de una realización alternativa de la presente invención es que proporciona estructuras de película multicapa que tienen perfiles anulares que tienen secciones transversales que contienen capas de cargas inorgánicas en cantidades controladas que permiten el ajuste a medida de propiedades físicas.

45 Otra ventaja de una realización de la presente invención es que proporciona estructuras multicapa que tienen perfiles anulares en las que se consigue un aumento del número de capas mientras que se mantiene generalmente la integridad de la capa para la mayoría de las capas.

50 En otra realización alternativa, otra ventaja de la presente invención es que proporciona estructuras multicapa que tienen perfiles anulares que son eficaces en cuanto a costes para diversas aplicaciones y que pueden tener, o se pueden usar, para producir artículos que tienen, al menos una de las siguientes propiedades: reducida densidad, barrera mejorada, uniformidad de la capa mejorada, resistencia mecánica mejorada, aislamiento mejorado, tenacidad mejorada, resistencia al desgarro mejorada, resistencia a la penetración mejorada y comportamiento al estiramiento mejorado.

En la descripción que sigue se presentarán rasgos y ventajas adicionales de la invención, que serán evidentes en

parte de la descripción o que se pueden apreciar al practicar la invención. Las ventajas de la invención se pueden poner de manifiesto y lograr con la estructura y el procedimiento particularmente indicados en la descripción escrita y sus reivindicaciones, así como las reivindicaciones anexas.

5 Para conseguir estas ventajas de acuerdo con el fin de la invención, como se describe aquí en general sobre la base de realizaciones, se proporcionan las realizaciones siguientes y los aspectos preferidos de la presente invención. Una realización de la presente invención es un procedimiento para producir una estructura multicapa anular, que comprende: proporcionar, mediante etapas de procesamiento de multiplicación de capas, una corriente de flujo multicapa de materiales resinosos termoplásticos, corriente de flujo multicapa que comprende una porción de microcapa que tiene como mínimo 30 capas y al menos una capa adicional en un primer lado y un segundo lado de la porción de microcapa, teniendo la porción microcapa una estructura de microcapa; suministrar la corriente de flujo multicapa a un colector de distribución individual de un molde anular; dividir la corriente de flujo multicapa en como mínimo dos corrientes de flujo, moviéndose las como mínimo dos corrientes de flujo en direcciones opuestas en torno a una circunferencia del colector de distribución formando una corriente de flujo multicapa anular, solapando un extremo de una de las corrientes de flujo un extremo de otra corriente de flujo en una zona de solapamiento, estructura microcapa que se mantiene en la zona de solapamiento; y eliminar la corriente de flujo multicapa anular del molde anular para formar la estructura multicapa anular.

10 El suministro de la corriente de flujo multicapa de material resinoso termoplástico puede comprender: proporcionar la porción de microcapa; y encapsular la porción con al menos una capa de encapsulación formando una corriente de flujo multicapa. El suministro de la porción de microcapa puede comprender proporcionar una primera corriente de flujo que como mínimo tiene dos capas; dividir la primera corriente de flujo en como mínimo dos subcorrientes; y unir las como mínimo dos subcorrientes de manera que la primera subcorriente esté situada en la parte superior de la segunda subcorriente formando la porción de microcapa. En realizaciones alternativas, el colector de distribución tiene un cuerpo cilíndrico, un cuerpo cilíndrico ahusado o un cuerpo plano.

15 En una realización alternativa, el colector de distribución tiene geometría de estilo cruceta, en la que la corriente de flujo multicapa se divide en como mínimo dos corrientes de flujo, corrientes de flujo que se mueven en direcciones opuestas en torno a una circunferencia del colector de distribución, preferiblemente en una realización en la que las corrientes de flujo se solapan en una zona del colector de distribución de cruceta modificada. En un aspecto alternativo, la corriente de flujo multicapa alimenta un colector de distribución individual del molde anular a través de un canal circular de tubo que tiene una dirección de flujo en forma de arco, en el que el arco tiene un radio de curvatura mayor que el diámetro de curvatura del canal circular de tubo.

20 El procedimiento puede comprender además proporcionar al menos una corriente de flujo adicional a la corriente de flujo multicapa dentro del molde anular usando al menos un colector de distribución adicional y, en tal caso, la corriente de flujo adicional puede ser opcionalmente una corriente de flujo multicapa. Otros procedimientos adicionales de acuerdo con la invención pueden comprender además añadir un agente espumante o carga inorgánica a al menos un material resinoso termoplástico antes de proporcionar la corriente de flujo multicapa.

25 En otra realización alternativa, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende colocar la estructura multicapa anular en forma de un parison dentro del molde de moldeo por soplado e inflar la estructura multicapa anular a la forma del molde o tirar de la estructura multicapa anular en estado fundido para orientar biaxialmente la estructura; y enfriar la estructura y, opcionalmente, calentar la estructura enfriada a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero de la estructura de más alta temperatura de fusión; estirar uniaxial o biaxialmente la estructura para orientar la estructura; y posteriormente enfriar la estructura.

30 En otro aspecto alternativo, la invención es un artículo multicapa anular que tiene un espesor uniforme y que comprende zonas solapadas y no solapadas; teniendo la zona no solapada una porción de microcapa con al menos una capa adicional en una primera y una segunda porción de microcapa, porción de microcapa que tiene como mínimo 30 capas, porción de microcapa que tiene una estructura de microcapa; en el que la estructura de la capa de la zona no solapada es multiplicada por 2 en la zona solapada; en el que la estructura de microcapa se mantiene en la zona solapada.

35 En otra realización alternativa, la invención es un aparato que comprende un bloque de alimentación con un multiplicador de capas, capaz de proporcionar una corriente de flujo multicapa que comprende una porción de microcapa que tiene como mínimo 30 capas y al menos una capa adicional en un primer y un segundo lado de la porción de microcapa, a un colector de distribución singular de un molde anular para dividir la corriente de flujo multicapa en al menos dos corrientes de flujo; un canal de flujo tubular circular que tiene una dirección de flujo en forma de arco, arco que tiene un radio de curvatura mayor que un diámetro del canal de flujo tubular circular, canal de flujo tubular circular que cambia una dirección de la corriente de flujo multicapa mientras que mantiene una estructura de microcapa de la porción de microcapa; y un molde anular que tiene un colector de distribución que extruye una corriente de flujo multicapa, colector de distribución que tiene una zona de solapamiento, zona de solapamiento que mantiene la estructura de microcapa. Opcionalmente, en el aparato de acuerdo con la invención, el

colector de molde anular es de un diseño de cruceta modificada que divide la corriente de flujo y proporciona una zona de solapamiento de la corriente de flujo antes de la extrusión de la corriente de flujo multicapa y/o tiene un cuerpo cilíndrico, un cuerpo cilíndrico ahusado o un cuerpo plano.

5 En otra realización alternativa del aparato de acuerdo con la invención, el aparato descrito antes comprende además un molde de encapsulación entre el bloque de alimentación (o multiplicador de capas) y el colector que encapsula la corriente de flujo antes de entrar en el colector y/o comprende un canal de flujo tubular circular en forma de arco entre el molde de encapsulación y el colector, y en el que un extremo de entrada de la corriente de flujo del canal de flujo tubular circular está orientado en un ángulo de aproximadamente 90° respecto a la salida de la corriente del canal de flujo tubular circular.

10 En una realización alternativa preferente de la presente invención, las películas multicapa sopladas y los procedimientos generalmente presentan propiedades mejoradas debido a su producción en molde anular, orientación biaxial (frente a películas multicapa colada) y/o un número mayor de capas. En general, las mejoras se pueden obtener en una o varias de las propiedades a tracción, estiramiento y/o barrera. Aunque también se puede obtener orientación biaxial por estiramiento en películas coladas, esta operación es cara e intensiva en capital.

15 Ha de saberse que la descripción general anterior y la siguiente descripción detallada de la presente invención son de carácter de ejemplo y explicativo y tiene la finalidad de proporcionar más explicación de la invención según se reivindica.

20 Las figuras que se acompañan, que se incluyen para proporcionar la comprensión de la invención y realizaciones opcionales de la invención, se incorporan a la misma y constituyen parte de esta memoria, ilustran realizaciones de la invención y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la invención. En los dibujos:

la Fig. 1 es un diagrama esquemático que ilustra un procedimiento para producir una película multicapa soplada para una estructura de material compuesto de película multicapa de acuerdo con una realización de la invención;

25 la Fig. 2 es un diagrama esquemático que ilustra un procedimiento para producir un artículo moldeado multicapa soplada de una estructura de material compuesto de película multicapa de acuerdo con una realización de la invención;

la Fig. 3 es una fotografía de una corriente de flujo multicapa endurecida de un canal tubular circular de flujo de gran radio;

la Fig. 4 es una fotografía de la sección transversal del segmento de la Fig. 3;

la Fig. 5 es una ilustración de un molde que tiene un canal tubular circular de flujo de gran radio;

30 la Fig. 6 es una ilustración de un molde que tiene un canal tubular circular de flujo de pequeño radio;

las Figs. 7A-B son ilustraciones de diferentes realizaciones de la zona de solapamiento de una estructura multicapa anular;

las Figs. 8A-B son fotografías de microscopio de fuerzas atómicas (AFM) de las microcapas de las zonas solapadas y no solapadas de una estructura multicapa anular;

35 la Fig. 9 es una fotografía (TEM) de las microcapas de una zona de solapamiento de una estructura multicapa anular.

40 Se hará referencia ahora detalladamente a realizaciones de la presente invención, de la que se consideran ejemplos en la memoria y se ilustran en las figuras que se acompañan. Los expertos en la técnica apreciarán que en la presente invención se pueden hacer diversas modificaciones y variaciones sin desviarse del espíritu o alcance de la invención. Así, se pretende que la presente invención cubra las modificaciones y variaciones de esta invención con tal que queden dentro del alcance de las reivindicaciones anexas y sus equivalentes.

45 Los intervalos numéricos de esta descripción incluyen todos los valores desde los más bajos a los más altos, inclusive éstos. Un ejemplo, si una propiedad de composición, física u otra, como por ejemplo, la reducción de espesor y densidad, es mayor que 10, se considera que todos los valores individuales tales como 10, 11, 12, etc. y subintervalos tales como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc. se enumeran expresamente. Para intervalos que contienen valores que son inferiores a uno o que contienen fracciones mayores que uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.) se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado: Para intervalos que contienen números de un dígito inferiores a diez (por ejemplo de 1 a 5), se considera que una unidad típicamente es 0,1. Estos son solamente ejemplos de lo que se pretende específicamente, y se ha de considerar que en esta discusión se han incluido expresamente todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerados.

50 El procedimiento para hacer una estructura multicapa anular de acuerdo con la presente invención descrito como se

describe más adelante, incluye obtener y utilizar una corriente de flujo multicapa que típicamente se suministra desde una etapa de procesamiento de coextrusión de multicapas y, opcionalmente, de otra etapa de procesamiento de multiplicación de capas. El procedimiento reivindicado opcionalmente incluye una etapa de procesamiento de encapsulación. El procedimiento reivindicado incluye proporcionar una corriente de flujo multicapa de materiales resinosos termoplásticos a un colector de distribución en una etapa de procesamiento en molde anular. Opcionalmente se pueden realizar etapas de procesamiento de película soplada o etapas de procesamiento de moldeo por soplado después de recibir la corriente de flujo multicapa de la salida del molde anular.

Corriente de flujo multicapa

Tal como se usa aquí, "corriente de flujo" o "corriente fundida" refiriéndose a un material resinoso termoplástico se refiere al material, típicamente un polímero o material polímero que se describe más adelante, que se ha plastificado por calor (calentado a la temperatura de fusión o superior a la misma o superior a la temperatura de transición vítrea del material, esto es, a una temperatura a la que el material es suficientemente líquido para fluir en el equipo al que se hace referencia en esta realización), siendo procesable termoplásticamente y pudiendo fluir en condiciones de una presión suficiente. Se puede preparar una corriente de flujo por diferentes técnicas de procesamiento conocidas. Preferiblemente, una corriente de flujo se prepara con una extrusora (esto es, por extrusión) que opcionalmente incluye una bomba de engranaje para uniformidad del flujo, pero también se puede obtener como producto de las etapas de otros procedimientos de plastificación por calor usando una bomba de engranajes. Se puede obtener una corriente de flujo multicapa con capas de materiales resinosos a partir de dos o más corrientes de flujo por técnicas conocidas de formación de capas, incluidos principalmente procedimientos de coextrusión bien conocidos y, opcionalmente, también por técnicas de multiplicación de capas conocidas, como se describe más detalladamente más adelante.

Las corrientes múltiples de material resinoso termoplástico se pueden coextruir mediante el uso de tecnología de bloque de alimentación con dos o más orificios dispuestos de manera que emergen las corrientes del extruido resultante y se sueldan entre sí formando una corriente de flujo multicapa que continúa hacia delante a través de un canal de flujo hacia el molde anular. La corriente de flujo multicapa puede ser, por ejemplo, una corriente laminar rectangular, esto es, capas planas generalmente planas de aproximadamente el mismo espesor y anchura indicado en el documento WO 2008/08875 y las patentes U.S. 3.565.985, 3.557.265 y 3.884.606, que se incorporan aquí todas ellas por referencia. Alternativamente, se pueden proporcionar 2 o más capas de la corriente de flujo multicapa por técnicas de encapsulación tales como las representadas en las Figs. 2 y 5 de la patente U.S. 4.842.791 encapsulando una o varias capas de encapsulación generalmente circulares o rectangulares apiladas en torno a un núcleo, o como se muestra en la Fig. 8 de la patente U.S. 6.685.872 con una capa de encapsulación no uniforme, generalmente circular. Como se puede considerar, una capa de encapsulación tiene el efecto de proporcionar 2 capas exteriores a una corriente de flujo multicapa cuando se suministran a la corriente que sale del molde anular. Por ello se incorporan aquí por referencia las patentes U.S. 4.842.791 y 6.685.872.

En la presente invención, un procedimiento de coextrusión para suministrar una corriente de flujo multicapa incluye combinar simultánea o secuencialmente como mínimo una primera corriente fundida de material resinoso termoplástico y como mínimo una segunda corriente fundida de material resinoso termoplástico y, opcionalmente corrientes adicionales. En el modo de combinación simultánea de capas, las capas se pueden añadir o combinar en el mismo punto de la corriente de flujo. La combinación simultánea de capas se puede realizar, por ejemplo, si las reologías de los materiales resinosos son similares. En un bloque de alimentación secuencial, las capas adicionales se añaden en puntos diferentes a lo largo de la corriente de flujo. Por ejemplo, las corrientes multicapa se pueden suministrar en combinación simultánea con las corrientes por procedimientos de bloque de alimentación descritos en las patentes U.S. 3.565.985, 3.557.265 y 3.884.606. Como se indica en las patentes U.S. 3.557.265 y 3.884.606, 685, sus corrientes multicapa se califican también como "interdigitadas" o "interfoliadas".

Por las patentes U.S. 4.842.791 y 6.685.872, que se incorporan aquí por referencia, se conoce una forma de adición secuencial en la que se proporcionan corrientes multicapa por encapsulación de una corriente inicial.

En una realización de la invención, representada en la Fig. 1, los materiales de unas extrusora de tornillo simple 1 y 5 se suministran a un molde de bloque de alimentación de dos capas A/B 6(1) que tiene al menos dos orificios. En otra realización de la invención, representada en la Fig. 2, los materiales de las extrusoras simples 1 y 2 se suministran a un molde de bloque de alimentación 4(2) que tiene al menos dos orificios.

Multiplicación de capas

Después del proceso de coextrusión de in bloque de alimentación o de haber proporcionado de otra forma una corriente de flujo multicapa inicial, la corriente de flujo multicapa se puede someter a posteriores etapas procesales de multiplicación de capas que son generalmente conocidas en la técnica. Véase, por ejemplo, patentes U.S. 5.094.788 y 5.094.793, que se incorporan aquí por referencia, y que dan cuenta de la formación de una corriente de flujo multicapa por división de una corriente de flujo multicapa que contiene los materiales resinosos termoplástico,

en otras subcorrientes, subcorrientes primera, segunda y opcionalmente otras, y combinando las múltiples subcorrientes a modo de apilamiento y comprimiéndolas formando una corriente de flujo multicapa. Las subcorrientes apiladas múltiples se fusionan entre sí en una relación adyacente y generalmente paralela en la corriente de flujo multicapa. Dentro de la corriente de flujo multicapa, las subcorrientes múltiples presentan uniformidad, continuidad y espesor específicamente calculados para que resulte la configuración deseada que tiene las propiedades deseadas. El proceso de multiplicación de capas puede dar corrientes multicapa que contienen muchas capas, tales como varios cientos de capas.

Para las corrientes de flujo multicapa usadas en la presente invención, dependiendo de factores tales como las propiedades deseadas, costes de manufactura, uso final, etc., las corrientes contienen como mínimo 4 capas, aproximadamente 30 capas, o más de 40 capas, o más de 50 capas, o más de 70 capas, o más de 75 capas, o más de 80 capas, o más de 90 capas. También, aunque el número de capas de las corrientes puede ser ilimitado, las corrientes se pueden optimizar para que contengan hasta inclusive aproximadamente 10.000 capas, preferiblemente hasta inclusive aproximadamente 1.000 capas, más preferiblemente hasta aproximadamente inclusive 500 capas, o hasta aproximadamente inclusive 400 capas, o hasta aproximadamente inclusive 300 capas, o hasta aproximadamente inclusive 250 capas, o hasta aproximadamente inclusive 200 capas, o hasta aproximadamente inclusive 175 capas, o hasta aproximadamente inclusive 150 capas, o hasta aproximadamente inclusive 125 capas, o hasta aproximadamente 100 capas. Como es conocido en la técnica, las estructuras que contienen un gran número de capas, obtenidas por uno o varios de los procedimientos discutidos antes, con frecuencia se denominan estructuras de "microcapa".

En una realización de la invención, como la mostrada en la Fig. 1, los materiales que salen del molde de bloque de alimentación 6(1) alimentan una serie de multiplicadores de capas 7(1). En otra realización de la invención, mostrada en la Fig. 2, los materiales que salen del molde de bloque de alimentación 4(2) alimentan una serie de multiplicadores de capa 5(2),

Encapsulación opcional

Opcionalmente, si no se ha utilizado ya la encapsulación para obtener al menos dos capas en la corriente de flujo multicapa, se puede emplear después por procedimientos conocidos mencionados antes para obtener capas superficiales que protegen una estructura de capa interior tal como las capas muy delgadas que se han proporcionado en una estructura de microcapa. Véase por ejemplo patente U.S. 5.269.995, que se incorpora aquí por referencia. Por ejemplo, en la presente invención, se puede emplear el molde de encapsulación, representado en la Fig. 4 y descrito con referencia a las Figs. 4, 5, 7 y 8, como se describe en la patente U.S. 6.685.872, que se incorpora aquí por referencia. También se puede emplear la encapsulación con una capa de encapsulación relativamente uniforme de acuerdo con las enseñanzas de la patente U.S. 4.482.791, que se incorpora aquí por referencia. Como se describe en la patente U.S. 6.685.872, se puede emplear una capa de encapsulación no uniforme, especialmente si es necesario proporcionar la zona de solapamiento deseada usando un molde anular de cruceta modificado del tipo representado en la patente. Como se indica en ella, una brecha de separación del molde no uniforme puede proporcionar en la capa de encapsulación una variación de espesor apropiada. Por ejemplo, en una realización de la invención, puede ser encapsulada en su totalidad la circunferencia o periferia de la corriente de flujo multicapa. Por ejemplo, se pueden encapsular totalmente los extremos de la corriente multicapa de material compuesto. Si, por ejemplo, la corriente multicapa incluye dos capas y se encapsula luego, la sección transversal de la corriente de flujo multicapa encapsulada presenta cuatro capas.

La(s) capa(s) de encapsulación puede(n) mejorar ventajosamente la estabilidad de flujo de la corriente de flujo multicapa a medida que fluye a través del molde de encapsulación, el molde anular y cualesquiera operaciones posteriores, tal como se muestra con el molde de encapsulación descrito en la patente U.S. 6.685.872. La(s) capa(s) de encapsulación puede(n) tener también una finalidad funcional, por ejemplo, para mejorar la resistencia a los factores atmosféricos, la estabilidad frente a la radiación UV, etc. En una realización alternativa de la invención, se puede hacer que el efecto de la capa de encapsulación opcional afecte a menos de la la circunferencia o periferia entera de la corriente de flujo multicapa, incluyendo el uso de capas protectoras superficiales o un número de capas de bloque de alimentación superior al número necesario para obtener las propiedades de estructura anular básicas deseadas. La(s) capa(s) de encapsulación, por ejemplo, puede(n) ser capa(s) de sacrificio que puede(n) ser posteriormente eliminadas o alteradas. Como se muestra en la Fig. 1, como mínimo se incorpora una capa de encapsulación a la corriente multicapa de material compuesto usando una extrusora 3 opcional en el molde 8(1) de encapsulación opcional 8(1). Como se muestra en la Fig. 2, las capas de encapsulación opcionales se incorporan en la corriente multicapa de material compuesto usando una extrusora 3 opcional en el molde 6(2) de encapsulación opcional.

Alternativamente, si se desea, se puede encapsular sólo una porción de la circunferencia de la corriente de flujo multicapa. Por ejemplo, se puede revestir con una capa la parte superior y el fondo de la corriente, dejando expuestos los lados.

Canal de flujo opcional

Opcionalmente, en algunas realizaciones alternativas de la invención, después de la formación de una corriente multicapa generalmente rectangular o no circular, la corriente tiene que desplazarse a una distancia relativamente larga (por ejemplo, mayor que aproximadamente de 5 a 10 veces el diámetro del flujo), o es necesario cambiar la dirección de la corriente (por ejemplo, de un plano de extrusión horizontal a etapas de procesamiento verticales de película soplada). En tales casos, se puede disponer un canal de flujo circular tubular para que entre la corriente de flujo multicapa encapsulada. La forma de la sección transversal de la corriente no circular pasa suavemente a ser circular, que cuando se mantiene en la corriente, minimiza la distorsión de capa que puede ser causada por flujos secundarios producidos por fuerzas elásticas en la corriente de flujo multicapa. Si se usa este canal de flujo tubular circular puede adquirir forma de un arco con un radio de curvatura relativamente grande, en relación al diámetro del tubo con el fin de cambiar la dirección de flujo de la corriente de flujo multicapa, por ejemplo, de horizontal a vertical. La dirección de flujo del extremo en que se descarga del canal de flujo tubular circular puede orientarse en un ángulo de hasta 90° o más, con respecto a la dirección de flujo que entra en el canal de flujo tubular circular. Para cambiar la dirección de flujo del canal de flujo tubular circular en aproximadamente 90°, la relación del radio de curvatura de canal de flujo tubular circular (resultando el cambio de la dirección de flujo) al diámetro interior del canal de flujo tubular circular preferiblemente es mayor que 1 a 1, preferiblemente mayor que 2 a 1, más preferiblemente mayor que 3 a 1 y, más preferiblemente, mayor que 5 a 1. La corriente de flujo multicapa debe mantenerse en la sección transversal del tubo circular hasta que se aproxima al canal del colector de distribución de un molde anular, pudiendo en este momento la corriente de flujo multicapa pasar tranquilamente de una geometría circular a la geometría apropiada para el canal del colector de distribución del molde anular.

La Fig. 3 representa una muestra de una corriente de flujo multicapa de un canal de flujo tubular circular que tiene un radio de curvatura grande en relación al diámetro del tubo. El radio de curvatura del canal de flujo tubular circular era 3,4, el diámetro interior del canal de flujo circular tubular era 1,0 y la relación de radios de los dos era 3,4. La corriente de flujo multicapa incluía 27 capas alternantes de poliestireno coloreadas en negro y blanco para contraste. Se hizo usando dos extrusoras de 31,8 cm que funcionaban a 216°C y a una velocidad de 5,4 kg/h. Los detalles del procedimiento y el equipo se describen más adelante en el apartado Procedimiento. Se pararon las extrusoras y se dejó enfriar la corriente de flujo multicapa y que endureciera en el canal de flujo tubular circular. Se eliminó luego el canal de flujo tubular circular, dejando el material multicapa endurecido. La dirección de flujo era hacia la posición marcada 4 en la parte inferior derecha.

Se fotografió la sección transversal de 4, Fig. 4 (que es después de la transición de la geometría circular del canal de flujo tubular circular a una geometría cuadrada).

La Fig. 4 muestra que las capas permanecieron intactas a medida que fluían en torno a la curva hacia la posición marcada 4.

La Fig. 5 muestra una porción de un molde de cruceta 100. En un molde de cruceta, la dirección de flujo debe cambiar del plano horizontal de la extrusora al plano vertical del molde. La corriente de flujo multicapa fluye al molde del tubo 105. Entra en el molde 100 por el canal de tubo de flujo tubular circular 110 que tiene un radio de curvatura relativamente grande en relación al diámetro del tubo. El flujo gira en 90° desde la horizontal en que entra a la vertical hacia arriba. El flujo entre en el canal 115 en torno al molde dirigiéndose la zona solapada del lado opuesto. El material fluye hacia arriba del canal 115 a través del canal 120 y fuera del molde. Un experto en la técnica reconocerá que el flujo en el molde podría ser ascendente o descendente dependiendo del tipo particular del molde.

La Fig. 6 muestra una porción de un molde de cruceta 200 en el que el radio de curvatura es pequeño. La corriente de flujo entra en el molde del tubo 205. El canal de tubo de flujo circular 210 tiene un radio de curvatura pequeño en relación al diámetro del tubo, (por ejemplo inferior a 1:1). La dirección de flujo gira 90° de horizontal a vertical. El flujo entre en el canal 215 en torno al molde, y hacia arriba desde el canal 215 a través del canal 220 y fuera del molde.

El canal de flujo tubular circular puede estar dentro de molde, como se representa en la Fig. 5, o fuera del molde. Si está fuera del molde, el canal de flujo del tubo cambia el flujo de horizontal a vertical antes de entrar en el molde, y el flujo en el molde es vertical respecto a los canales en torno al molde.

Por tanto, como se ha descrito antes, la corriente de flujo multicapa se puede proporcionar desde una diversidad de fuentes o etapas, incluidas una o varias: un bloque de alimentación,, multiplicador(es) de capas, molde de encapsulación opcional o un canal opcional de flujo tubular circular.

Procedimiento de molde anular

La corriente de flujo multicapa se suministra al molde anular suministrándola a éste, o suministrándola a un colector de distribución singular de un molde anular formando una corriente de flujo multicapa anular cuando sale del molde anular. El colector de distribución distribuye la corriente de flujo multicapa formando una forma anular mientras que

se mantiene la continuidad de las capas de la corriente de flujo multicapa. El colector de distribución individual puede tener, por ejemplo, forma de cuerpo cilíndrico, forma de cuerpo cilíndrico cónico, o forma de cuerpo aplanado, por las que se alimenta el molde anular y salen de él.

5 Al molde anular se puede suministrar más de una corriente de flujo multicapa, pero cada corriente de flujo multicapa tiene su propio colector de distribución. Por ejemplo, en la Fig. 1, la extrusora 2 (o la extrusora 4, o ambas) puede ser reemplazada por un montaje de una o varias extrusoras, bloques de alimentación, multiplicadores de capas y moldes de encapsulación para obtener una segunda (o tercera) corriente de flujo multicapa que fluye al colector de distribución 11 (o colector de distribución 9).

10 Debe señalarse que en el típico uso industrial, el término "mandril", se refiere con frecuencia, o incluye, un "colector de distribución" y se usa de forma algo intercambiable con ese término. Tal como se usa aquí en relación a un molde anular, el colector de distribución es el espacio de flujo o área de flujo del canal que recibe y acomoda una corriente sobre y en torno a la superficie de una unidad de mandril de forma generalmente cilíndrica, aplanada, cilíndrica ahusada que crea la corriente de flujo de perfil anular que sale del molde anular. Con frecuencia es creada por (y localizada) entre una unidad de mandril del centro y una cubierta exterior o superior o unidad de placa. El colector distribuye una corriente de polímero fundido en torno al mandril y conforma el flujo a la forma anular para su salida del molde.

15 Si, por ejemplo, el colector tiene un cuerpo aplanado, está entre dos unidades de tipo placa horizontalmente orientadas y conduce a un molde anular orientado verticalmente. En esta situación, el colector será orientado en una dirección generalmente paralela y coplanar a la dirección de flujo y las interfaces de las capas dentro de la corriente de flujo multicapa. Ventajosamente, el colector aplanado distribuye y forma una corriente de flujo multicapa en forma anular para la salida del molde.

20 En una realización, el colector de distribución individual puede tener una geometría de tipo de cruceta. En un colector de distribución que tiene geometría de tipo cruceta, por ejemplo, la representada en la Fig. 9 de la patente U.S. 6.685.872, una corriente de flujo de polímero fundido que entra se divide a la entrada del colector, o cerca de ella en dos corrientes que fluyen generalmente en direcciones opuestas en torno a un mandril y proporciona también una corriente de flujo muy delgada que fluye hacia la salida del molde a lo largo del mandril en dirección axial. Las corrientes de polímero fundido divididas continúan luego en torno al colector en direcciones opuestas para encontrar o unir flujos en el lado opuesto, o próximo a él, del mandril y formar una corriente generalmente anular que se desplaza hacia la salida del molde anular. En algunos moldes anulares de tipo cruceta, dependiendo de la construcción del molde y/o la selección de material puede haber una línea de fusión digna de mención en la costura de la junta en que se encuentran los dos flujos. Esto puede ser indeseable en algunas aplicaciones y posiblemente puede ser ventajoso en otras.

25 En una realización alternativa preferida de la presente invención, el colector de distribución individual tiene una geometría de tipo cruceta modificada. La geometría de tipo cruceta modificada del colector de distribución se describe y presenta en las Figs. 9, 10, 11 y 12 de la patente U.S. 6.685.872, que se incorpora aquí por referencia. Este colector de distribución que tiene geometría de tipo cruceta modificada incluye un cuerpo y un par de canales de colector que se extienden desde una entrada del colector de distribución en torno al cuerpo del mandril en direcciones opuestas. Los extremos opuestos de los canales de colector se solapan mutuamente y disminuyen notablemente el aspecto y efecto de la línea de soldadura.

30 En una realización preferente del molde anular de cruceta modificada, la corriente de flujo multicapa puede dividirse en al menos dos corrientes de flujo divididas, cada una de las cuales se desplaza en direcciones opuestas en un par de canales de colector en torno a una circunferencia del cuerpo del colector de distribución. En otra realización preferente, las corrientes de flujo divididas se solapan mutuamente pero permanecen separadas en un área en el colector de distribución donde los canales de colector se solapan entre sí. Preferiblemente, la distancia de solapamiento se optimiza para la estructura multicapa resultando las propiedades del artículo deseadas en la zona de solapamiento.

35 Tal como se usa aquí, la terminología "propiedades del artículo deseadas en la zona solapada" se refiere a diversos efectos posibles que pueden ser proporcionados por el molde de cruceta modificado. Por ejemplo, se pueden diseñar zonas del colector que se solapan para obtener circunferencialmente propiedades generalmente consistentes en torno a la estructura anular, que se extienden desde el área no solapada al área solapada y a través de ésta. Por ejemplo, la patente U.S. 6.685.872 da a conocer el mantenimiento de propiedades de barrera consistentes usando esta técnica. Alternativamente, puesto que el área solapada tendrá dos veces el número de capas con el espesor mitad de la capa media, puede presentar intencionadamente una transición notable en términos de propiedades físicas u ópticas. Teniendo la transición notable, posiblemente se podría utilizar ventajosamente de varias maneras en la estructura anular. Por ejemplo, se puede utilizar para poder orientar y localizar consistentemente un artículo anular. Puede proporcionar una manera fácil de situar la zona solapada para eliminarla si resulta perjudicial para el balance de la circunferencia del artículo.

Con un molde aplanado (molde "de tortita") la zona de solapamiento se puede formar poniendo un extremo encima del otro de manera que los dos extremos estén a diferentes alturas (y no a diferentes distancias radiales como en el molde de cruceta modificado). El solapamiento se puede formar de varias maneras, incluidas, no limitativamente, un cambio de etapa o un cambio de pendiente, como se muestra en las Figs. 7A-B. Se encontró sorprendentemente que las capas permanecían intactas en el área de solapamiento, se hubiera formado por cambio de etapa o cambio de pendiente.

Esto está demostrado por las Figs. 8A-B y 9A-B. Las Figs. 8A-B son imágenes de AFM de microcapas de una película soplada. La película tenía 27 microcapas alternantes de polietileno de baja densidad y plastómero poliolefínico Affinity^{MC} en el núcleo. La película se hizo usando una extrusora de 3,18 cm y de 4,45 cm que operaban a una relación de capas de 50%/50%. La velocidad del núcleo era de aproximadamente 5,45 kg/h y una velocidad total en línea de aprox. 27,2 kg/h. Los detalles del procedimiento y el equipo se describen más adelante en el apartado Procedimiento. La Fig. 8A muestra la presencia de microcapas intactas en una película soplada fuera del área de solapamiento. La Fig. 8B muestra el área de solapamiento para la película de la Fig. 8A que tiene dos veces las capas del mismo espesor de película global, y las capas permanecen intactas.

La Fig. 9 muestra la imagen de TEM de las microcapas en la zona de solapamiento de una película soplada. Cada una de las Secciones A y B contiene 100 microcapas alternantes de polietileno de baja densidad y plastómero poliolefínico Affinity^{MC} en el núcleo. La película se hizo usando una extrusora de 3,18 cm y de 4,45 cm que operaban a una relación de capas de 50%/50%. La velocidad del núcleo era de aproximadamente 5,45 kg/h y una velocidad total en línea de aprox. 27,2 kg/h. Los detalles del procedimiento y el equipo se describen más adelante en el apartado Procedimiento. Las capas están intactas.

Debe señalarse que las capas barrera en la estructuras descritas en la patente U.S. 6. 685.872 son mucho más gruesas que las microcapas descritas aquí. Es más fácil manipular y mantener intactas unas pocas capas gruesas en comparación con muchas capas delgadas. Además, es más fácil manipular capas en un molde de soplado que es menor que un molde típico de película soplada.

Como se muestra en la Fig.1, la corriente de flujo multicapa opcionalmente encapsulada se suministra al colector de distribución 10 de un molde anular. Opcionalmente, dos extrusoras 2 y 4 pueden producir corrientes de flujo adicionales que se pueden aplicar a la corriente multicapa de flujo encapsulada mediante colectores de distribución adicionales 9 y 11 dentro del molde anular. Las corrientes de flujo adicionales pueden ser corrientes de una capa o multicapa, incluidas corrientes de flujo multicapa iguales o diferentes de la corriente de flujo multicapa primaria encapsulada. Cada uno de los colectores de distribución 9 y 11 puede ser un colector convencional o puede tener la misma geometría de tipo cruceta modificada del colector de distribución 10.

Luego, la corriente de flujo multicapa anular, sale, esto es, se elimina, del molde anular formando una estructura multicapa anular.

El solapamiento de las corrientes de flujo divididas forma una corriente de flujo en la que los extremos de la corriente no están expuestos a la superficie de la estructura resultante. En una realización, por encapsulación y solapamiento de la corriente multicapa, se puede eliminar la presencia de extremos con capas en la superficie de la estructura multicapa anular resultante, eliminándose una línea de soldadura convencional. La eliminación de los extremos con capas y/o la línea de soldadura mejora beneficiosamente tanto las propiedades mecánicas como las físicas de la estructura multicapa anular resultante. En al menos una realización, la eliminación de los extremos en capas mejora beneficiosamente las propiedades de la estructura multicapa anular por mantenimiento de propiedades mejoradas o por lo menos consistentes en la región de solapamiento, en comparación con las propiedades de la circunferencia remanente del artículo anular.

Procedimientos de película soplada y/o moldeada por soplado

Después de salir del molde anular, se puede estirar la estructura multicapa anular mientras que está en estado fundido o un estado semisólido para orientar la estructura uniaxialmente, biaxialmente o multiaxialmente. Por ejemplo, el inflamiento en un molde que produce orientación radial, orientación axial y diferentes espesores se puede denominar orientación multiaxial. También, por ejemplo, se puede emplear la orientación uniaxial para producir revestimientos de alambre y cable, conductos, tubos, etc. En realizaciones en las que se usa material resinoso termoplástico expandido, el estiramiento consigue la orientación celular macroscópica de celdas espumadas dentro del material termoplástico expandido. Las celdas espumadas pueden tener diferentes grados de orientación macrocelular.

Entre los ejemplos de estiramiento figuran, no limitativamente, (i) estiramiento uniaxial entre un molde anular y un rodillo de estiramiento, (ii) inflamiento tridimensional, para soplado de burbujas de película soplada de superficie libre, o inflamiento de parición en un molde (moldeo por soplado), y (iii) estiramiento de un perfil mediante un calibrador y/o tanque de enfriamiento rápido. Las relaciones de estiramiento típicas, basadas en un procedimiento de estiramiento uniaxial, varían de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 50:1, preferiblemente de

aproximadamente 5:1 a aproximadamente 30:1. "Relaciones de estiramiento" uniaxial son la relación de la velocidad de estiramiento a la velocidad de estiramiento a la que la estructura anular sale del molde. Las relaciones de soplado, para procedimientos de estiramiento biaxial, varían de aproximadamente 1,5:1 a 20:1, preferiblemente de aproximadamente 2:1 a 5:1. Una relación de soplado es la relación del diámetro del producto anular o artículo final al diámetro del artículo que sale del molde anular. Luego se estabiliza la estructura multicapa anular por enfriamiento, asistido (por ejemplo, enfriamiento por aire, enfriamiento rápido, etc.) o no asistido, esto es, equilibrando a la temperatura ambiente. Como se muestra en la Fig. 1, en una realización se puede formar una burbuja de película soplada 12. Como se muestra en la Fig. 2, al formar un artículo moldeado por soplado, la estructura multicapa anular, un parisón, se puede poner en un molde de moldeo por soplado e inflarlo a la forma del molde, resultando una pieza anular moldeada por soplado. Se pueden formar ejemplos de artículos moldeados por soplado usando una cabeza típica 7 de moldeo por soplado y una cavidad de moldeo 8. Las relaciones de soplado para artículos moldeados por soplado y procedimientos de moldeo por soplado varían de aproximadamente 2:1 a 10:1, preferiblemente de aproximadamente 3:1 a 5:1.

Opcionalmente, en una estructura multicapa anular se puede realizar un procedimiento de re-calentamiento. La estructura se vuelve a calentar a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero de la estructura que tiene el punto de fusión más alto. Luego la estructura es estirada uniaxial o biaxialmente en estado semifundido para orientar la estructura y seguidamente se enfría. La estructura enfriada se puede usar, por ejemplo, en películas contraídas.

Estructura multicapa anular resultante

La estructura anular resultante de la presente invención, dependiendo de factores tales como propiedades deseadas, costes de fabricación, uso final, etc., puede contener, por ejemplo, como mínimo 30 capas o, preferiblemente, más de 40 capas, o más de 50 capas, o más de 60 capas, o más de 70 capas, o más de 80 capas, o más de 90 capas. Debe tenerse en cuenta que, en ciertas realizaciones, en áreas de solapamiento de la estructura, el número de capas puede ser dos veces el número de las presentes en otras áreas de la estructura. También aunque el número de capas teóricamente es casi ilimitado, las corrientes deben ser optimizadas de manera que contengan hasta 10.000 capas, inclusive, preferiblemente hasta 1.000 capas inclusive, más preferiblemente hasta 500 capas inclusive, o hasta 400 capas inclusive, o hasta 300 capas inclusive, o hasta 250 capas inclusive o hasta 200 capas inclusive, o hasta 175 capas inclusive, o hasta 150 capas inclusive, o hasta 125 capas inclusive, o hasta 100 capas inclusive. Como es sabido en la técnica, las estructuras que contienen un gran número de capas delgadas, como las proporcionadas por uno o varios procedimientos discutidos antes, se denominan con frecuencia estructuras "microcapa".

En una realización de la invención, los artículos multicapa anulares resultantes tienen un espesor generalmente uniforme y comprenden zonas circunferenciales solapadas y no solapadas, en las que la estructura de la capa de la zona no solapada es doble en la zona solapada. Como se ha mencionado antes, en ciertas realizaciones en las que un molde de cruceta modificado proporciona una zona de solapamiento, en las áreas de solapamiento de la estructura, el número de capas puede ser dos veces el número de otras áreas de la estructura.

Tal como se usa aquí, el término "espesor generalmente uniforme" con referencia a la circunferencia anular se refiere principalmente al hecho de que, en realizaciones en las que los artículos multicapa anular tienen un área de solapamiento, el espesor del área de solapamiento puede ser, usualmente se desea que sea y, típicamente es, sustancialmente del mismo espesor que en la zona no solapada. Obviamente, esto está sometido a pequeñas diferencias de espesor, ocasionales y no intencionadas. Generalmente, por tanto, uniformidad del espesor significa que preferiblemente la variación de espesor de la estructura en torno a la circunferencia anular, en particular entre cualesquiera zonas de solapamiento y no solapamiento, si la hay, generalmente es inferior a 10%, preferiblemente inferior a 5%, más preferiblemente inferior a 2%, muy preferiblemente, inferior a 1%. En otras realizaciones de la invención, el molde puede proporcionar intencionadamente un espesor algo no uniforme en la circunferencia de la estructura anular.

Como se aprecia vista la descripción general de la invención, aquí y en otras secciones, la invención proporciona el beneficio de múltiples capas anulares y en particular microcapas anulares en estructuras anulares, beneficio de capas multicapa que se suministra y mantiene en torno a la circunferencia del artículo anular. Como se ha discutido antes, en situaciones en las que se aporta un área solapada, puede haber áreas en las que las capas en sí no son anularmente completamente continuas, pero que en vez de ello tienen un solapamiento de capas suficiente y/o capacidad suficiente para compensar la delgadez de capa y el punto final en el área de solapamiento.

Por ejemplo, las áreas de solapamiento se pueden diseñar para proporcionar propiedades generalmente consistentes circunferencialmente en torno a la estructura anular, que se extienden de la zona no solapada a la zona solapada y a través de ella.

Como es conocido en la práctica de la producción de multicapas y microcapas, el espesor de capa medio es función

de, y puede calcularse a partir de, el espesor final de la estructura de microcapa/multicapa o el componente micro-/multi-capa en una estructura y el número de capas obtenidas de ese espesor. Los espesores preferidos para estructuras micro-/multi-capa o para uso como componentes en estructuras varían para diferentes aplicaciones específicas y se discutirán más adelante. La estructura multicapa anular puede formarse en una organización de capas con una amplia variedad de unidades de capas repetidas o configuraciones repetidas tales como A/A, A/B, A/B/A, A/B/C, A/B/C/B/A repetidas, etc, por selección y uso de la corriente de flujo multicapa de alimentación apropiada y técnicas de multiplicación de capas de acuerdo con diversos aspectos y realizaciones de la presente invención. El espesor de la estructura puede variar dependiendo de varios factores, tales como los materiales resinosos termoplásticos usados, sean expandidos o no expandidos, las propiedades de la estructura deseadas, etc. También, debe señalarse que, dependiendo de si posteriormente es combinada con capas adicionales de un molde multicapa anular, la estructura multi-/micro-capa puede formar la totalidad o parte de la estructura de la película. En opcionales realizaciones alternativas de la presente invención, las estructuras multicapa alternativas de acuerdo con la presente invención son, de hecho, un componente de la estructura principal y se combinan con capas adicionales mediante uno o varios colectores de molde adicionales.

En una realización de la presente invención, en la que la estructura multicapa adicional se emplea como la totalidad o parte de una aplicación de película no expandida, preferiblemente una estructura de película anular soplada, la estructura tendría un espesor de como mínimo aproximadamente 7 micrómetros, preferiblemente de como mínimo aproximadamente 10 micrómetros, más preferiblemente de como mínimo 15 micrómetros. Para aplicaciones de película el espesor de película típicamente es inferior a aproximadamente 380 micrómetros, más preferiblemente inferior a aproximadamente 250 micrómetros y, más preferiblemente, inferior a aproximadamente 125 micrómetros.

El uso de las estructuras para otros tipos de artículos, tales como parisones moldeables por soplado, artículos de perfil anular extruidos, por ejemplo, tubos, en particular aquellos en los que se pueden emplear capas expandidas, puede requerir espesores de como mínimo aproximadamente 1 mm, preferiblemente de como mínimo aproximadamente 1,6 mm y, para tubos, de hasta aproximadamente 152 mm, preferiblemente de hasta aproximadamente 90 mm inclusive. Para los propios artículos moldeados por soplado, los espesores de pared estarían en el intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 13 mm.

Opcionalmente puede haber una "piel" externa, suministrada sobre la(s) superficie(s) de la estructura multicapa anular (usando colector(es) de molde anular adicional(es)) o incluida en las estructuras multicapa anulares como se ha descrito antes. La piel puede ser, por ejemplo, una o varias capas anulares de cobertura coextruidas añadidas, o capas en exceso incluidas en, uno o ambos lados de la estructura multicapa anular. Si está(n) presente(s), la(s) capa(s) de piel externa(s) pueden comprender de más de cero hasta aproximadamente 90% del espesor de la estructura del producto final, o hasta aproximadamente 80% de espesor, o hasta aproximadamente 70% de espesor, o hasta aproximadamente 60% de espesor, o hasta aproximadamente 50% de espesor, o hasta aproximadamente 45% de espesor, o hasta aproximadamente 40% de espesor, o hasta aproximadamente 30% de espesor, en relación al espesor total de la estructura. Si se usa, una piel externa generalmente comprendería como mínimo 1% de espesor, o como mínimo aproximadamente 5% de espesor, o como mínimo aproximadamente 10% de espesor, o como mínimo aproximadamente 20% de espesor, o como mínimo aproximadamente 30% de espesor, o como mínimo aproximadamente 40% de espesor, o como mínimo aproximadamente 45% en espesor, o como mínimo aproximadamente 50%, o como mínimo 60% o como mínimo aproximadamente 70%, o como mínimo aproximadamente 75% o como mínimo aproximadamente 80% de espesor.

Materiales para capas resinosas (y capas opcionales expandidas)

Las capas en la estructura multicapa se pueden hacer del mismo material o de dos o más materiales diferentes.

Cualquier material resinoso termoplástico que se puede suministrar como corriente de flujo en el procedimiento de acuerdo con la invención y conformarlo a película se puede emplear como corriente de flujo en el procedimiento de acuerdo con la invención y como capa en un artículo de acuerdo con la presente invención. Su selección estará determinada por el uso previsto de los artículos así como cualesquier requerimientos de adherencia y procesamiento para otras selecciones de capas o corrientes de flujo. Entre los materiales resinosos termoplásticos preferidos figuran polímeros termoplásticos. Tal como se usa aquí, "polímero" significa un material polímero preparado por polimerización de monómeros, sean del mismo tipo o diferente tipo. El término genérico "polímero" abarca los términos "homopolímero", "copolímero" y "terpolímero", así como "interpolímero". "Interpolímero" significa un polímero preparado por polimerización de como mínimo dos diferentes tipos de monómeros. El término genérico "interpolímero" incluye el término "copolímero" (que usualmente se emplea para referirse a un polímero preparado a partir de dos diferentes monómeros), así como el término "terpolímero" (que usualmente se emplea para referirse a un polímero preparado a partir de tres diferentes tipos de monómeros).

Por ejemplo, los polímeros poliolefínicos termoplásticos, denominados también poliolefinas, se pueden emplear y, son muy adecuados, en la práctica de la invención. "Polímero poliolefínico" significa un polímero termoplástico derivado de una o varias olefinas. El polímero poliolefínico puede presentar un sustituyente o varios, por ejemplo, un

grupo funcional tal como carbonilo, sulfuro, etc. A los fines de esta invención, el término "olefinas" incluye compuestos alifáticos y alicíclicos que tienen un doble enlace o varios dobles enlaces. Entre las olefinas representativas figuran etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, butadieno, ciclohexeno, dicitropentadieno y similares. Entre estos figuran, no limitativamente, polietileno (PE); polipropileno (PP) y polibutileno (PB), y poli(cloruro de vinilo) (PVC, rígido y el flexible). Entre los ejemplos específicos de polímeros olefínicos útiles figuran polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE, por ejemplo, ATTANE^{MC} polietileno de etileno/1-octeno producido por The Dow Chemical Company ("Dow")) con una densidad típica entre aproximadamente 0,900 y 0,915 y un índice de fusión típico (I_2) entre aproximadamente 0,5 y 10), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por ejemplo DOWLEX^{MC} polietileno de etileno/1-octeno producido por Dow con una densidad típica entre aproximadamente 0,915 y 0,940 y un I_2 típico entre aproximadamente 0,5 y 30), ramificado homogéneamente, copolímeros lineales de etileno/alfa-olefina (por ejemplo polímeros TAFMER[®] de Mitsui Chemicals America, Inc. y polímeros EXACT de ExxonMobil Chemicals (ExxonMobil), ramificados homogéneamente, polímeros de etileno/alfa-olefina sustancialmente lineales (por ejemplo polímeros AFFINITY^{MC} y ENGAGE^{MC} producidos por Dow y descritos en las patentes U.S. 5.272.236, 5.278.272 y 5.380.810), copolímeros catalíticos olefínicos estadísticamente lineales (por ejemplo, INFUSE^{MC} polímeros de bloque de polietileno/olefina, en particular polímeros de bloque de polietileno/alfa-olefina y, especialmente, polímeros de bloque de polietileno/-1-octeno, producidos por Dow y descritos en los documentos WO 2005/090425, 2005/090426 y 2005/090427), y copolímeros de etileno polimerizados por radicales libres, a alta presión, tales como polímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA) y etileno/acrilato y etileno/metacrilato (por ejemplo, los polímeros ELVAX[®] y ELVALOY[®], respectivamente, producidos por Du Pont du Nemours & Co. (Du Pont) y etileno/ácido acrílico y etileno/ácido metacrílico (por ejemplo, polímeros PRIMACOR^{MC} EAA de Du Pont), varias resinas de polipropileno (por ejemplo, resina de polipropileno INSPIRE[®] y VERSIFY[®] producidas por Dow, resinas de polipropileno VISTAMAXX[®] producidas por ExxonMobil y copolímero de polipropileno al azar ("RCP")) y los polímeros y copolímeros de cicloolefina u olefina cíclica ("COP" y "COC", respectivamente, incluidos en los COP por ejemplo, los polímeros de marca Topas[®] de Topas Advanced Polymers, y en los COP, por ejemplo, los polímeros de marca Zeonex[®] de Zeon Chemicals). Los COP COC son conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 407 870, EP-A-0 485 893, EP-A-0 503 422 y DE-A-40 36 264, incorporados aquí por referencia. Como es conocido, las resinas COP y COC usadas están compuestas por una o varias cicloolefinas tales como, por ejemplo, norborneno.

En una realización alternativa de la presente invención, una o varias capas de la corriente de flujo multicapa y en la estructura multicapa anular es un LLDPE. Los polímeros LLDPE preferidos son interpolímeros de etileno con al menos una α -olefina C₃₋₂₀. Los copolímeros LLDPE de etileno y una α -olefina C₃₋₁₂ son especialmente preferidos. Entre los ejemplos de tales comonomeros figuran α -olefinas C₃₋₂₀ tales como propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-penteno, 4-metil-penteno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-deceno y similares. Entre los comonomeros preferidos figuran propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-hepteno y 1-octeno, siendo especialmente preferido 1-octeno.

Entre otros materiales resinosos termoplásticos adecuados figuran los polímeros aromáticos de monovinilideno que se preparan a partir de uno o varios monómeros aromáticos monovinilideno. Entre los monómeros aromáticos de monovinilideno representativos figuran estireno, tolueno, α -metilestireno y similares. El polímero aromático de monovinilideno puede presentar un sustituyente o varios sustituyentes, por ejemplo, un grupo funcional tal como un carbonilo, sulfuro, etc. Entre los ejemplos de polímeros aromáticos de monovinilideno adecuados para uso como una o varias capas en la corriente de flujo multicapa y en la estructura multicapa anular de esta invención figuran poliestireno, poliestireno-acrilonitrilo (SAN), poliestireno acrilonitrilo modificado como caucho (ABS) y poliestireno modificado como caucho (HIPS).

Entre otros materiales resinosos termoplásticos para uso como una o varias capas en la corriente de flujo multicapa y en la estructura multicapa anular de esta invención figuran poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno, poli(tereftalato de butileno); resinas policarbonato; poli(ácido láctico); poliamidas tales como resinas de nailon, incluidos nailon 6, nailon 66 y nailon MXD6; poliuretanos termoplásticos; etilcelulosa; poli(cloruro de vinilo)-cloruro de vinilideno (PVDC); poli(etilen alcohol de vinilo) (EVOH); copolímero de acrilato de metilo-cloruro de vinilideno; poli(metacrilato de metilo), y similares.

Preferiblemente, los materiales resinosos termoplásticos para estas capas se seleccionan para que presenten óptimas propiedades en la estructura multicapa anular resultante para una aplicación dada. Por ejemplo, En realizaciones preferentes, los materiales se seleccionan sobre la base de las propiedades deseadas de la estructura resultante final. Por ejemplo, si se desean propiedades de contracción, se pueden seleccionar materiales con propiedades de contracción apropiadas tales como capas de resinas poliolefinicas. Si se desean propiedades barrera, se pueden seleccionar materiales que dan propiedades barrera adecuadas tale como PVDC o EVOH. Si se desean propiedades adhesivas, se escogen materiales que presentan un comportamiento de unión adherente entre las otras capas, tales como EVA y EAA. Por ejemplo, se pueden emplear resinas de polietileno que tienen diferentes densidades para optimizar la rigidez y tenacidad. Las propiedades deseadas en el producto final pueden afectar a la elección de materiales para la estructura multicapa final. Los materiales se pueden seleccionar de manera que la

reología de los materiales usados complementa las propiedades de otros y actúen con estos.

Si es necesario, se pueden incorporar además otros aditivos. Entre los aditivos típicos comúnmente incorporados en composiciones de polímeros para diversas funcionalidades figuran catalizadores o aceleradores, tensioactivos, piroretardadores, agentes de control de la porosidad, antioxidantes, colorantes, pigmentos, cargas y similares. Generalmente, tales aditivos se incorporarán en cantidades convencionales.

Los materiales termoplásticos resinosos empleados en una o varias de las capas de la corriente de flujo de la corriente de flujo multicapa del procedimiento de la presente invención opcionalmente pueden contener un agente de soplado capaz de proporcionar composiciones expandidas. Esto es, las corrientes múltiples de materiales resinosos termoplásticos en la corriente de flujo multicapa se pueden suministrar independientemente como composiciones expandidas o no expandidas. En una realización alternativa de la presente invención, una corriente al menos incluye un agente de soplado para suministrar una composición expandida. Como es generalmente conocido en la técnica, las composiciones expandidas incluyen un agente de soplado, expansión o espumación. Además, las composiciones resinosas termoplásticas expandidas pueden incorporar una o varias composiciones que dan las funcionalidades deseadas tales como una composición barrera de gases (por ejemplo, oxígeno, dióxido de carbono, etc.) (por ejemplo, una composición para película de copolímero de etileno alcohol de vinilo o poli(cloruro de vinilideno), una composición barrera de líquido o humedad que sustancialmente opera para evitar que líquidos o humedad crucen de un lado de la capa al otro lado de la capa, una composición barrera química que sustancialmente opera para impedir que productos químicos o gases crucen de un lado de la capa al otro lado de la capa, una formulación secuestradora de oxígeno, etc.

La estructura multicapa anular que comprende una capa expandida o espumada puede ser rígida o flexible, e incluye películas sopladas y coladas, tubería, revestimientos para alambres, fibras y otras formas con perfiles anulares,

Las estructuras multicapa pueden incluir materiales reciclados si se desea. Por ejemplo, en aplicaciones de moldeo por soplado los sobrantes de la operación moldeo por soplado se pueden usar como capa en la estructura global. El material sobrante puede incluir todas las resinas usadas en la estructura multicapa. Para piezas complejas, la cantidad de reciclado puede ser de hasta 50% de la estructura total. El material reciclado se podría usar como una o varias capas en la estructura microcapa, se podría situar entre la estructura microcapa y cualquier capa de piel o se podría usar como capa de piel. Sin embargo, el uso de material reciclado como capa de la piel puede ser menos deseable debido a la presencia de la combinación de diferentes resinas que pueden interferir con el contenido a empacar si está en el interior, o con etapas posimpresión si está en el exterior.

Materiales para realizaciones alternativas que incluyen capas resinosas expandidas

En realizaciones alternativas que emplean capas resinosas expandidas, para las capas de la presente invención se puede emplear cualquier material resinoso termoplástico, cargado o no cargado con material inorgánico, que se pueda soplar o espumar. Entre estos figuran, y son preferibles, los materiales resinosos termoplásticos discutidos antes respecto a las capas no expandidas, incluidas sus preferencias relativas. En una realización de la presente invención, para cada finalidad se puede emplear el mismo material polímero, por ejemplo, se puede emplear poliestireno como composición resinosa de polímero expandible y como composición resinosa no expandible formadora de película en la misma estructura de material compuesto de película multicapa.

Sustancialmente, cualquiera de los agentes de espumación, soplado o expansión conocidos se puede incorporar a uno cualquiera o a múltiples de los materiales resinosos termoplásticos antes del proceso de coextrusión. Entre los agentes de soplado o expansión figuran, sin limitación, agentes físicos de soplado, incluidos materiales gaseosos y líquidos volátiles, y agentes químicos que se descomponen en gas y otros subproductos. Entre los agentes de soplado o expansión representativos figuran, no limitativamente, nitrógeno, dióxido de carbono, aire, cloruro de metilo, cloruro de etilo, pentano, isopentano, perfluorometano, clorotrifluorometano, diclorodifluorometano, triclorofluorometano, perfluoroetano, 1-cloro-1,1-difluoroetano, cloropentafluoroetano, diclorotetrafluoroetano, triclorotrifluoroetano, perfluoropropano, cloroheptafluoropropano, diclorohexafluoropropano, perfluorobutano, clorononafluorobutano, perfluorociclobutano, azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfonhidrazida, 4,4-oxibencenosulfonilsemicarbazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida y trihidrazinotriazina.

Entre los agentes químicos de soplado figuran bicarbonato sódico, carbonato amónico e hidrogenocarbonato amónico, ácido cítrico o citratos tales como citrato sódico, glutaminato sódico, anhídrido ftálico, ácido benzoico, benzoatos tales como benzoato de aluminio, azodicarbonamida, azoisobutironitrilo y dinitropentametileno. Un agente químico de soplado preferido comprende mezclas de bicarbonato sódico y ácido cítrico, incluido CBA de marca Foamazol 72, que es un concentrado que contiene una mezcla de ácido cítrico y bicarbonato sódico en forma de pelet, adquirible comercialmente de Bergen International.

Generalmente el agente de soplado se emplea en las que sean necesarias para proporcionar la cuantía de reducción deseada en la capa de espuma y en el artículo final. El término "reducción de densidad" y el porcentaje de reducción

de densidad significan el porcentaje en que se reduce la densidad de la capa de espuma y/o el artículo final usando un agente de soplado químico y/o físico. Por ejemplo, desde una densidad de partida de un polímero (hoja sólida) de 1 g/cc, la reducción de la densidad a 0,9 g/cc es una reducción del 10%, una reducción a 0,85 g/cc es una reducción de densidad del 15%, etc. Con el fin de tener una combinación de eficacia de costes y comportamiento del artículo, la capa de polímero termoplástico espumado tiene deseablemente una reducción de densidad de como mínimo aproximadamente 10% ("10% en peso") en relación a la densidad del polímero termoplástico de partida, preferiblemente de como mínimo aproximadamente 15% en peso, muy preferiblemente de como mínimo aproximadamente 20% en peso. Con el fin de mantener las propiedades de comportamiento del producto final tales como la capacidad de termoconformación, la capa de polímero termoplástico espumado tiene una densidad de reducción de no más de aproximadamente 90% en peso ("% en peso") en relación a la densidad del polímero termoplástico de partida, preferiblemente de hasta aproximadamente 80% en peso, más preferiblemente de hasta aproximadamente 70% en peso, muy preferiblemente de hasta aproximadamente 60% en peso. En una realización alternativa, estos intervalos y niveles de reducción de la densidad se pueden alcanzar en la estructura multicapa final obteniendo un grado de densidad de reducción apropiada pero algo mayor que el necesario en la capa expandida para la estructura del producto final y la densidad de reducción deseada.

La cantidad en peso de agente químico activo de soplado incorporado en la composición espumable para obtener un nivel deseado de reducción de la densidad depende de la eficiencia y eficacia del agente particular de soplado, pero generalmente se añaden cantidades de como mínimo aproximadamente 0,016, preferiblemente de como mínimo aproximadamente 0,02 y, muy preferiblemente, de como mínimo aproximadamente 0,16% en peso, en relación al peso total del ingrediente agente químico activo de soplado, y en cantidades de aproximadamente 0,8, preferiblemente de 0,4 y, más preferiblemente 0,36 % en peso en relación al peso total de ingrediente agente químico activo de soplado y composición de polímero espumable.

En cuanto al uso de un agente líquido generador de gas u otro agente físico de soplado, en un proceso de extrusión de espuma, la cantidad añadida de agente físico de soplado incorporado en la composición espumable depende del nivel de reducción de densidad deseado y la eficiencia y eficacia del agente de soplado particular, pero se ha encontrado que es adecuado emplear cantidades de como mínimo aproximadamente 0,0001, preferiblemente de como mínimo aproximadamente 0,001. más preferiblemente de como mínimo aproximadamente 0,01 y, muy preferiblemente, de como mínimo aproximadamente 0,063% en peso en relación al peso total de agente físico de soplado y en cantidades de hasta aproximadamente 0,7% en peso, preferiblemente de hasta aproximadamente 0,3, muy preferiblemente de hasta aproximadamente 0,128% en peso en relación al peso total de agente físico de soplado.

Las dimensiones de las celdas y la orientación de las celdas para las capas expandidas se pueden ajustar por técnicas conocidas a intervalos aceptables como apropiados de las propiedades deseables, la reducción de la densidad y los espesores de capa expandida. Véase por ejemplo patente U.S 5.215.691 y documento WO 2008/008875 que consideran la formación de estructuras multicapa planas que tienen capas expandidas, documentos que se incorporan aquí por referencia.

El agente de soplado se debe incorporar en la corriente fundida de material resinoso termoplástico expandido bajo una presión que es suficiente para inhibir la espumación de la corriente hasta que se expresa la corriente por el molde de coextrusión. Generalmente, esta presión es de como mínimo 3,45 MPa y preferiblemente de como mínimo 6,89 MPa, Además se seleccionan condiciones de procesamiento adecuadas para asegurar que el agente de soplado o expansión está suficientemente mezclado y disuelto en la composición resinosa termoplástica expandible, Por ejemplo, la temperatura de fusión del material resinoso termoplástico expandible puede ser inferior a la temperatura de espumación deseada para el material termoplástico expandible, como se describe en la patente U.S. 5.215.691, incorporada aquí por referencia respecto a la provisión de las capas expandibles y expandidas.

Preferiblemente, los materiales resinosos termoplásticos y los agentes de soplado o espumación para estas capas se seleccionan de manera que presenten propiedades óptimas en la estructura multicapa resultante para la aplicación dada. En realizaciones preferentes, los materiales resinosos termoplásticos se seleccionan sobre la base de las propiedades deseadas en la estructura final resultante como se ha discutido antes.

Preferiblemente, en estas realizaciones alternativas de la estructura multicapa anular que comprende capas expandidas y no expandidas, las capas alternan entre capas expandidas y no expandidas.

Estas capas de espuma que incluyen un material resinoso termoplástico expandido típicamente son para obtener un espesor de como mínimo aproximadamente 10 micrómetros ($1,0 \times 10^{-5}$ m), preferiblemente de como mínimo aproximadamente 50 micrómetros ($5,0 \times 10^{-5}$ m) y, más preferiblemente, de como mínimo aproximadamente 75 micrómetros ($7,5 \times 10^{-5}$ m). El espesor puede ser inferior a aproximadamente 1.000 micrómetros (0,001 m), preferiblemente inferior a aproximadamente 500 micrómetros ($5,0 \times 10^{-4}$ m) y, más preferiblemente, inferior a aproximadamente 300 micrómetros ($3,0 \times 10^{-4}$ m). En una realización preferente, la densidad de capa de espuma está en el intervalo de aproximadamente 0,03 a aproximadamente 0,8, preferiblemente en el intervalo de

ES 2 471 461 T3

aproximadamente 0,10 a aproximadamente 0,5 gramos por centímetros cúbico (g/cc) medida de acuerdo con ASTM D 3537-93 W-B. En una realización alternativa, la densidad de la estructura multicapa anular que es de capa que ha sido expandida puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,9, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,6 g/cc.

- 5 Los productos y procedimientos de molde multicapa anular de acuerdo con la presente invención pueden aplicarse ventajosamente en el área de envasado barrera, tal como el envasado de carne procesada. Los materiales de envasado comúnmente usados para perritos calientes, carne para emparedados y otras carnes procesadas típicamente tienen de 7 a 11 capas. Se puede preparar una estructura adecuada de película soplada de 7 capas de este tipo (que posteriormente se puede termoconformar como red de fondo) para un espesor de la estructura de
- 10 aproximadamente $1,02 \times 10^4$ m como sigue:

<u>Capa</u>	%	espesor
nylon 6	12	$1,27 \times 10^{-5}$ m
MAH-g-PE*	26	$2,54 \times 10^{-5}$ m
nylon 6	5	$5,08 \times 10^{-6}$ m
15 EVOH (38% mol de etileno)	10	$1,02 \times 10^{-6}$ m
nylon 6	5	$5,08 \times 10^{-6}$ m
MAH-g-PE*	8	$7,62 \times 10^{-6}$ m
LLDPE	34	$3,30 \times 10^{-5}$ m
	<u>100</u>	

- 20 * polietileno injertado con anhídrido maleico

Como es conocido en la industria, niveles decrecientes de % en mol de etileno de una resina EVOH típicamente aumentan las propiedades de barrera a costa de su tenacidad y capacidad de termoconformación. La formación de red para estas estructuras multicapa barrera existentes figuran pérdida de barrera debida a mala capacidad de termoconformación y/o rotura del EVOH, y el balance de las propiedades barrera con la tenacidad, la óptica y la economía de la película.

25 de estas estructuras multicapa barrera existentes figuran pérdida de barrera debida a mala capacidad de termoconformación y/o rotura del EVOH, y el balance de las propiedades barrera con la tenacidad, la óptica y la economía de la película.

El procedimiento de película multicapa soplada de la corriente invención ofrece una mayor flexibilidad para lograr un gran número de capas (como mínimo 30capas) con el fin de optimizar la estructura para mejorar una al menos de las propiedades de comportamiento críticas o un mejor balance de las propiedades de comportamiento clave de tenacidad, barrera y capacidad de termoconformación, y una economía en cuanto a coste de la película globalmente más baja o de mejor película. Por ejemplo, una estructura de barrera multicapa reducida es como sigue:

30

<u>Capa</u>	%	Espesor
nylon 6	13	$1,02 \times 10^{-6}$ m
35 liga de nylon	23	$1,78 \times 10^{-5}$ m
nylon 6/EVOH/nylon 6 (microcapa)	20	$1,52 \times 10^{-5}$ m
liga de nylon	10	$7,62 \times 10^{-6}$ m
LLDPE	34	$2,54 \times 10^{-5}$ m
	100	$7,62 \times 10^{-5}$ m

40 La referencia a microcapa en la estructura anterior y las que siguen se refiere a estructuras multicapa de material compuesto de la presente invención por las que la estructura comprende capas alternantes del(los) polímero(s) descritos que tienen como mínimo 30 capas. Estas estructuras pueden incluir también encapsulación de la estructura microcapa de material compuesto, descrita en la presente invención.

Una porción de la película está hecha de microcapas de nylon6/EVOH/nylon 6 o microcapas alternantes de nylon 6 y EVOH. Esta estructura ofrece una combinación deseada de barrera, tenacidad, capacidad de termoconformación y economía de la película.

45

Alternativamente, el componente central de nylon/EVOH/nylon de la estructura de película original de $1,02 \times 10^{-4}$ m puede ser reemplazado con un componente central de microcapas del mismo porcentaje de material en volumen

total, siendo el único cambio un aumento del número total de capas de cada componente, ofreciéndose últimamente una propiedad de barrera/vida en servicio aumentada y tenacidad para la aplicación.

Otro ejemplo alternativo de estructura microcapa de barrera es la siguiente:

	Capa	%	Espesor
5	Microcapa PP/Versify	13	$1,02 \times 10^{-6}$ m
	Liga de nailon	23	$1,78 \times 10^{-5}$ m
	nailon 6/EVOH/nailon 6 (microcapa)	20	$1,52 \times 10^{-5}$ m
	liga de nailon	10	$7,62 \times 10^{-6}$ m
	LLDPE	34	$2,54 \times 10^{-5}$ m
10		100	$7,62 \times 10^{-5}$ m

VERSIFY^{MC} es una resina elastómera o plastómera de propileno-etileno, asequible de The Dow Chemical Company.

Como capa de liga a EVOH en vez de nailon 6 en la estructura se puede usar también copolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico (MAH). Esta estructura puede hacerse como una película de $7,62 \times 10^{-5}$ o $1,02 \times 10^{-4}$ m, dependiendo de la tenacidad requerida, con el fin de optimizar el balance de comportamiento respecto a costes. Las microcapas de polipropileno (PP) y Versify mejoran la capacidad de conformación y la tenacidad frente a PP, permitiendo el reemplazo del más caro nailon.

Los productos y procedimientos de estructura multicapa anular de acuerdo con una realización alternativa de la presente invención también se pueden aplicar para obtener una mejora de la película barrera. La barrera de nailon MXD6 es conocida para mejorar postfabricación etapas de orientación tales como procedimientos de estiramiento o de doble burbuja. Es deseable una barrera alta cuando se preparan envases de retorta de una vida larga hasta caducidad, en las que la sustancia alimentaria se expone a una humedad alta durante el proceso de retorta. Sin embargo, la etapa de orientación mediante estiramiento añade costes significativos. El procedimiento microcapa anular de la presente invención puede proporcionar capas muy delgadas de MXD6 que salen de un colector individual y que se pueden orientar posteriormente en un proceso de película soplada. Esto ofrece un comportamiento barrera eficaz en cuanto a costes sin necesidad de estirar (orientación semisólida) la película. En tales estructuras microcapa también se pueden usar mezclas de nailon 6 o PET con nailon MXD6 obteniéndose la función barrera del oxígeno en una película final.

En otra realización alternativa, los productos de estructura multicapa anular y el procedimiento de molde anular de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar ventajosamente en el área de estructuras de película para el envasado de alimentos secos. El envasado de material alimentario seco incluye aplicaciones tales como cereales, galletas, dulces y otros productos sensibles a la humedad. Estas estructuras incorporan materiales barrera para que actúen como barreras a la humedad, oxígeno y/o sabor y aroma. Un envase multicapa típico para aplicaciones sensibles a la humedad comprende una capa de polietileno de alta densidad (HDPE) que se puede usar con capas barrera de nailon o EVOH, incluidas capas de liga y de sellado, con el fin de obtener las propiedades barrera requeridas para la aplicación dada. Aunque el espesor de la capa barrera (por ejemplo EVOH o nailon) se puede aumentar para mejorar la barrera, generalmente no se acepta como solución económica debido al coste de las resinas de barrera o los problemas de mecanización que se presentan con estructuras gruesas.

Así, en realizaciones alternativas, la presente invención puede emplearse muy ventajosamente para proporcionar estructura de capa microcapa barrera en estructuras multicapa anulares en capas barrera delgadas, en particular de como mínimo 30 capas, para optimizar la estructura con el fin de mejorar al menos una de las propiedades críticas de comportamiento obteniendo un balance mejor de las propiedades clave de comportamiento, incluidas, no limitativamente, tenacidad, barrera y ópticas. Potencialmente también un coste global más bajo si se elige la reducción.

Seguidamente se describen estructuras típicas de película:

45	Capa	% en peso
	Agente de selladura	15
	HDPE	85

50	Capa	% en peso
	HDPE	55

Liga	10
Nailon	10
Liga	10
Agente de selladura	15

5

Las estructuras de microcapas se pueden hacer de acuerdo con realizaciones alternativas de la presente invención con el fin de conseguir este balance usando microcapas de la capa de HDEP sola con una capa de selladura, capas de selladura que típicamente están hechas de muchos polímeros conocidos, incluidos, no limitativamente, LLDPE, PB, EVA o plastómeros y elastómeros de propileno. Aunque sin estar condicionados por la teoría, se ha postulado que se produce una morfología cristalina singular que mejora la propiedad barrera en las capas muy delgadas por microcapas (Science, 223, pp 725-726 (2009)).

10

Las estructuras propuestas serían similares a las descritas antes:

<u>Capa</u>	<u>% en peso</u>
Agente de selladura	15
HDPE microcapa	85

15

<u>Capa</u>	<u>% en peso</u>
HDPE	55
Liga microcapa/nailon/liga	30
Agente de selladura	15

20

Alternativamente, se puede intensificar la tenacidad usando un polietileno de densidad media (MDPE) en vez de HDPE en los ejemplos antes mencionados. También, para obtener adicionalmente una mejor barrera y la capacidad de ampliar la vida hasta caducidad de materias alimentarias secas, dado que la absorción de agua conduce a una disminución del atractivo de sabor, en la estructura de microcapas anterior se podría reemplazar el nailon con EVOH.

25

Otra estructura que puede aportar una combinación mejorada de tenacidad y barrera incorpora dos estructuras microcapa de material compuesto dentro de la estructura de película total.

<u>Capa</u>	<u>% en peso</u>
HDPE microcapa	55
Liga microcapa/nailon/liga	30
Agente de selladura	15

30

Otra estructura de realización alternativa se logra eliminando capas de liga y ofrece un balance mejorado de costes/comportamiento.

<u>Capa</u>	<u>% en peso</u>
HDPE microcapa/nailon	85
Agente de selladura	15

35

Corrientemente, cuando se recicla una película multicapa que incorpora una capa barrera tal como EVOH, HDPE, nailon MXD6 o nailon, la mezcla de polímeros resultante se usa simplemente como carga, dado que no intensifica adicionalmente la propiedad de barrera a la estructura. La película barrera reciclada puede incorporarse en la estructura microcapa soplada, que tiene capas muy delgadas para intensificar la propiedad barrera. Esto puede dar por resultado una vida hasta caducidad más larga o permitir una mejor economía por reducción de la capa barrera en la estructura multicapa.

40

En otra realización alternativa, los productos y procedimientos de molde multicapa anular de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar ventajosamente en el área de mejora de barrera de nanoarcilla. Los investigadores han ensayado el uso de nanoarcillas y otras cargas inorgánicas con polímeros para mejorar barreras para el oxígeno y la humedad. Sin embargo, estas tecnologías han demostrado no ser efectivas en cuanto a costes y no ser

45

consistentes. Las películas microcapa sopladas que usan nanoarcillas u otras cargas inorgánicas tales como talco, en combinación con polímero(s) termoplástico(s) adecuado(s) permiten en el transporte mejoras en las barreras a gases y proporcionan un balance de tenacidad y propiedades de barrera. Esto permite mejoras en sacos de ensilaje, sacos de alta exigencia para transporte (HDSS), envases blister y otras aplicaciones que requieren alta resistencia al transporte de moléculas de gas.

En otra realización alternativa, los productos multicapa de molde anular y los procedimientos de acuerdo con la presente invención se pueden aplicar ventajosamente en el área de sacos de alta exigencia para envíos (HDSS). Los HDSS se usan para empaquetar materias tales como sustancias alimentarias, cemento, mantillo, fertilizante y pelets de polímeros. Típicamente se usan estructuras basadas en polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de densidad media (MDPE) y polipropileno. Las estructuras típicas incluyen una estructura de tres capas de LLDPE/PP/LLDPE (40/20/40) de un espesor de $7,62 \times 10^{-5}$ a $1,27 \times 10^{-4}$ m. Sigue deseándose mejorar el balance de rigidez/tenacidad de la película. Las estructuras microcapa permiten mejoras deseadas en el balance de rigidez/tenacidad y permiten además reducciones en el producto.

Un ejemplo de una estructura microcapa reducida que comprende una capa núcleo microcapa para obtener la mejora deseada en el balance rigidez/tenacidad es la siguiente;

<u>Polímero</u>	<u>% en volumen</u>
LLDPE	30%
LLDPE/PP microcapa	40%
LLDPE	30%

Las películas contraíbles para reposiciones típicamente están compuestas por LDPE y mezclas de LDPE/LLDPE y estructuras multicapa. Entre las dianas de comportamiento figuran buen aspecto a la vista (baja turbidez), alta capacidad de contracción y tensión de contracción alta para obtener un cierre hermético, buena resistencia a pinchazos y un módulo alto. Por ejemplo, para empaquetado por contracción de 24 paquetes de agua o bebida carbonatada se usan películas de un espesor del orden de 62 micrómetros. Un ejemplo típico de estructura coextruida es LLDPE/LDPE/LLDPE (10/80/10 % en volumen). Se añaden las pieles de LLDPE para mejorar la tenacidad mientras que el LDPE proporciona la tensión de contracción y las características ópticas. Sin embargo, el balance de las propiedades anteriores es difícil de lograr con una única resina o estructura multicapa.

En una realización alternativa de la presente invención, se puede proporcionar un núcleo de microcapa de LDPE, por ejemplo de más de 27 capas, para mejorar la tenacidad sin comprometer el aspecto a la vista o la tensión de contracción. En otra realización, se puede usar un núcleo de LDPE/LLDPE microcapa que tiene más de 27 capas. Alternativamente se puede usar un núcleo mezcla de LDPE/LLDPE microcapa (preferiblemente de más de 27 capas). En una realización alternativa de la presente invención se pueden usar las estructuras multicapa anulares y los procedimientos para su producción en la producción de películas de estiramiento sopladas. Es conocido el uso de películas de estiramiento para envolver palés grandes y se aplican con máquina o manualmente. La película de estiramiento para envolver palés se aplica a cargas pesadas típicamente con una máquina de envolver equipada con rodillos de estiramiento. Estas películas de estiramiento se aplican típicamente en un procedimiento de envoltura en espiral de ascenso y bajada después de estiramiento en el intervalo de 100-300%. La envoltura manual se aplica a mano y la relación de estiramiento no es superior a 100%. Generalmente los materiales envueltos son cualesquier productos industriales enviados por palés, esto es, productos químicos, plásticos, cajas, artículos domésticos, etc. Las propiedades de comportamiento clave para estos tipos de películas de estiramiento son un alargamiento a la rotura alto, resistencia al pinchamiento y resistencia al desgarre Elmendorf. Aunque estas propiedades mecánicas se pueden usar para el comportamiento de evaluación, el comportamiento final en el uso se evalúa usando un dispositivo de envoltura por estiramiento a escala de laboratorio tal como el suministrado por Highlight Industries. Este método permite la determinación del estiramiento último, la fuerza de estiramiento, la fuerza de pérdida de giro, y la envoltura del palé para obtener fijación y pinchamiento. Típicamente las películas son de aproximadamente 20 micrómetro ($2,0 \times 10^{-5}$ m). Adicionalmente, la película usualmente tiene una capa de fijación para impartir sujeción. Típicamente en la capa de fijación se usan polietileno de densidad muy baja (VLDPE), EVA, mezclas de LLDPE/LDPE, poliisobutileno (PIB), plastómeros y elastómeros de poliolefina y mezclas de los mismos. Además, las películas de estiramiento pueden tener también una capa de liberación con típicos materiales de capa de liberación, incluidos MDPE, mezclas de LLDPE/LDPE, así como polímeros basados en propileno, incluidos polímeros al azar (RCP) y sus mezclas.

Una estructura típica de película de estiramiento soplada de tres capas (sujeción en un lado) es:

RCP de polipropileno (capa de liberación) $2,54 \times 10^{-6}$ m

LLDPE (capa núcleo) $1,52 \times 10^{-5}$ m

VLDPE (capa de sujeción) $2,54 \times 10^{-6}$ m

De acuerdo con realizaciones alternativas de la presente invención, se proporcionan estructuras de película (por lo demás anulares similares) soplada de fijación por un lado para aplicación en envolturas de estiramiento, con capas núcleo de microcapas de LLDPE o microcapa de LLDPE A/LLDPE B, en las que LLDPE A y LLDPE B son dos diferentes resinas LLDPE. En la estructura anterior se pueden usar también componentes de capa núcleo microcapa que usan más de dos LLDPE. Estas estructuras de película de material compuesto dan una combinación deseada de tenacidad, capacidad de estiramiento y fuerza de mantenimiento en comparación con una estructura multicapa típica, y también permiten una economía de la película mejorada por reducción de costes. Alternativamente, LLDPE A/LLDPE B podrían reemplazarse con varias combinaciones de LLDPE, LDPE, HDPE y polímeros basados en propileno y mezclas de los mismos.

Además, en una realización alternativa de la presente invención, la capa núcleo de LLDPE en una película típica de estiramiento de tres capas, con propiedades de sujeción en dos lados, se podría reemplazar con un componente núcleo microcapa de LLDPE con el fin de obtener la estructura siguiente:

15 Mezcla de LLDPE/VLDPE (capa de fijación) $2,54 \times 10^{-6}$ m

LLDPE microcapa (capa núcleo) $1,52 \times 10^{-5}$ m

Mezcla de LLDPE/VLDPE (capa de fijación) $2,54 \times 10^{-6}$ m

Las anteriores estructuras microcapa de película de material compuesto dan combinaciones deseadas de tenacidad, capacidad de estiramiento y fuerza de mantenimiento en comparación con estructuras multicapa no de microcapa, permitiendo una economía mejorada de la película mediante reducción de costes,

La presente invención se lustra más detalladamente mediante los ejemplos siguientes. Los ejemplos tienen sólo finalidad informativa y no se deben interpretar como limitativos de la presente invención.

Ejemplo nº. 1

Usando un molde anular de 178 mm de diámetro en una línea de película soplada se produce una película que tiene un espesor de aproximadamente 50 micrómetros ($5,0 \times 10^{-5}$ m) y que contiene 31 capas alternantes de polietileno de baja densidad, La película se produce haciendo una corriente de flujo multicapa que es un apilamiento de 27 capas y encapsulando ese apilamiento con otra capa de polietileno y suministrando luego esa estructura al colector de distribución central de un molde anular multicapa apilada. La estructura de la corriente de flujo multicapa se forma en un suministro de bloque de alimentación convencional por una extrusora de 51 mm y una extrusora de 19 mm, por ejemplo, generalmente de acuerdo con el procedimiento de bloque de alimentación como indica la patente U.S. 3.557.265 y luego por multiplicación en una etapa de multiplicación descrita en la patente U.S. 5.094.793.

Estas capas se encapsulan con otra capa de polietileno generalmente de acuerdo con el procedimiento indicado en la patente U.S. 6.685.872. La corriente de flujo encapsulada tiene una geometría de la sección transversal generalmente rectangular y transita a una corriente de transferencia circular usando un canal tubular de flujo circular y se suministra al colector del molde anular aplanado que tiene una geometría de cruceta modificada, proporcionando una estructura multicapa anular extruida que tiene una zona de solapamiento, La estructura multicapa fluye por el colector de distribución que forma una estructura multicapa anular y proporciona un solapamiento de capa en un área de la estructura anular extruida como se muestra en la patente U.S. 6.685.872. Como también se muestra en la patente U.S. 6.685.872, se aplican dos pieles adicionales de polietileno usando colectores de distribución separados en el molde multicapa anular. La corriente multicapa anular sale del molde anular como estructura multicapa anular y se infla en una relación de soplado de 2:1. La burbuja se colapsa y se divide en dos redes de película. Las películas se produjeron a velocidades de 14 a 32 kg/h, El procedimiento se expone en la Fig. 1.

Ejemplo nº. 2

Se produce en un molde de 178 mm de diámetro en una línea de película soplada una estructura de película/espuma anular de 500 micrómetros ($5,0 \times 10^{-4}$ m) que contiene 31 capas con capas alternantes de polietileno de baja densidad y película. Esta película se produce haciendo una corriente de flujo multicapa en forma de un apilamiento de 27 capas (13 capas expandibles, 14 capas de película no expandibles) y encapsulando ese apilamiento con otra capa de polietileno como se ha descrito antes en el Ejemplo 1. La corriente de flujo encapsulada se suministra luego a través de una línea de transferencia como se ha descrito en el Ejemplo 1 al molde anular que tiene una geometría de cruceta modificada y se extruye como se indica en el Ejemplo 1. La estructura de flujo multicapa fluye por el colector de distribución central formando una estructura microcapa anular con una zona de solapamiento de capa y tiene pieles de polietileno aplicadas usando colectores de distribución separados en el molde multicapa anular. La corriente de flujo multicapa anular sale del molde anular y se infla en una relación de soplado de 2:1. La burbuja se

colapsa y se divide en dos redes de película. Las estructuras se producen a velocidades de 14 a 32 kg/h. La estructura tiene una densidad resultante de aproximadamente 0,5 g/cc

Ejemplo nº 3

5 Se prepara una estructura multicapa de polietileno moldeada por soplado usando un parison obtenido por una línea de coextrusión que tiene dos extrusoras de tornillo simple de 19 mm que alimentan con bombas dos componentes a un bloque de alimentación generalmente de acuerdo con la patente U.S. 3.557.265 y una serie de multiplicadores de diseño similar al descrito en las patentes U.S. 5.202.074 y 5.094.783. La corriente de alimentación multicapa de resina de polietileno se encapsula en general de acuerdo con la técnica descrita en la patente U.S. 6.685.872 resultando una corriente multicapa de alimentación y se dirige a un molde de cruceta que tiene un diámetro de 38 mm y que combina los bordes de las corrientes de flujo divididas en la parte trasera del colector (esto es, sin proporcionar una zona de solapamiento en la estructura anular extruída). La velocidad global de extrusión varía entre aproximadamente 9 kg/h y 18 kg/h. Luego se captura el extruído anular en la cavidad de un molde botella cilíndrico de 350 ml, se infla y se enfría formando una pieza. Estas estructuras se forman en un molde de 38 mm de diámetro con una separación del labio del molde de 1,52 mm. La formación de la pieza se completa en un molde cilíndrico de 350 ml con una presión de inflamiento de 0,4 MPa.

Ejemplo nº. 4

20 Se prepara una estructura multicapa moldeada por soplado con capas alternantes de espuma de polietileno y película que tienden grados diferentes de orientación macrocelular, a partir de parisones preparados de acuerdo con el procedimiento mostrado en el Ejemplo 3, en el que una de las coextrusoras proporciona un componente polietileno que contiene 2% en peso de un agente químico de espumación de azodicarbonamida. La velocidad global de extrusión varía de aproximadamente 9 kh/h a 18 kg/h. El extruído anular es capturado luego en la cavidad de un molde botella cilíndrico de 350 ml, se infla con una presión de inflamiento de 0,4 MPa y se enfría, formándose una pieza. Estas estructuras se conforman en un molde de 38 mm de diámetro con una brecha de separación del labio del molde de 1,52 mm. La densidad global de la botella es de aproximadamente 0,5 g/cc.

Procedimiento

25 Una película que tiene un espesor de aproximadamente 100 micrómetros ($1,0 \times 10^{-4}$ m) y que contiene 6 capas individuales de pieles de LLDPE y capas de liga, y 27 capas alternantes de EVOH y capa de liga usando un molde anular de 178 mm de diámetro en una línea de película soplada. Esta película se produce haciendo una corriente multicapa núcleo que es un apilamiento de 13 capas de EVOH y 14 de liga, encapsulando ese apilamiento con otra capa de liga y suministrando luego esa estructura al colector de distribución central de un molde anular multicapa apilada. La estructura de la corriente de flujo multicapa se forma en un suministro de bloque de alimentación convencional por una extrusora de 44,55 mm y una extrusora de 38,1 mm, por ejemplo, generalmente de acuerdo con el procedimiento de bloque de alimentación, presentado en la patente U.S. 3.557.265, luego con una etapa de multiplicación, como se muestra en la patente U.S. 5.094.793.

35 Estas capas se encapsulan luego con una capa de liga generalmente de acuerdo con un procedimiento mostrado en la patente U.S. 6.685.872. La corriente de flujo encapsulada tiene en general una geometría de sección transversal rectangular que transita a corriente de transferencia circular usando un canal de flujo tubular circular y se suministra al colector del molde multicapa anular aplanado que tiene una geometría de cruceta modificada, obteniéndose una estructura anular multicapa extruída que tiene una zona solapada. La estructura multicapa fluye a través del colector de distribución que forma una estructura multicapa anular y proporciona solapamiento de capa en un área de la estructura anular extruída como se muestra en patente U.S. 6.685.872. También como se muestra en la patente U.S. 6.685.872, se aplican dos pieles adicionales de polietileno usando colectores de distribución separados en el molde multicapa anular. La corriente de flujo multicapa anular sale del molde anular como estructura multicapa anular y se infla a una relación de soplado de aproximadamente 1,7:1. Se colapsa la burbuja y se divide en dos redes de película. Las películas se produjeron a velocidades de 55 kg/h. Este procedimiento se muestra en la Fig. 1.

Los materiales usados en los ejemplos siguientes se señalan en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 5

La estructura comparativa siguiente se hace usando un molde convencional de 7 capas en una relación de soplado (BUR) de 1,7, una velocidad lineal total de 54,4 kg/h y las temperaturas de extrusión dadas en la Tabla 2.

50 Resina	% de capas de película total	nº de capas
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	30	1
BYNEL 3861	10	1
50% de Bynel 3861/50% de Bynel 3860	2,5	1

ES 2 471 461 T3

	EVALCA H171B	9	1
	50% de Bynel 3861/50% de Bynel 3860	2,5	1
	BYNEL 3861	10	1
	DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	20	1
5	DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	20	1
	DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	20	1

10 La estructura tiene un espesor de $9,35 \times 10^{-5}$ m y una transmisión de oxígeno a 23°C y 80% de h.r. de 0,238 cc/0,0645 m²/día/atm. El cálculo conduce a una permeabilidad de 0,077 cc-mil/0,0645 m²/día/atm que es comparable a los valores de la bibliografía para H171B a 23°C y 80% de h.r. de 0,077 cc-mil/0,0645 m²/día/atm, que es comparable a los valores de la bibliografía para H171B a 23°C y 80% de h.r.

Ejemplo 5

15 El siguiente ejemplo inventivo se produce en un equipo como se describe en el Ejemplo Comparativo 5. Usa el mismo H171B del ejemplo comparativo, pero H171B es microcapa con la capa liga para hacer un núcleo de 27 capas. Las condiciones de extrusión son comparables a las de control y se indican en la Tabla 2. La estructura es como sigue:

	Resina	% de capas de película total	nº de capas
	58%DOWLEX ^{MC} 2045.11G/42%ELITE ^{MC} 5230GEILTE 5230	30	1
	58% DOWLEX ^{MC} 2045.11G/42% ELITE ^{MC} 5230G	10	1
20	Lotryl EMA 29MA03	2,5	1
	5%EVALCA H171M microcapa con 10% de mezcla (0% bynel 3861/50% admer nf498Anf498A)	15	27
	Lotryl EMA 29MA03	2,5	1
	58% DOWLEX ^{MC} 2045.11G/42% ELITE ^{MC} 5230G ELITE 5230	20	1
25	58% DOWLEX ^{MC} 2045.11G/42% ELITE ^{MC} 5230G ELITE 5230	20	1

30 Esta estructura tiene la capa liga de H171B y la capa BYNEL/ADMER microcapa juntas en una relación de 1:2 formando un espesor total del núcleo de 15% de la estructura, con un total de 5% de H171B en la estructura de la película. Esta película de $8,53 \times 10^{-5}$ m tiene una transmisión del oxígeno a 23°C y 80% de h.r. de 0,19 cc/0,0645m²/día/atm. El cálculo conduce a una permeabilidad de 0,031 cc-mil/0,0645 m²/día/atm. Esto representa una reducción de 60% de la transmisión de oxígeno de la estructura de control de 7 capas.

Ejemplo 6.

Se hace otro ejemplo inventivo usando el equipo descrito en el Ejemplo 5 y las condiciones de extrusión de la Tabla 2.

35 La estructura microcapa se hace usando 10% de H171B, Esta estructura tiene la capa liga H171B y la BYNEL/ADMER formando juntas microcapas en una relación 1:2 con un espesor total del núcleo de 20% de la estructura, con un total de 10% de H171B en la estructura de la película.

	Resina	% de capas de película total	nº de capas
	58%DOWLEX ^{MC} 2045.11G/42%ELITE ^{MC} 5230GEILITE 5230	30	1
	EVA 3170	10	1
40	Lotryl EMA 29MA03	2,5	1
	10VALCA H171M microcapa con 10% de mezcla (50% bynel 3861/50% admer nf498A)	20	27
	Lotryl EMA 29MA03	2,5	1
	DUPONT EVA 3170	15	1

58% DOWLEX^{MC} 2045.11G/42% ELITE^{MC}5230G ELITE 5230 20 1

Esta película microcapa tiene un espesor de $9,12 \times 10^{-5}$ m con una transmisión del oxígeno a 23°C y 80% de h.r. de 0,29 cc/0,0645 m²/día/atm. Por cálculo corresponde a una permeabilidad de 1,04 cc-mil/0,0645 m²/día/atm.

5 Estos datos revelan que el Ejemplo 5, una película de $8,53 \times 10^{-5}$ m con sólo 5% de H171B tiene una transmisión del oxígeno inferior a la del Ejemplo Comparativo 5 o este núcleo de 10% de 27 capas de H171B. Esto es debido a que estando dividido el % de H171B en capas delgadas, que optimizaron la cristalización y el tamaño cristalino del H171B, reduciendo la transmisión de oxígeno.

Ejemplo Comparativo nº. 7

Se ensaya en cuanto a propiedades de la película la misma estructura de la del Ejemplo Comparativo 5

10 Esta película multicapa de $9,4 \times 10^{-5}$ m tenía una rotura de caída de dardo medida de 121 g, o 32,7 gm.mil (ASTM D1709). Esta muestra tenía un desgarre Elmendorf MD de 24 gm.mil y una resistencia al desgarre Elmendorf TD de 28 gm.mil (ASTM 1922).

Ejemplo 7

15 Se produce el siguiente ejemplo inventivo en un equipo como el descrito en el Ejemplo 5 y se usó el mismo H171B como ejemplo comparativo y la capa de liga que formó microcapa con él para hacer un núcleo de 27 capas. La muestra se preparó en las condiciones de la Tabla 2. La estructura es la siguiente:

	% de capas de película total	nº de capas
DOWLEX ^{MC} DOW 2247G LLDPE	30	1
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	50	1
20 50% BYNEL 3861/50% BYNEL 3860	2,5	1
5% de EVALCA H171 B de microcapa con 10% de bynel 3861	15	27
50% BYNEL 3861/50% BYNEL 3860	2,5	1
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE 2247G	20	1
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE 2247 G	20	1

25 La estructura tiene la capa de liga H171B y la Bynel , de microcapa conjunta en una relación de 1:2 formando un espesor total del núcleo de 15% de la estructura con un total de 5% de H171B. La caída del dardo medida para esta película de $1,08 \times 10^{-4}$ m es de 259 o 60,9 gm.mil (ASTMD 1709). Esta muestra tiene un desgarre Elmendorf MD de 44,5 gm/mil y un desgarre Emendorf TD de 50,4 gm/mil (ASTM D1922).

30 Se prepara otra estructura microcapa inventiva en el equipo del Ejemplo 5 usando un nivel de microcapa de 10% de H171B. La muestra se prepara usando las condiciones de la Tabla 2.

	% de capas de película total	nº de capas
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	30	1
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	10	1
35 50% BYNEL 3861/50% BYNEL 3860	2,5	1
10% de EVALCA H171 B de microcapa con 10% de bynel 3861	20	27
50% BYNEL 3861/50% BYNEL 3860	2,5	1
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	20	1
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	15	1

40 Esta película de $1,00 \times 10^{-4}$ m tiene una caída del dardo medida de 189 gms, o 48 gm/mil (ASTM D1709). La muestra tiene un desgarre Elmendorf MD de 19,8 gm/mil y un desgarre Emendorf TD de 16,8 gm/mil (ASTM D1922)

Se hace una tercera película en el equipo del Ejemplo 5 con las condiciones de la Tabla 2.

	% de capas de película total	nº de capas
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	30	1
DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	10	1

ES 2 471 461 T3

	Lotryl 29MA03	2,5	1
	5% de EVALCA H171 B de microcapa con 10% de 29MA03	15	27
	Lotryl EMA 29MA03	2,5	1
	DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	20	1
5	DOWLEX ^{MC} 2247G LLDPE	20	1

Esta película de $8,20 \times 10^{-5}$ m tiene una caída del dardo medida de 370 gm, o 114,5 gm/mil (ASTM D1709). La muestra tiene un desgarre Elmendorf MD de 97 gm/mil y un desgarre Elmendorf TD de 259 gm/mil (ASTM D1922).

10 Las dos estructuras microcapa con 5% de H171 divididas en capas delgadas muestran que se puede aumentar la tenacidad mediante la optimización del espesor individual para controlar la cristalización. La de 10% de EVOH, que tendría capas individuales más gruesas, presentaba una tenacidad más baja frente a niveles de 5%.

Tabla 1

Resina	Suministrador	Fluidez en estado fundido (190 C/2,16 kg) ASTM D1238	Densidad (g/cc) ASTM D792 o ISO 1183	% de comonomero
DOWLEX ^{MC} 2247G	Dow Chemical	2,0	0,917	
DOWLEX ^{MC} 2045 11G	Dow Chemical	1,0	0,922	
ELITE ^{MC} 5230	Dow Chemical	4,0	0,916	
Bynel 3861	Dupont	2,0	0,95	Etileno/acetato de vinilo injertado anhídrido
Bynel 3860	Dupont	5,7	0,96	Etileno/acetato de vinilo injertado anhídrido
EVALCA H171B	Kuraray	1,7	1,17	Etileno/alcohol de vinilo (38% en moles de etileno)
Lotryl EMA 29MA03	Arkema	2,0-3,5	-	Etileno/acrilato de metilo (27-31% MA)
Admer nf498A	Mitsui	3,0	0,910 por ASTM D1505	Poliolefina modificada
Elvax 3170	Dupont	2,5	0,94	Etileno/acetato de vinilo (18% de VA)

Tabla 2: Condiciones de extrusión

Extrusora	1	2	3	4	5	6	7
	Piel	Liga	Barrera	Liga	Piel	Piel	Encapsulación
Tamaño. mm	44,4	38,1	44,4	38,1	44,4	44,4	31,8
Zona 1	380	380	380	380	380	380	350
Zona 2	400	400	400	400	400	400	400
Zona 3	420	420	420	420	420	420	420
Zona 4	420	420	420	420	420	420	420
Adaptador de molde	420	420	420	420	420	420	420
Cambiador de cedazo	420	420	420	420	420	420	420
Pestaña	420	420	420	420	420	420	420
Molde	420	420	420	420	420	420	420

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una estructura multicapa anular, que comprende:
 suministrar, por etapas de procedimientos de multiplicación de capas, una corriente de flujo multicapa de materiales resinosos termoplásticos, corriente de flujo multicapa que comprende una porción de microcapa que tiene como mínimo 30 capas y al menos una capa adicional en un primer y un segundo lado de la porción de microcapa, porción de microcapa que tiene una estructura microcapa;
 suministrar la corriente de flujo multicapa a un colector de distribución individual (9, 10, 11) de un molde anular (100, 200);
 dividir la corriente de flujo multicapa en como mínimo dos corrientes de flujo, moviéndose las como mínimo dos corrientes de flujo en direcciones opuestas en torno a una circunferencia del colector de distribución (9, 10, 11) formando una corriente de flujo multicapa anular, solapando un extremo de una de las corrientes de flujo un extremo de otra corriente de flujo en una zona solapada, en el que la estructura multicapa se mantiene en la zona solapada; y eliminar la corriente multicapa anular del molde anular (100, 200) para formar la estructura multicapa anular.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el suministro de la corriente multicapa de materiales resinosos termoplásticos comprende:
 suministrar la porción de microcapa, y
 encapsular la porción de microcapa con al menos una capa de encapsulación formando la corriente de flujo multicapa.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el suministro de la porción de microcapa comprende:
 suministrar una primera corriente de flujo que tiene al menos dos capas;
 dividir la primera corriente de flujo en como mínimo dos subcorrientes, y
 unir las como mínimo dos subcorrientes de manera que la primera subcorriente esté situada encima de la segunda subcorriente formando la porción de microcapa.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el colector de distribución (9, 10, 11) tiene una geometría de estilo de cruceta modificada o una geometría plana.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la corriente de flujo multicapa es suministrada al colector de distribución individual (9, 10, 11) del molde anular (100, 200) a través de un canal de flujo circular tubular (110, 210) que tiene una dirección de flujo en forma de arco, arco que tiene un radio de curvatura mayor que un diámetro del canal de flujo circular tubular (110, 210).
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que además comprende suministrar como mínimo una corriente de flujo adicional a la corriente de flujo multicapa dentro del molde anular (100, 200) usando como mínimo un colector de distribución (9, 10, 11) adicional.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que como mínimo una corriente de flujo adicional es una corriente de flujo multicapa.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que además comprende:
 poner la estructura multicapa anular en forma de un parísón dentro de un molde de moldeo por soplado (7(2)) e inflar la estructura multicapa anular a la forma del molde (8(2)).
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que además comprende:
 estirar la estructura multicapa en estado fundido para orientar la estructura biaxialmente, y
 enfriar la estructura.
10. El procedimiento de la reivindicación 9 que además comprende:
 volver a calentar la estructura enfriada a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero de más alto de fusión de la estructura;
 estirar la estructura uniaxialmente o biaxialmente para orientar la estructura, y
 posteriormente enfriar la estructura.
11. Un artículo multicapa anular que tiene un espesor uniforme y comprende zonas circunferenciales solapadas y no

solapadas; teniendo la zona no solapada una porción de microcapa con como mínimo una capa adicional en un primer y un segundo lado de la porción de microcapa, porción microcapa que tiene al menos 30 capas, teniendo la porción microcapa una estructura de microcapa; en el que la estructura microcapa de la zona no solapada se multiplica por dos en la zona solapada, y en el que se mantiene la estructura microcapa en la zona solapada.

- 5 12. Un aparato que comprende:
- un bloque de alimentación (4(2) 6 (1)), con un multiplicador de capas (7(1), 5(2)) capaz de suministrar una corriente de flujo multicapa que comprende una porción microcapa que tiene como mínimo 30 capas y al menos una capa adicional en un primer y un segundo lado de la porción microcapa a un colector de distribución individual (9, 10, 11) de un molde anular (100, 200) para dividir la corriente de flujo multicapa en como mínimo dos corrientes de flujo;
- 10 un canal de flujo circular tubular (110, 210) que tiene una dirección de flujo en forma de arco, arco que tiene un radio de curvatura que es mayor que un diámetro del canal de flujo circular tubular, canal de flujo circular tubular que cambia una dirección de la corriente de flujo multicapa mientras que se mantiene una estructura microcapa de la porción de microcapa; y
- 15 el molde anular (100, 200) que tiene el colector de distribución (9, 10, 11) que extruye una corriente de flujo multicapa, teniendo el colector de distribución (9, 10, 11) una zona de solapamiento, zona de solapamiento que mantiene la estructura multicapa.
13. El aparato de la reivindicación 12, en el que el colector de distribución (9, 10, 11) tiene una geometría de estilo cruceta modificada o una geometría plana.
- 20 14. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 12-13 que además comprende un molde de encapsulación (8(1), 6(2)) entre el bloque de alimentación (4(2), 6(1)) y el colector (9, 10, 11) que encapsula la corriente multicapa antes de entrar en el colector de distribución.
- 25 15. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 12-14, en el que el canal de flujo circular tubular (110, 210) está situado entre el molde de encapsulación (8(1), 6(2)) y el colector de distribución (9, 10, 11) y en el que el canal de flujo circular tubular está orientado en un ángulo de aproximadamente 90 grados respecto a un extremo de salida de corriente de flujo del canal de flujo circular tubular. .

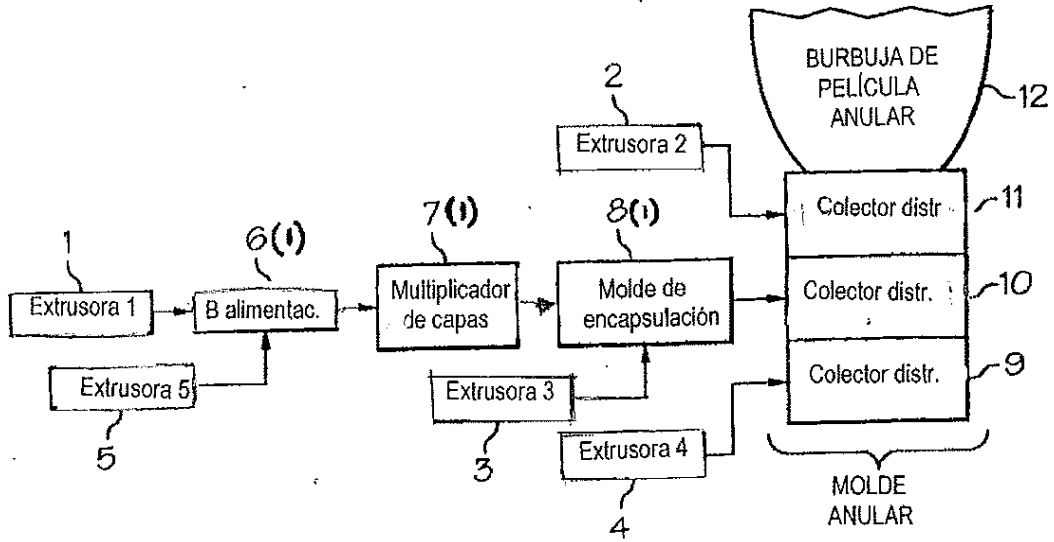


FIG. 1

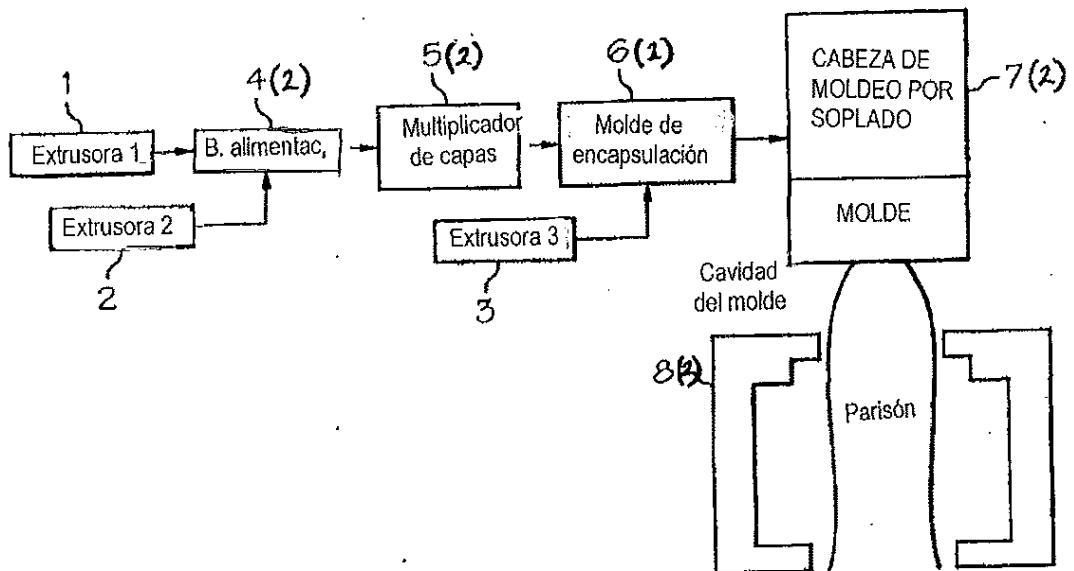


FIG. 2

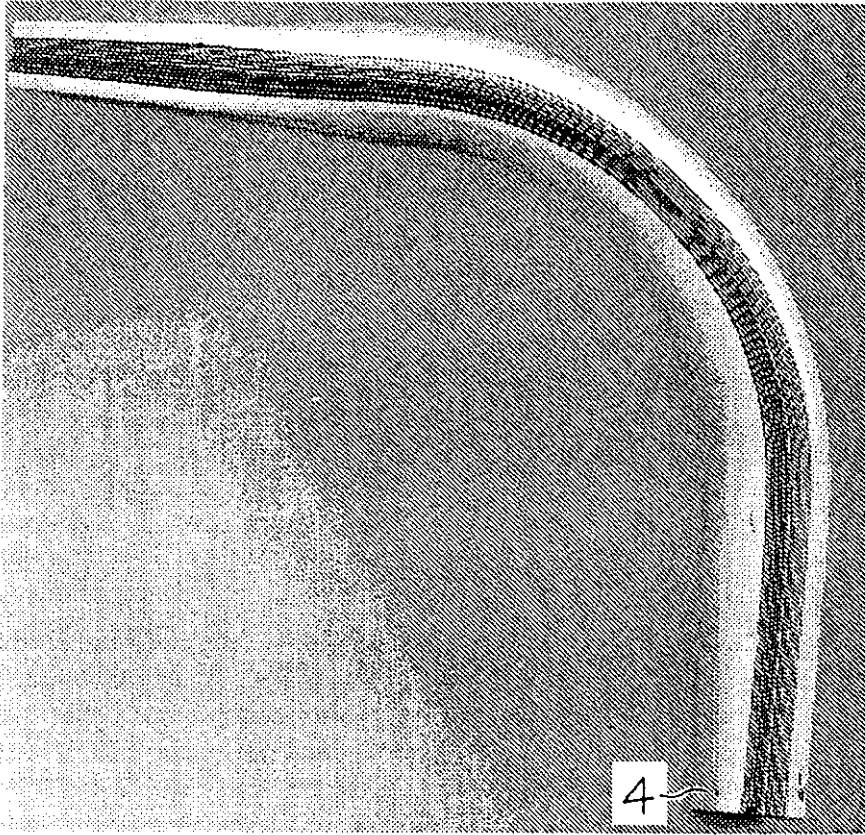


FIG. 3

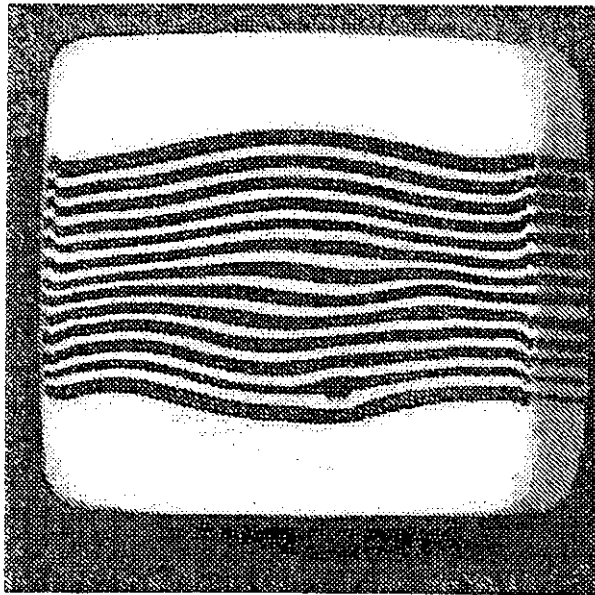


FIG. 4

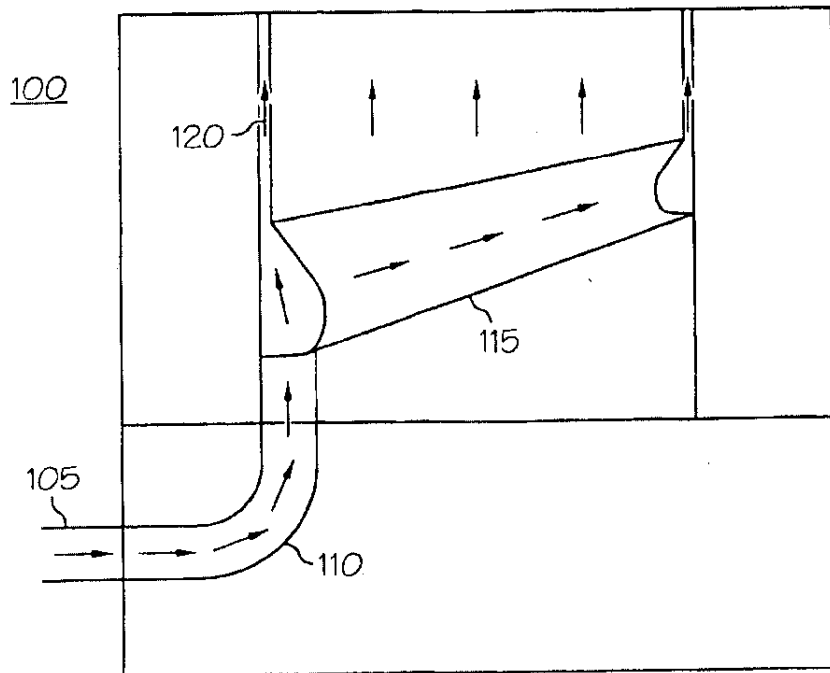


FIG. 5

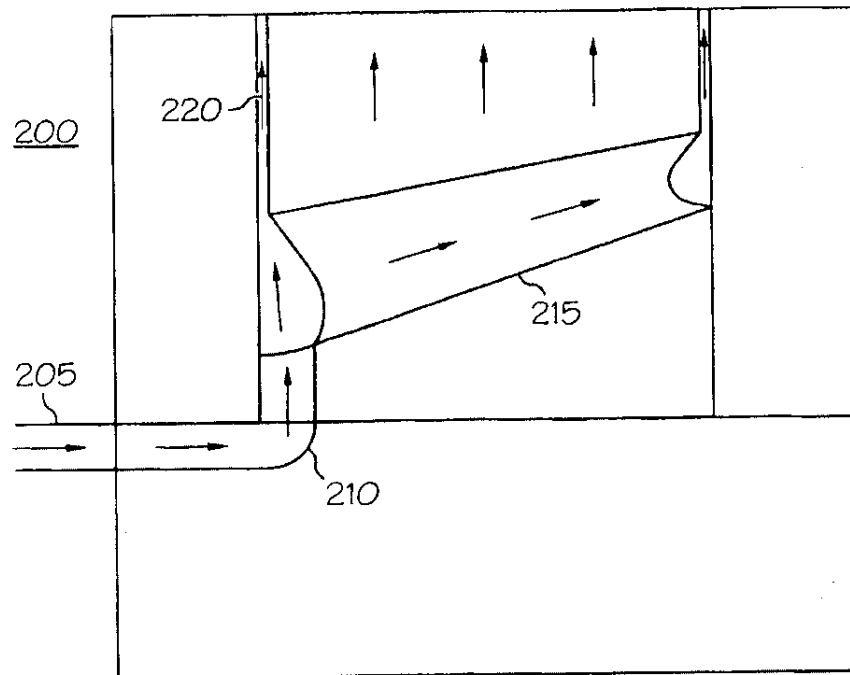


FIG. 6

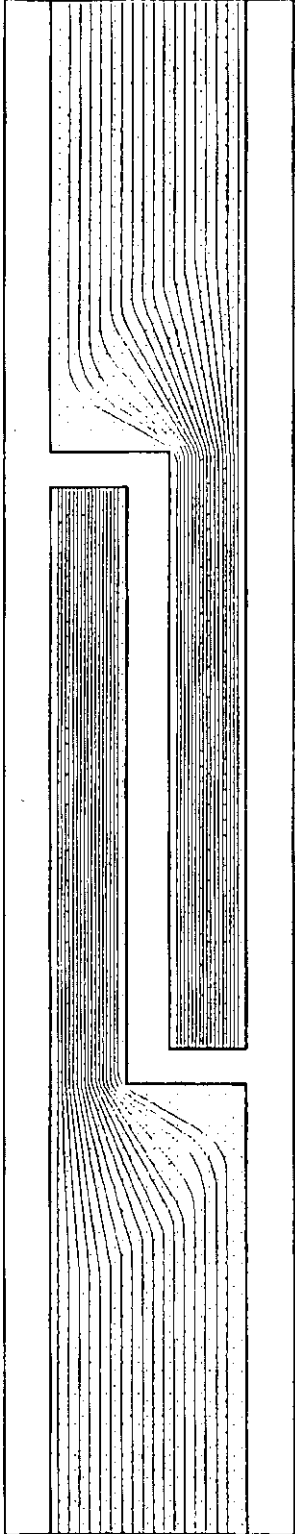


FIG. 7A

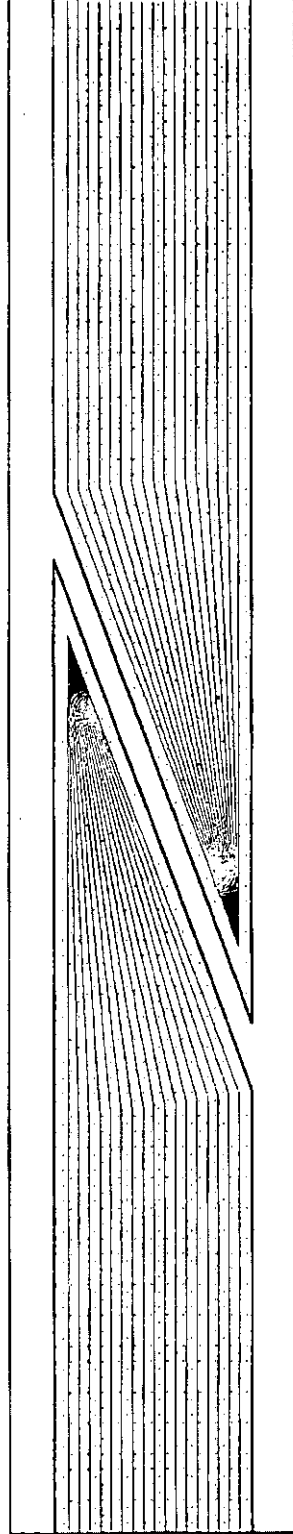


FIG. 7B

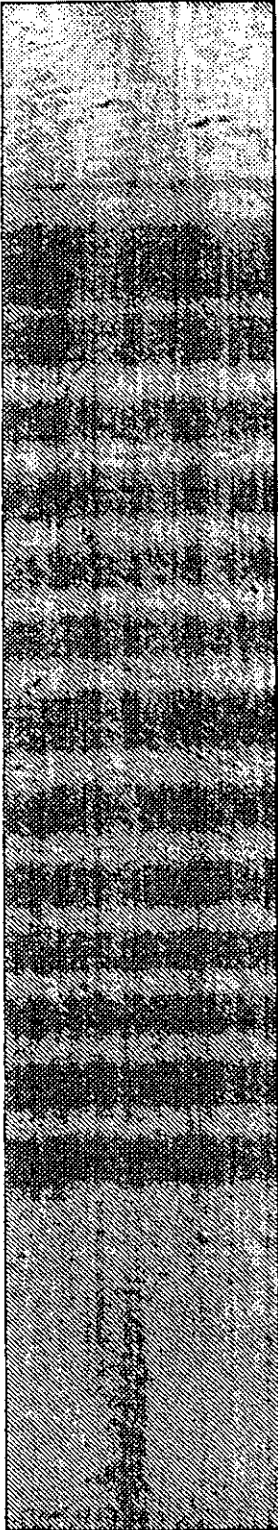


FIG. 8A

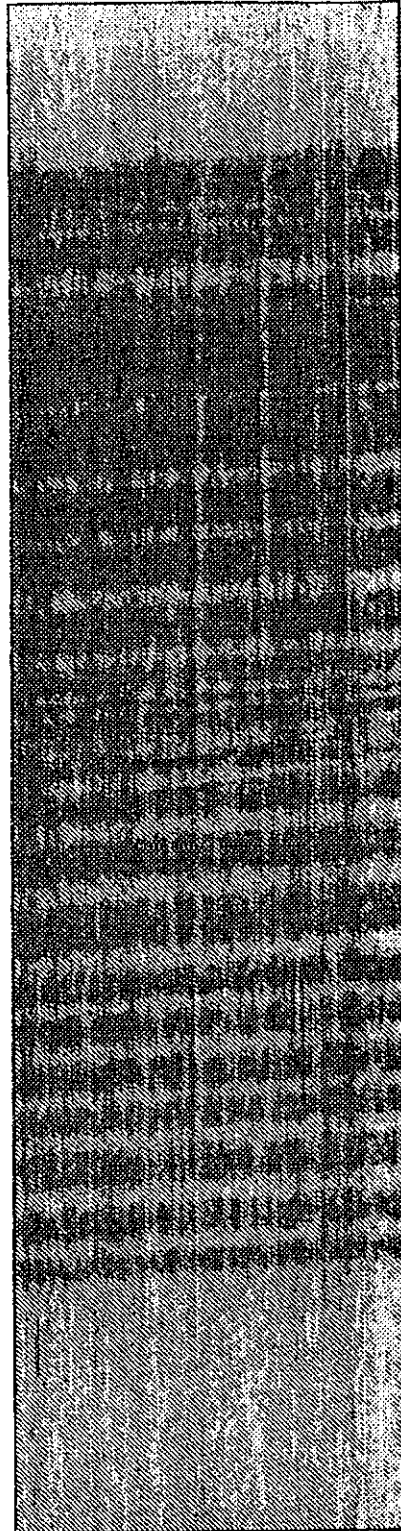


FIG. 8B

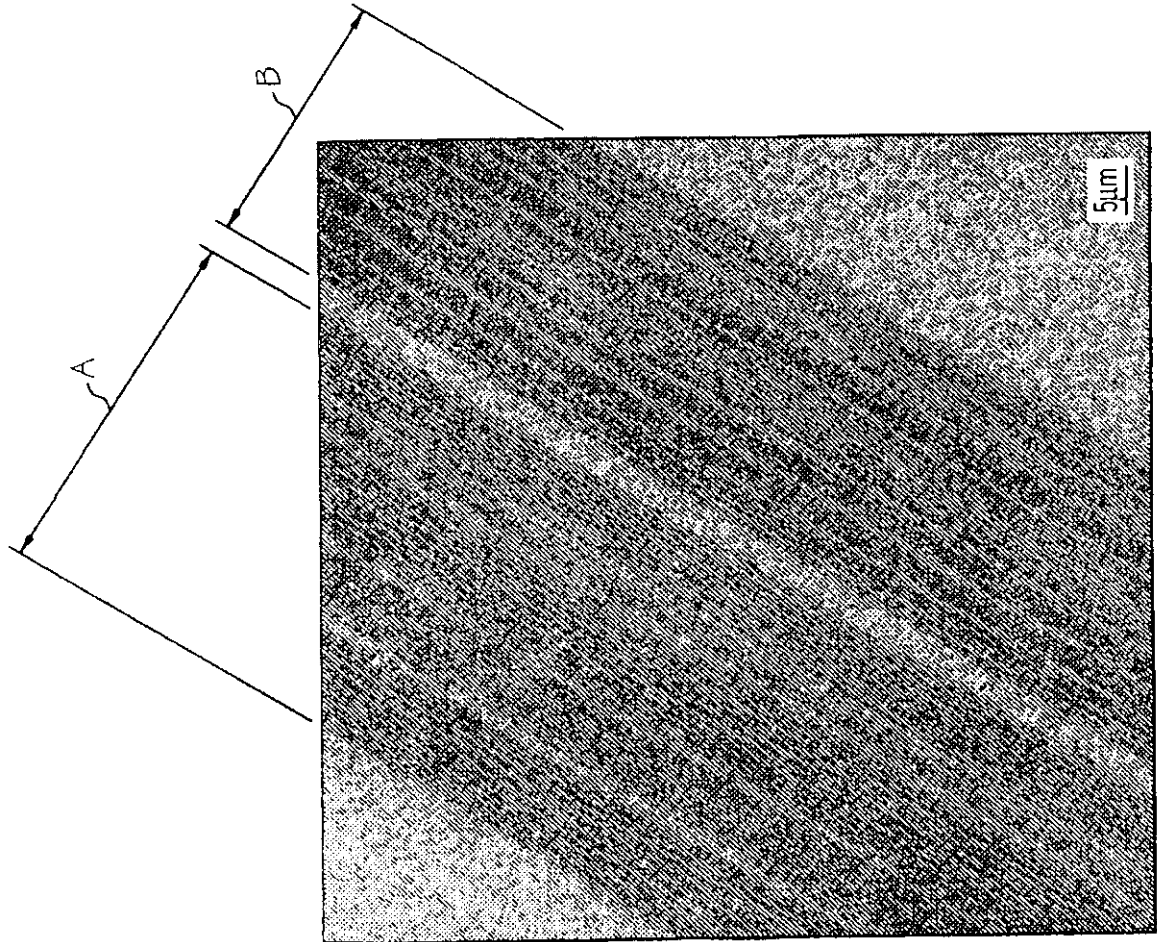


FIG. 9